



**HAL**  
open science

# Fluorescence Laser Intracavité et Spectrométrie de Fourier : Développements expérimentaux et application au radical NiH.

Raphaël Vallon

► **To cite this version:**

Raphaël Vallon. Fluorescence Laser Intracavité et Spectrométrie de Fourier : Développements expérimentaux et application au radical NiH.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00189571

**HAL Id: tel-00189571**

**<https://theses.hal.science/tel-00189571>**

Submitted on 21 Nov 2007

**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.

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention

du DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 10 Juillet 2007

par

M. Raphaël VALLON

**Fluorescence Laser Intracavité et Spectrométrie de  
Fourier : Développements expérimentaux et  
application au radical NiH**

Directeur de thèse : M. Patrick Crozet

JURY :

M. Christian BORDAS, Président

Melle Nathalie PICQUÉ

M. Bernard PINCHEMEL

M. Alain CAMPARGUE

M. Jérôme MORVILLE

M. Patrick CROZET

thèse réalisée au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

## **Président de l'Université**

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

## **Secrétaire Général**

**M. le Professeur L. COLLET**

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

## ***SECTEUR SANTE***

### ***Composantes***

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## ***SECTEUR SCIENCES***

### ***Composantes***

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

# Table des matières

Table des figures . . . . .	v
Introduction . . . . .	1
Bibliographie . . . . .	9
1. Expérience ICLIF . . . . .	13
1.1 Expérience ICLIF en cavité active . . . . .	14
1.1.1 Principe . . . . .	14
1.1.2 Dispositif expérimental . . . . .	15
1.1.3 Résultats en cavité active . . . . .	16
1.1.4 Limitations en cavité active . . . . .	18
1.2 ICLIF en cavité externe . . . . .	20
1.2.1 PE en cavité externe . . . . .	20
1.2.2 Réflexion et transmission d'une cavité externe . . . . .	21
1.3 Couplage d'une cavité externe avec un laser . . . . .	23
1.3.1 Couplage temporel . . . . .	23
1.3.2 Couplage spatial . . . . .	28
1.3.2.1 Astigmatisme d'une cavité en anneau . . . . .	29
1.3.2.2 Stabilité d'une cavité en anneau . . . . .	29
1.3.2.3 Pourquoi une cavité en anneau ? . . . . .	32
1.3.2.4 Optique d'adaptation du mode transverse . . . . .	32
1.4 Dispositif expérimental . . . . .	34
1.4.1 Laser à colorant . . . . .	35
1.4.2 Cavité externe . . . . .	37
1.4.3 Spectromètre à Transformée de Fourier . . . . .	39
1.5 Asservissement de la cavité externe . . . . .	40
1.5.1 Asservissement par détection synchrone . . . . .	40
1.5.1.1 Principe de fonctionnement . . . . .	40
1.5.1.2 Application à l'asservissement en fréquence d'une cavité . . . . .	42
1.5.2 Asservissement Pound-Drever-Hall . . . . .	45

1.5.2.1	Principe général . . . . .	45
1.5.2.2	Particularité lors d'une modulation à haute fréquence . . . . .	46
1.5.3	Asservissement "Tilt Locking" . . . . .	48
1.5.4	Asservissement par la méthode de Hänsch & Couillaud . . . . .	49
1.5.4.1	Principe de fonctionnement . . . . .	49
1.5.4.2	Forme du signal d'erreur . . . . .	51
1.5.5	Choix de la méthode d'asservissement . . . . .	54
1.6	Résultats expérimentaux . . . . .	55
1.6.1	Dispositif PID . . . . .	57
1.6.2	Validation de la cavité externe . . . . .	58
1.6.2.1	Circuit PID de test . . . . .	58
1.6.2.2	Performance du système PID de test avec le laser à colorant . . . . .	62
1.6.2.3	Performances du système PID de test . . . . .	64
1.6.2.4	Utilisation d'un circuit PID commercial avec un laser HeNe . . . . .	66
1.6.2.5	Résonance de cale piézoélectrique et supports . . . . .	69
1.6.2.6	Test avec une cellule d'iode et un laser HeNe . . . . .	70
1.6.3	Performances du dispositif expérimental/SRS avec le laser à colorant . . . . .	71
1.6.3.1	Estimation du coefficient de surtension PE . . . . .	75
1.6.3.2	Performances avec une cellule d'iode . . . . .	79
1.6.3.3	Performances avec la source à cathode creuse . . . . .	82
1.6.4	Utilisation pour la spectroscopie d'excitation . . . . .	84
1.7	Conclusion . . . . .	86
	Bibliographie . . . . .	89
2.	Source à pulvérisation cathodique . . . . .	91
2.1	Motivations . . . . .	91
2.2	Principe des décharges luminescentes . . . . .	93
2.2.1	Décharge en cathode creuse . . . . .	94
2.2.2	Effet de l'hydrogène dans une décharge luminescente . . . . .	96
2.3	Source à pulvérisation cathodique type "MIT" . . . . .	101
2.3.1	Fonctionnement du dispositif . . . . .	102
2.3.2	Améliorations du dispositif . . . . .	105
2.4	Source à pulvérisation cathodique "LASIM" . . . . .	106
2.4.1	Paramètres de fonctionnement de la source moléculaire . . . . .	110
2.4.2	Spectre de la décharge . . . . .	114
2.5	Résultats obtenus avec la source à cathode creuse . . . . .	117

## TABLE DES MATIÈRES

---

2.5.1	Préliminaire . . . . .	117
2.5.2	Spectroscopie d'excitation . . . . .	118
2.5.3	Spectroscopie de fluorescence dispersée . . . . .	120
2.6	Conclusion . . . . .	123
	Bibliographie . . . . .	125
	Conclusion et Perspectives . . . . .	129
	Abréviations . . . . .	131
	Bibliographie . . . . .	133
ANNEXES		
A.	Cavités optiques . . . . .	140
A.1	Couplage temporel avec une raie laser "large" . . . . .	140
A.2	Couplage de mode transverse . . . . .	142
A.3	Coefficient de transmission des miroirs de cavité . . . . .	144
A.4	Calcul du signal d'erreur de la méthode Hänsch & Couillaud . . . . .	144
A.5	Schéma électronique auxiliaire . . . . .	146
A.6	Documentation PID SRS . . . . .	149
B.	Etude vibro-acoustique du dispositif expérimental . . . . .	151
C.	Source à cathode creuse . . . . .	154

# Table des figures

1	Exemple d'enregistrement d'un spectre ICLAS à l'aide d'un spectromètre TF résolu en temps [Picqué 02]. . . . .	5
1.1	Principes de la spectroscopie LIF . . . . .	13
1.2	Laser à colorant Spectra-Physics 380 modifié. . . . .	16
1.3	Comparaison des spectres TF de fluorescence de la molécule $K_2$ , intracavité en haut, extracavité en bas. . . . .	17
1.4	Spectre TF de fluorescence induite intracavité de $K_2$ , résolution : $0.05 \text{ cm}^{-1}$ , $\sigma_{laser} = 13340.27 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	18
1.5	Schéma de principe d'une cavité à deux miroirs. . . . .	21
1.6	Enregistrement des signaux lors du balayage en longueur d'une cavité externe couplée à un laser mono-mode. La trace du haut représente la rampe de balayage, la trace du bas est l'intensité transmise par un des miroirs de la cavité, la trace du centre est l'intensité réfléchiée par le coupleur d'entrée. . . . .	23
1.7	Représentation du facteur de surtension d'une cavité externe (FRS=250 MHz) couplée à un laser de bande passante 1 MHz pour différentes valeurs des pertes L et des transmissions du coupleurs d'entrée T. . . . .	25
1.8	Facteur de surtension pour une cavité externe (FSR=250MHz) couplée à un laser de bande passante de 1MHz, tracés pour des pertes L allant de 0.5% à 8%. . . . .	26
1.9	Facteur de surtension pour une cavité externe (FSR=250MHz, L=1%) pour différentes largeur de raie du laser injectée. . . . .	27
1.10	Schéma de propagation d'un faisceau gaussien entre deux miroirs sphériques. . . . .	28
1.11	Cavité optique en anneau symétrique présentant deux waist. . . . .	30
1.12	Courbes de stabilité pour le plan sagittal et tangentiel d'une cavité symétrique en anneau. . . . .	31
1.13	Principe de propagation d'un faisceau gaussien en présence d'une lentille. . . . .	33
1.14	Position et taille des waist au cours du couplage de mode entre le laser et la cavité externe. . . . .	34

TABLE DES FIGURES

---

1.15	Schéma de la cavité externe . . . . .	37
1.16	Mesures vibro-acoustique à l'aide d'un oscillateur à quartz à l'intérieur de la boîte contenant la cavité externe. Mesures effectuées avec tous les instruments en fonctionnement. . . . .	38
1.17	Signaux $V_{in}$ , $V_{osc}$ , $V_{in} \times V_{osc}$ dans un dispositif à détection synchrone. . . . .	42
1.18	Modulation autour du maximum de la fonction d'Airy de la cavité (en haut) correspond à la dérivée de cette fonction (en bas). . . . .	43
1.19	Exemple de spectre d'iode moléculaire intra-cavité avec un asservissement par détection synchrone. . . . .	45
1.20	Allure du signal d'erreur de la méthode Pound-Drever-Hall. . . . .	47
1.21	Amplitudes des champs TEM00 et TEM01 (a) et projection des intensités correspondantes sur le cadran d'une photodiode (b) [Shaddock 99] . . . . .	48
1.22	Principe de la création d'un signal d'erreur par la méthode de Hänsch & Couillaud. 50	
1.23	Fonction d'Airy de la cavité externe (en haut), signal d'erreur obtenu par modulation (milieu), signal d'erreur obtenu par la méthode de Hänsch & Couillaud	53
1.24	Schéma complet du dispositif expérimental. . . . .	56
1.25	Réponse d'un régulateur PID à un signal carré. Le point de consigne étant le niveau haut de ce signal. . . . .	57
1.26	Schéma du circuit électronique d'asservissement . . . . .	59
1.27	Signal de fuite d'un des miroirs de la cavité externe "vide" (avec une lame à l'angle de Brewster) couplée à un laser HeNe de 12 mW. . . . .	60
1.28	Spectres de fluorescence intracavité dispersée sur TF, résultant de l'excitation de la molécule d'iode par chacun des modes d'un laser HeNe. . . . .	62
1.29	Signal de fuite d'un des miroirs de la cavité asservie sur le laser à colorant SP380. 63	
1.30	Intensité mesurée par une fuite d'un des miroirs de cavité lorsque cette dernière est asservie sur le laser à colorant. . . . .	64
1.31	Comparaison entre deux spectres TF de la même transition : durant l'enregistrement du spectre du bas, un saut de la fréquence du laser a eu lieu lorsque le miroir mobile de l'interféromètre était au contact optique. . . . .	66
1.32	Signal de fuite de la cavité asservie sur un laser HeNe multimode avec le système PID SRS (en haut). Signal d'erreur correspondant (en bas). . . . .	67
1.33	Signal de fuite de la cavité avec un laser HeNe . . . . .	68

1.34	Couplage cavité externe-HeNe en présence des autres appareils du laboratoire en fonctionnement . . . . .	69
1.35	Signal de fuite de l'intensité intracavité asservie sur un laser HeNe en présence d'une cellule d'iode. . . . .	71
1.36	Capture d'écran, en haut le signal de rampe de balayage de la longueur de la cavité, en bas le signal d'intensité transmise par la cavité externe et au centre le signal d'erreur correspondant. . . . .	72
1.37	Signal de fuite de la cavité couplée au laser à colorant . . . . .	73
1.38	Spectre en fréquence du bruit d'asservissement d'un laser à colorant avec le système commercial (A) et avec un système Pound-Drever-Hall (B) [Kallenbach 89].	75
1.39	Evolution temporelle du facteur de surtension lors d'un désaccord de fréquences de résonance entre la cavité externe et le laser à colorant. . . . .	79
1.41	Comparaison de spectres TF intra et extra-cavité sur la molécule d'iode ( $^{127}I^{129}I$ ) excitée par $\sigma_{laser} = 16394.97 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre extra-cavité est multiplié par le facteur de surtension (ici PE=22). . . . .	80
1.40	Comparaison des spectres TF intra et extra-cavité sur la molécule d'iode ( $^{127}I^{129}I$ ). $\sigma_{laser} = 16394.96 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	81
1.42	Comparaison des spectres de fluorescence intra et extracavité de la molécule NiH, enregistrés avec un monochromateur. Le facteur de surtension est 30. . . . .	83
1.43	Comparaison des spectres de NiH enregistrés intra et extra-cavité dans les mêmes conditions de détection. Le facteur de surtension est de 21. . . . .	84
1.44	Spectre d'excitation réalisé intracavité (transition $F^2\Phi_{\frac{7}{2}} - X^2\Delta_{\frac{5}{2}}(0,0) R_e(10.5)$ de $NiH$ à $17074.04 \text{ cm}^{-1}$ ) [Hill 90]. . . . .	86
1.45	Spectres d'excitation intracavité de la transition $F^2\Phi_{\frac{7}{2}} - X^2\Delta_{\frac{5}{2}}(0,0) R_e(10.5)$ de $NiH$ à de $17074.062 \text{ cm}^{-1}$ à $17074.134 \text{ cm}^{-1}$ (à droite) et de $17074.100 \text{ cm}^{-1}$ à $17074.168 \text{ cm}^{-1}$ (à gauche). . . . .	86
2.1	Différents régimes de décharge en fonction du courant et de la tension. . . . .	93
2.2	Répartition du champ électrique à l'intérieur d'une décharge. . . . .	95
2.3	Niveaux d'énergie intervenant dans l'émission d'un continuum dû à l'hydrogène dans l'argon et niveaux d'énergie de l'argon [Hodoroaba 00b]. . . . .	97
2.4	Distribution énergétique des ions $Ar^+$ (a) et $ArH^+$ (b) pour différentes concentrations d'hydrogène. [Budtz-Jørgensen 99] . . . . .	99

TABLE DES FIGURES

---

2.5	Mesures du coefficient de pulvérisation cathodique en fonction de la concentration de dihydrogène dans le gaz porteur (ligne continue et axe de droite) [Budtz-Jørgensen 99]. . . . .	100
2.6	Dispositif expérimental à cathode creuse inspiré des travaux de J.A. Gray et E.J. Friedman-Hill. . . . .	102
2.7	Spectres de fluorescence extra-cavité de $^{58}NiH$ excité par $\sigma_{laser} = 17462 \text{ cm}^{-1}$ . L'échelle en ordonnée est normée par rapport à l'intensité de la raie à $13747 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	104
2.8	Comparaison d'une décharge avec une anode en pointe (gauche) et une anode annulaire (droite). . . . .	105
2.9	Vue en coupe du dispositif à cathode creuse de seconde génération (connexions électriques fig 2.11) . . . . .	107
2.10	Système de refroidissement de la cathode vu en coupe. . . . .	109
2.11	Seconde génération de source à cathode creuse. . . . .	111
2.12	Photo vue de dessous de la décharge et du système de refroidissement. La lueur verte (en haut à droite) correspond à une instabilité du gaz ionisé sur le haut du système de refroidissement. . . . .	112
2.13	Mesure du signal de fluorescence et de $NiH$ à pression et débit constant en fonction de la concentration de dihydrogène dans le gaz porteur. . . . .	113
2.14	Comparaison des spectres TF de fluorescence obtenus avec le même dispositif de détection avec la source de première génération à une température de $180^{\circ}C$ (en haut) et avec la source de deuxième génération à une température de $32^{\circ}C$ (en bas). L'échelle en ordonnée est identique sur les deux spectres. . . . .	114
2.15	Spectre de décharge luminescente de 200 nm à 550 nm. Les raies repérées par des flèches proviennent des atomes Ar I et H I. Les raies non-marquées sont issues de l'atome Ni I. . . . .	115
2.16	Spectre de la décharge luminescente de 500 nm à 1100 nm. La raie repérée par une flèche provient de l'atome d'hydrogène. Les raies non-marquées sont issues de l'atome Ar I. . . . .	116
2.17	Spectre de fluorescence de $^{58}NiH$ , basse résolution obtenu grâce au dispositif à cathode creuse. Fréquence du laser d'excitation : $17462.93 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	117
2.18	Dispositif expérimental permettant l'enregistrement de spectres d'excitation . . . . .	119
2.19	Spectre d'excitation de $NiH$ (système $B-X$ , bande 1-0) vers 575 nm. On observe les différents isotopologues de la molécule avec l'abondance naturel du nickel ( $^{58}Ni$ (68%), $^{60}Ni$ (26%), $^{61}Ni$ (1%), $^{62}Ni$ (3%) et $^{64}Ni$ (1%). . . . .	120
2.20	Dispositif expérimental LIF-FTS. . . . .	121

2.21	Somme des spectres de la transition $B \ ^2\Delta_{5/2} \leftarrow X_1 \ ^2\Delta_{5/2} [1 - 0]$ de $^{58}\text{NiH}$ dans le proche infra-rouge et à proximité de la raie laser excitatrice. Excitation de la raie Q(2.5) à $17462.937 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	122
2.22	Synthèse des niveaux moléculaires observés de NiH . . . . .	124
A.1	Cavité optique en anneau à 4 miroirs. Les champs électriques incident, réfléchi et intra-cavité sont respectivement $E_i, E_r, E_c$ . Les intensités sont données par le produit du champ par son conjugué. . . . .	140
A.2	Exemple de calcul du facteur de surtension d'une cavité de bande passante 1 MHz en fonction des pertes L et de la transmission du coupleur d'entrée T. . .	143
A.3	Mesures du coefficient de transmission des miroirs M2 et M4 de cavité dans la région 590nm - 620nm. . . . .	144
A.4	Schéma du circuit électronique de mise en forme du signal d'asservissement. . .	147
B.1	Schéma de principe d'un accéléromètre à quartz. . . . .	151
B.2	Enregistrement du bruit de fond, tous les appareils étant hors tension . . . . .	152
B.3	Enregistrement des vibrations mécaniques émises par l'alimentation du laser argon. Les composantes les plus fortes sont le 300Hz et ses harmoniques. . . . .	153
C.1	Plan de la cathode de première génération . . . . .	155
C.2	Plan de la cathode de seconde génération . . . . .	156
C.3	Coupe de la partie centrale du dispositif. . . . .	157
C.4	Coupe du système de refroidissement. . . . .	158
C.5	Dispositif cache-lumière de la décharge. . . . .	159



# Introduction

La fluorescence induite intracavité laser (ICLIF) d'une transition moléculaire a été analysée pour la première fois au MIT par l'équipe du professeur R.W. Field au M.I.T. . Elle avait pour but de rendre détectables des transitions électroniques de  $NiH$ . Plus généralement, cette technique consiste à rendre accessible les systèmes moléculaires indétectables par spectroscopie de fluorescence conventionnelle (LIF) ou par absorption (ICLAS, CRDS) pour des raisons de symétrie ou de moments de transitions trop faibles. Le couplage de la spectrométrie de Fourier (FTS) avec la fluorescence induite intracavité est une technique prometteuse pour l'étude de la géométrie et des liaisons moléculaires d'espèces indétectables par ailleurs. Nous montrerons que ce couplage permet de gagner en sensibilité deux ordres de grandeurs par rapport aux techniques LIF conventionnelles, tout en conservant les avantages de précision et de résolution de la FTS. L'analyse par spectrométrie de Fourier de fluorescence induite par laser de molécules en phase gazeuse est une technique bien maîtrisée [Bacis 90] et idéale pour sonder les niveaux quantiques de basse énergie. Les sources laser utilisées doivent être à la fois intenses et résolvantes, il s'agit de lasers continus accordables monofréquences, dont le milieu actif est soit un colorant soit un solide. La méthode ICLIF consiste à placer l'échantillon dans la cavité d'un laser ou à injecter le faisceau dans une cavité externe passive asservie en fréquence sur le mode du laser. Dans les deux configurations, le régime continu permet d'analyser la fluorescence par TF "au vol".

Les espèces étudiables par cette technique couplée (FTS-ICLIF) sont a priori en nombre infini. La seule condition est de présenter une absorbance suffisamment faible (typiquement  $< 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Les choix du groupe de spectroscopie moléculaire au L.A.S.I.M., dans lequel j'ai effectué les travaux présentés dans ce mémoire, se sont portés vers les composés métalliques ayant un intérêt astrophysique (hydrures de métaux lourds :  $NiH$ ,  $FeH$ , ...) ou relevant de la problématique "atomes froids" (dimères d'alcalins,...). Cette thèse présente le développement de la technique FTS-ICLIF en cavité externe, plus spécifiquement adaptée au domaine du visible. Dans ce cadre, j'ai développé en parallèle, une source versatile à hydrures métalliques

servant de test pour le couplage FTS-ICLIF en cavité externe. Le choix de la molécule s'est naturellement porté sur  $NiH$ , suite aux travaux de Field. Son groupe a établi [Hill 90] que le radical  $NiH$  est une espèce faiblement absorbante dans le visible ( $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ) et qui peut être produite à des densités raisonnables ( $10^8 \text{ molécules. cm}^{-3}$ ) de façon stable pendant plusieurs heures. Il présente enfin un domaine d'absorption compatible avec les colorants d'emploi aisé tels que les Rhodamines 6G et 110.

Le spectre de  $NiH$  fut observé pour la première fois lors d'une expérience menée par A.G. Gaydon dans les années trente [Gaydon 35]. Alors qu'il enregistrait la lumière provenant d'une flamme contenant du  $Ni(CO)_4$  sur un spectromètre à réseau, il remarqua deux séries de raies provenant de deux transitions électroniques différentes. Il attribua ces bandes à l'hydrure de nickel et les désigna  $B \ ^2\Delta_{\frac{5}{2}} - X \ ^2\Delta_{\frac{5}{2}}$ . En 1971, Lambert et Mallia observaient ces même bandes pour le  $^{58}NiH$  et le  $^{60}NiH$  dans les taches solaires. L'analyse de ces spectres a révélé une abondance isotopique identique entre le nickel solaire et le nickel terrestre [Lambert 71]. Ce rapport isotopique est utilisé aujourd'hui pour déterminer le rapport protons/neutrons dans les étoiles, notamment à l'intérieur des supernovae où sont produit les atomes de nickel .

L'étude expérimentale de  $NiH$  est difficile car il s'agit d'un composé réfractaire. La température de fusion du nickel est de 1728 K. Les sources à haute température telles que les caloducs ou les fours de King produisent des molécules dont la température est aux environs de leur température de fonctionnement. Les raies sont élargies par effet Doppler et les états de basse énergie se peuplent thermiquement. Les spectres deviennent alors très denses et difficilement exploitables. En 1982, Trkula *et al.* ont mis au point une source "basse température" [Trkula 82]. Les hydrures y étaient produits par pulvérisation cathodique dans un mélange gazeux d'argon et d'hydrogène. La température des molécules était bien inférieure à 1000 K. De plus, la zone de production de la molécule se trouvait à quelques centimètres de la zone d'étude. La faible pression ( $\simeq 1 \text{ Torr}$ ) de cette dernière permit une étude de l'effet Stark [Gray 85] puis de l'effet Zeeman à une résolution sub-Doppler [Gray 86] des transitions  $A - X$  et  $B - X$ . En 1987, le groupe de R.W. Field met au point une cellule multipassage [Li 87]. Cette dernière est associée à la polarisation rotatoire magnétique (MRS) [McCarthy 92] puis à la modulation de fréquences (FM) [McCarthy 94] pour simplifier les spectres. L'effet Zeeman est alors utilisé comme outil d'attribution d'une symétrie électronique et de détermination des paramètres moléculaires [Nelis 91]. Déjà utilisé avec des

expériences de double résonance optique-optique (OODR) [Li 89], il a permis de montrer le caractère mélangé des états électroniques de  $NiH$ . En effet, cette molécule est issue d'une configuration en  $3d^9 - 4s^1$ , le composé le plus simple pour les calculs *ab initio* et les modèles semi-empiriques [Marian 89] [Marian 90]. La connaissance de la structure électronique peut permettre de mieux comprendre les mécanismes de la catalyse dont l'hydrure de nickel en phase condensée est un produit intermédiaire. Les interactions spin-orbite et rotationnelle contribuent fortement à l'influence des niveaux les uns sur les autres. À tel point, que le modèle de Hund ne permet pas une interprétation physique correcte. Dans ce modèle, l'interaction spin-orbite par exemple, est traitée comme une perturbation. C'est pourquoi Gray *et al.* proposent un modèle de supermultiplet qui prend en compte directement de telles interactions [Gray 90] [Gray 91]. Le nombre de paramètres libres dans les ajustements numériques est alors réduit et la prédiction quantitative du caractère atomique de certaines propriétés moléculaires devient possible. Les données enregistrées sur les états électroniques excités de  $NiH$  et  $NiD$ , montrent que ce modèle pourrait aussi s'appliquer à ces états [Kadavathu 91].

Dans le même temps, des expériences de fluorescence dispersée étaient aussi menées [Hill 90]. Mais le caractère mélangé des états ne favorise pas ce type d'expérience. Comme les états ne sont pas de symétrie pure, les désexcitations peuvent emprunter un grand nombre de voies. Cela se traduit par un nombre de photons par voie de désexcitation très faible et souvent en dessous du seuil de détection des instruments. Pour obtenir un nombre plus important de ces photons, il faut augmenter le nombre de photons incidents. Ainsi, les expériences de fluorescence dispersée menée par E.J. Hill *et al.* se sont déroulées intracavité. Le gain apporté par cette méthode a permis par exemple d'observer la saturation due à la structure hyperfine de l'isotope rare  $^{61}NiH$ . Néanmoins, la précision des mesures n'était que de  $2\text{ cm}^{-1}$  à cause des limitations imposées par le spectromètre à réseau.

Les données enregistrées par Gray *et al.* portent sur les états  $X\ ^2\Delta$  ( $v = 0, 1$ ),  $A\ ^2\Sigma^+$  ( $v = 0, 1$ ) et  $B\ ^2\Pi$  ( $v = 0, 1$ ). Les seules listes de raies publiées sur la transition  $B\ ^2\Delta_{\frac{5}{2}} - X\ ^2\Delta_{\frac{5}{2}}$  de  $NiH$  sont celles qui remontent aux années trente et celles enregistrées par O'Brien *et al.* par la méthode ICLAS (Intra-Cavity Laser Absorption Spectroscopy) en 2005 [O'Brien 05]. Cette méthode permet d'enregistrer quantitativement des absorptions très faibles de l'ordre de  $10^{-11}\text{ cm}^{-1}$ . Elle consiste à placer l'échantillon à l'intérieur de la cavité d'un laser. Lors de la construction du mode laser, pour une absorption faible, le gain du milieu laser compensera les pertes induites par l'absorption de l'échantillon. La cellule

contenant ce dernier se comportera alors comme une cellule multipassage dont la longueur effective  $L_{eff}$  peut atteindre plusieurs dizaines de kilomètres. Pour fonctionner correctement, la courbe représentant le gain du milieu laser doit être plus large que l'absorption. Les expériences les plus sensibles utilisent principalement des lasers multimodes. Dans le cas où le spectromètre est suffisamment résolvant, la limite de résolution spectrale est donnée par l'intervalle spectral libre (FSR) de la cavité. Le spectre d'absorption a la forme d'un spectre bâton dont l'enveloppe représente la courbe de gain du milieu laser moins les raies d'absorption de l'échantillon. Pour augmenter la résolution, nous pouvons placer un étalon de Fabry-Pérot à l'intérieur de la cavité. La finesse de l'étalon permet de sélectionner un seul mode de cavité par intervalle spectral de l'étalon. En balayant la longueur de l'étalon conjointement avec la longueur de la cavité de laser, nous pouvons décrire l'ensemble de la courbe de gain du milieu de façon continue et non plus de manière discrète. La résolution est alors limitée par la résolution du spectromètre. Nous pouvons distinguer 4 intervalles de temps pour décrire la construction de l'onde laser à l'intérieur d'une cavité multimode [Baev 99]. Durant les deux premiers, a lieu le phénomène d'inversion de population, puis de création de l'effet laser. Le nombre de photons à l'intérieur de la cavité augmente alors exponentiellement jusqu'au moment  $t_M$  où la population des niveaux excités arrive à la valeur du seuil de l'inversion de population. Pour des temps  $t > t_M$ , le nombre de photons intracavité reste stationnaire. Toutefois la distribution des photons par mode continue de varier à cause des pertes occasionnées par exemple par l'absorption de l'échantillon. Au bout d'un temps  $t_s$ , cette distribution est devenue stable. C'est le quatrième régime de fonctionnement du laser. Seuls les modes subissant un minimum de pertes demeurent dans la cavité. Le nombre de photons pour les modes ayant subi l'absorption de l'échantillon est quasi nul. Il est alors impossible de calculer le coefficient d'absorption  $\kappa(\nu)$  de l'échantillon. Mais au cours de la génération de l'onde laser, pour  $t < t_s$ , l'absorption de l'échantillon suit la loi de Beer-Lambert :  $I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\kappa(\nu)L_{eff}}$ ,  $I$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités avec et sans absorption à la fréquence  $\nu$ ,  $\kappa(\nu)$  le coefficient d'absorption et  $L_{eff}$  la longueur d'absorption effective. Dans ce cas, cette longueur varie linéairement avec le temps :  $L_{eff} = \frac{l}{L}ct$ , où  $l$  est la longueur de la cellule contenant l'échantillon,  $L$  la longueur de la cavité,  $c$  la vitesse de la lumière et  $t$  le temps. En enregistrant cette variation jusqu'à la saturation, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption  $\kappa(\nu)$ . Une autre approche consiste à utiliser une méthode impulsionnelle. Dans le cas où la durée de l'impulsion est très inférieure au temps  $t_s$ ,

l'absorption est une fonction linéaire du temps [Baev 99], et la mesure ne dépend pas du taux de répétition du laser, ni des pertes de la cavité. Dans ces deux approches, les limitations de sensibilité proviennent principalement des perturbations induites par l'émission spontanée du milieu laser et par le couplage non-linéaire des modes qui en résulte [Kachanov 95]. Quant à la résolution, elle est limitée par le spectromètre chargé d'analyser l'émission laser. Il s'agit généralement d'un monochromateur disposant d'un capteur CCD. Il est alors nécessaire de procéder à la calibration absolue du spectre d'absorption.

Le couplage de la technique ICLAS avec un spectromètre à Transformée de Fourier (FT) permet de tirer parti des avantages des deux techniques. Ce spectromètre permet d'éliminer simplement les raies provenant des réflexions parasites sur l'étalon intracavité et d'obtenir une meilleure précision qu'avec un spectromètre à réseau [Olmo 91]. Le couplage se fait en synchronisant le signal de pompe avec la prise de données du spectromètre. L'intensité de la pompe est modulée entre une valeur juste en-dessous du seuil laser et une valeur au-dessus. L'acquisition a lieu pendant le temps de génération de l'onde laser. Lorsque le spectromètre est de type "step-scan", l'enregistrement peut être résolu en temps. Cela donne accès à l'évolution temporelle de l'émission laser et donc de l'absorption au cours du temps de génération [Picqué 02].

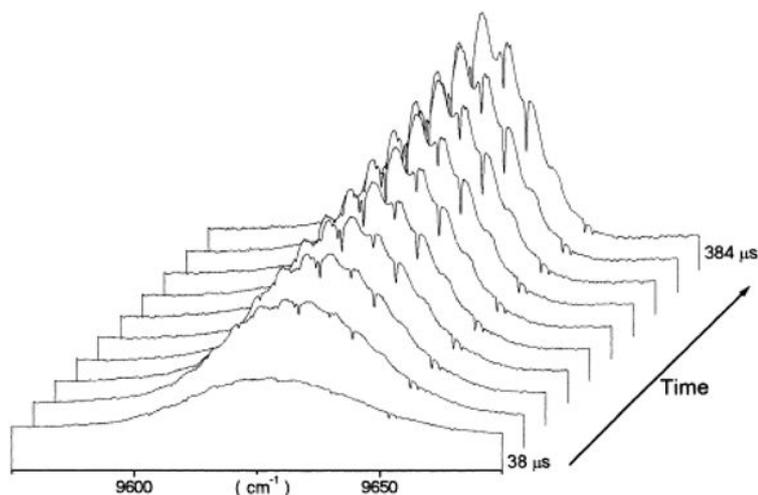


FIG. 1: Exemple d'enregistrement d'un spectre ICLAS à l'aide d'un spectromètre TF résolu en temps [Picqué 02].

Une autre approche consiste à utiliser non pas la cavité d'un laser, mais une cavité

externe couplée à un laser impulsionnel, c'est la Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) [O'Keefe 88]. Contrairement à la spectroscopie de fluorescence, la spectroscopie d'absorption est traditionnellement enregistrée sur fond blanc. En d'autres termes, il s'agit de détecter une faible variation d'intensité à un niveau d'intensité déjà important. De plus, la mesure de l'absorption se fait en calculant le rapport  $\frac{I}{I_0}$  où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités mesurées avec et sans absorbant. Cette méthode est très sensible aux variations d'intensité. L'approche en cavité externe (CRDS) n'utilise pas un rapport d'intensité mais la variation de cette intensité au cours du temps. Cette dernière suit donc la loi de Beer-Lambert. À l'intérieur d'une cavité optique de haute finesse, par exemple une cavité linéaire, la lumière parcourt plusieurs aller-retours entre les miroirs. A chaque réflexion, une petite partie est transmise vers l'extérieur. La quantité de lumière à l'intérieur de la cavité décroît exponentiellement. Le temps caractérisant cette décroissance est appelé temps de "ring-down"  $\tau_0 = \frac{d}{c(|\ln R|)}$  où  $d$  est la distance entre les miroirs,  $c$  la vitesse de la lumière et  $R$  le produit des coefficients de réflexion des miroirs. Si l'intervalle entre les miroirs est rempli par un absorbant, le temps de ring-down dépendra du coefficient d'absorption. L'intensité de la lumière transmise est proportionnelle à  $\int_0^\infty I(\nu) \exp\left(-\frac{t}{\tau(\nu)}\right) d\nu$ , où  $I(\nu)$  est la distribution en fréquence de l'intensité lumineuse couplée dans la cavité,  $t$  le temps et  $\tau(\nu)$  le temps de ring-down à la fréquence  $\nu$ . Ce dernier dépend alors de la transmission des miroirs et de l'absorption. L'ajustement numérique de l'évolution de l'intensité permet de calculer le temps de ring-down et donc l'absorption intracavité. Le couplage d'une cavité externe avec une onde laser nécessite d'avoir une adaptation de mode transversalement et longitudinalement. L'adaptation longitudinale a lieu lorsqu'une des fréquences propres de la cavité est égale à la fréquence de l'onde laser incidente. Sans intervention extérieure, cela a lieu de manière aléatoire. En utilisant un laser impulsionnel dont la longueur de cohérence de l'impulsion est suffisamment courte par rapport à la longueur de la cavité externe, il n'y a pas d'interférence intracavité et toutes les fréquences peuvent être couplées. Le rapport signal sur bruit sera amélioré en enregistrant plusieurs impulsions laser. Puisque cette méthode n'utilise pas les rapports d'intensité, mais le temps de "ring-down", il n'est pas nécessaire d'avoir une intensité rigoureusement identique entre les impulsions lasers. La synchronisation d'un spectromètre à transformée de Fourier pas à pas avec les impulsions laser permet de bénéficier de l'avantage multiplex de cet appareil et d'enregistrer l'évolution temporelle de l'intensité [Engeln 96].

Les deux approches spectroscopiques précédentes (ICLAS et CRDS) sont très performantes. Elles sont toutes les deux des méthodes en absorption. Les expériences de fluorescence induite par laser (LIF) sont quant à elles complémentaires des expériences menées en absorption. Elles consistent à préparer l'atome ou la molécule dans un état donné et à enregistrer l'émission de fluorescence lors de sa désexcitation. Cette méthode à deux photons, 1 photon absorbé et 1 photon émis, permet d'atteindre des états dont la symétrie est la même que celle de l'état de départ. Ceci est impossible en absorption directe pour des molécules centro-symétriques. En préparant la molécule dans un seul état quantique excité, les spectres de fluorescence et leur analyse sont considérablement simplifiés. Lorsque la molécule est dans un état excité, l'émission de fluorescence peut avoir lieu entre un grand nombre de niveaux, même très proches du niveau de dissociation. Par exemple, les niveaux vibrationnels élevés de l'état fondamental d'une molécule sont difficiles à atteindre par une absorption directe (facteurs de Franck-Condon et moments dipolaires de transition). Toutefois, pour obtenir l'information sur les niveaux de retombée, il faut disperser la fluorescence. Cela se traduit par la nécessité d'avoir un nombre suffisant de photons par transition pour que cette dernière soit visible. Dans le cas de niveaux mélangés à l'instar de  $NiH$ , les nombreuses voies possibles de désexcitation se traduisent par un nombre de photons par voie très faible. Il faut donc augmenter le flux lumineux incident pour augmenter le nombre total de photons de fluorescence. En 1990, Hill *et al.* ont proposé une expérience intracavité de fluorescence dispersée de la molécule  $NiH$  [Hill 90] dans laquelle une mini source à pulvérisation cathodique était insérée dans la cavité d'un laser à colorant modifié, et la fluorescence dispersée à travers un monochromateur. Plus tard, cette technique a été utilisée avec succès via le couplage d'un spectromètre à transformée de Fourier haute résolution. Le groupe de L. Halonen à Helsinki, mit en place un échantillon d'eau [Nela 00] puis d'acétylène [Metsala 02] à l'intérieur d'un laser Saphir-Titane. Ces expériences ont mis en évidence le gain important de signal grâce aux flux intracavité et à l'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier dont les avantages ont été décrits par Vergès *et al.* [Vergès 95]. Elles mettent aussi en évidence les limitations de cette technique. Notamment l'encombrement de la source moléculaire doit être réduit pour l'insérer à l'intérieur d'une cavité. Le laser utilisé pour préparer la molécule dans un seul état quantique doit être monomode. Cette contrainte oblige à un choix judicieux de la transition moléculaire. En effet, si l'absorption est trop grande (en pratique, supérieure à quelques pour-cent) le milieu laser ne compensera pas cette perte et il sera impossible

d'obtenir un rayonnement à la fréquence voulue. Par exemple lors d'expérience intracavité sur le dimère de potassium, produit en caloduc [Crozet 05], la production du dimère est contrôlée par la température du caloduc. Une trop grande production de molécules cause une absorption trop forte. Au contraire, une température trop faible ne permet pas une production suffisante pour enregistrer une émission de fluorescence. Il serait alors intéressant de disposer d'une puissance plus grande. Toutefois, la puissance intracavité est intrinsèquement limitée par le milieu laser lui-même et les éléments optiques nécessaires à un fonctionnement optimal.

Pour un laser à colorant, l'intensité maximum est limitée par la saturation du milieu amplificateur. L'ordre de grandeur de l'intensité intracavité n'est que de 10 fois l'intensité extracavité. Elle peut être un ordre de grandeur supérieure dans une cavité externe.

## Bibliographie

- [Bacis 90] R. Bacis, A.J. Ross & J. Vergès. SPIE Proceedings, vol. 1341, pages 226–232, 1990.
- [Baev 99] V.M. Baev, T. Latz & P.E. Toschek. *Laser Intracavity Absorption Spectroscopy*. Applied Physics B : Lasers and Optics, vol. 69, pages 171–202, 1999.
- [Crozet 05] P. Crozet, R. Vallon, B. Erba, M. Néri & A.J. Ross. *A Build-Up Cavity for Fourier Transform Emission Experiments*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 232, pages 14–25, 2005.
- [Engeln 96] R. Engeln & G. Meijer. *A Fourier transform cavity ring down spectrometer*. Review of Scientific Instruments, vol. 67, pages 2708–2713, 1996.
- [Gaydon 35] A.G. Gaydon & R.W.B. Pearse. *Band Spectrum of Nickel Hydride : Bands at  $\lambda = 5713$ ,  $\lambda = 6246$  and  $\lambda = 6424$* . Proceeding of the Royal Society of London A, vol. 148, page 312, 1935.
- [Gray 85] J. A. Gray, S.F. Rice & R. W. Field. *The Electric Dipole Moment of NiH  $X^2\Delta_{\frac{5}{2}}$  and  $B^2\Delta_{\frac{5}{2}}$* . Journal of Chemical Physics, vol. 82, page 4717, 1985.
- [Gray 86] J.A. Gray & R.W. Field. *The Zeeman Effect as an Aid to Electronic Assignment : The NiH  $A^2\Delta_{\frac{5}{2}}$  State*. Journal of chemical physics, vol. 84, page 1041, 1986.
- [Gray 90] J. A. Gray, M. Li & R. W. Field. *Zeeman Spectroscopy and Deperturbation of Low-Lying States of NiH*. Journal of Chemical Physic, vol. 92, pages 4651–4659, 1990.
- [Gray 91] J. A. Gray, M. Li, T. Nelis & R. W. Field. *The Electronic Structure of NiH : The  $Ni^+ 3d^9 2D$  Supermultiplet*. Journal of Chemical Physic, vol. 95, page 7164, 1991.
- [Hill 90] E.J. Hill & R.W. Field. *Fluorescence-based intracavity laser spectroscopy and the electronic structure of NiH*. Journal of Chemical Physics, vol. 93, no. 1, pages 1–5, 1990.
- [Kachanov 95] A. Kachanov, A. Charvat & F. Stoeckel. *Intracavity Laser Spectroscopy with Vibronic Solid-State Lasers : II. Influence of Nonlinear Mode Coupling on the Maximum Sensitivity of Ti :Sapphire Laser*. Journal of Optical Society of America, vol. 12, page 970, 1995.
- [Kadavathu 91] S. A. Kadavathu, R. Scullman, R.W. Field, J.A. Gray & M. Li. *Excited States of NiH and NiD in the  $15500 - 19000\text{cm}^{-1}$  Region : Rotational Analysis with Aid of Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 147, pages 448–470, 1991.
- [Lambert 71] D.L. Lambert & E.A. Mallia. *Identification of NiH in Sunspot Spectrum*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, vol. 151, page 437, 1971.

- [Li 87] M. Li, A. Gray & R.W. Field. *A Multipass, Magnetically Confined Sputter Source for Absorption-Based Spectroscopy of Transient Molecules : The Spectrum of NiH*. Chemical Physics, vol. 117, pages 171–176, 1987.
- [Li 89] M. Li & R.W. Field. *Sideband Optical-Optical Double Resonance Zeeman Spectroscopy of NiH : A New Diagnostic for Electronic and Rotational Assignment*. Journal of Chemical Physics, vol. 90, page 2967, 1989.
- [Marian 89] C. M. Marian, M. R.A. Blomberg & P.E.M. Siegbhan. *Multireference and Relativistic Effect in NiH*. Journal of Chemical Physics, vol. 91, page 3589, 1989.
- [Marian 90] C.M. Marian. *Quasirelativistic Calculation of Vibronic Spectra of NiH and NiD*. Journal of chemical physics, vol. 93, page 1176, 1990.
- [McCarthy 92] M. C. McCarthy & R. W. Field. *The use of magnetic rotation spectroscopy to simplify and presort spectra : An application to NiH and CeF*. Journal of Chemical Physics, vol. 96, no. 10, pages 7237–7244, May 1992.
- [McCarthy 94] M. C. McCarthy & R. W. Field. *Frequency-Modulation Enhanced Magnetic Rotation Spectroscopy of PdH, PdD, NiH, CuH*. Journal of Chemical Physics, vol. 100, page 6347, 1994.
- [Metsala 02] M. Metsala, S. Yang, O. Vaittinen & L. Halonen. *Laser-induced dispersed vibration-rotation fluorescence of acetylene : Spectra of ortho and para forms and partial trapping of vibrational energy*. Journal of Chemical Physics, vol. 117, pages 8686–8693, 2002.
- [Nela 00] M. Nela, D. Permogorov, A. Miani & L. Halonen. *Vibration-rotation fluorescence spectra of water in the ground electronic state*. Journal of chemical physics, vol. 113, no. 5, pages 1795–1801, 2000.
- [Nelis 91] T. Nelis, S.P. Beaton, K.M. Evenson & J.M. Brown. *A Determination of Molecular Parameters for NiH in its  $^2\Delta$  Ground State by Laser Magnetic Resonance*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 148, pages 462–478, 1991.
- [O’Brien 05] L. C. O’Brien & J. J. O’Brien. *Laboratory Measurement of NiH by Intracavity Laser Absorption Spectroscopy*. The Astrophysical Journal, vol. 621, pages 554–556, 2005.
- [O’Keefe 88] A. O’Keefe & D. A. G. Deacon. *Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources*. Review of Scientific Instruments, vol. 59, pages 2544–2551, 1988.
- [Olmo 91] A.D. Olmo, C. Domingo, J.M. Orza & D. Bermejo. *FT Intracavity Laser Spectroscopy : The B-X Transition of Cl<sub>2</sub>*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 145, pages 323–330, 1991.
- [Picqué 02] N. Picqué. *Sensitive Instrumental Developments in High-Resolution Laser and Fourier Transform Spectroscopies*. Vibrational Spectroscopy, vol. 29, pages 83–88, 2002.
- [Trkula 82] M. Trkula, D. O. Harris & R. C. Hilborn. *Hollow-Cathode Sputtering Source for the Production of Gas-Phase Metal Atoms of Refractory Elements*. Chemical Physics Letters, vol. 93, pages 345–349, 1982.

- [Vergès 95] J. Vergès, C. Amiot, R. Bacis & A.J. Ross. *Laser Induced Fluorescence and High Resolution Fourier Transform Spectroscopy*. Spectrochemical Acta, vol. 51A, pages 1191–1215, 1995.



# Chapitre 1

## Expérience ICLIF

La spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) est une méthode couramment utilisée pour sonder les propriétés de la matière. Elle consiste à étudier l'émission de fluorescence à la suite d'une excitation laser. Deux techniques complémentaires sont utilisées pour enregistrer un spectre de LIF : la spectroscopie d'excitation (LES) et la spectroscopie de fluorescence dispersée (DFS). Dans la première, la fréquence  $\nu_L$  du laser est balayée, et le signal d'émission de LIF globale est enregistré en fonction de la fréquence  $\nu_L$  (figure 1.1(a)). Pour la seconde, le laser est accordé sur une transition rovibronique donnée  $(\Lambda', v', J') \leftarrow (\Lambda'', v'', J'')$ , puis la LIF est analysée par un spectromètre dispersif ou à transformée de Fourier (figure 1.1(b)).

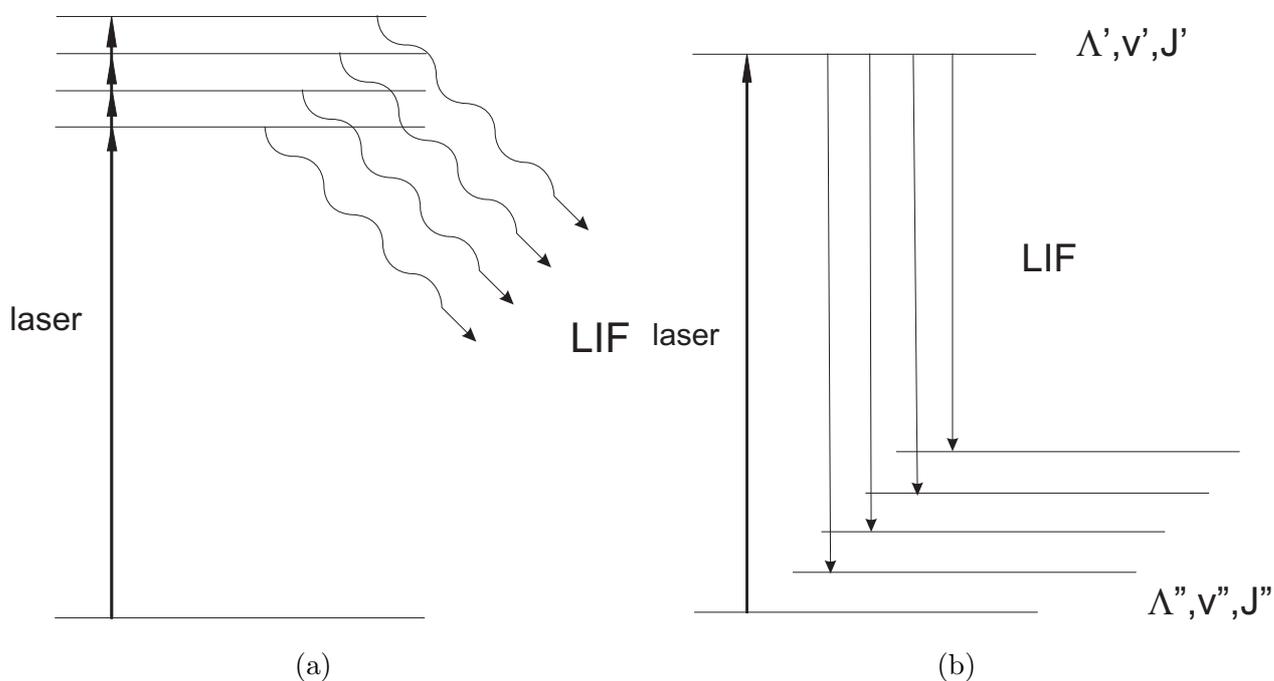


FIG. 1.1: Principes de la spectroscopie LIF : (a) LIF en excitation, (b) LIF dispersée.

Ainsi la LES s'adresse plus à une analyse des états moléculaires excités, alors que la DFS étudie les états électroniques de basse énergie. Le laser est utilisé pour ses propriétés de pureté spectrale. En effet, dans la seconde technique, le laser est employé pour préparer l'atome ou la molécule dans un seul état quantique donné. De cette manière, l'émission de fluorescence est conditionnée par des règles de sélection simples dépendant des propriétés quantiques de l'état excité et de l'état de retombée. Les spectres enregistrés et leur analyse sont alors considérablement simplifiés par rapport à une excitation large bande. Lorsque la fluorescence est dispersée, toutes les voies de désexcitation sont alors enregistrées. Cela permet d'avoir accès à un grand nombre de niveaux quantiques. Cette spectroscopie utilise dans sa version la plus simple deux photons, un photon absorbé et un photon émis. Les niveaux de retombée peuvent donc avoir la même symétrie que le niveau de départ. Ces niveaux sont difficiles à atteindre par des méthodes d'absorption directe, voire impossible pour des molécules centro-symétriques. Le fait d'utiliser un niveau excité permet d'observer les désexcitations vers des niveaux excités de l'état de départ et de s'approcher plus facilement de la limite de dissociation qu'avec des méthodes en absorption directe. Dans le cas de la spectroscopie LIF électronique, les transitions ont lieu entre des états électroniques différents. Le domaine de longueur d'onde est le visible. Cela permet de bénéficier de meilleurs coefficients d'Einstein  $A$  d'émission par rapport à l'absorption ou l'émission infrarouge dans un même état électronique. Ce coefficient est proportionnel au cube de la fréquence observée. Malgré tout, la spectroscopie de fluorescence dispersée nécessite un nombre important de photons de fluorescence. Pour être détectables, les transitions doivent être suffisamment fortes. Puisque l'émission est dispersée, il faut d'autant plus de photons par transition qu'il y a de voies possibles de désexcitation. Dans le cas de transitions faibles ou de niveaux dont le caractère spectroscopique est mélangé, le nombre de voies de désexcitation est important. Les méthodes classiques de spectroscopie LIF sont insuffisantes pour détecter un signal. Pour obtenir un nombre de photons d'émission plus important, il faut un nombre de photons excitateur lui aussi plus important.

## 1.1 Expérience ICLIF en cavité active

### 1.1.1 Principe

Pour augmenter significativement le nombre de photons incidents en conservant leurs caractéristiques spectrales, une méthode consiste à placer l'échantillon moléculaire à l'intérieur

de la cavité d'un laser. Si un laser délivre 1 Watt avec un coupleur de sortie qui transmet 10% de la lumière, cela signifie que 90% de la puissance disponible se trouve intracavité. L'échantillon est donc placé à l'intérieur de la cavité d'un laser. Les expériences menées par Hill *et al.* sur la molécule réfractaire  $NiH$  ont montré l'intérêt d'une telle méthode [Hill 90]. Plus récemment, les travaux du groupe de L. Halonen sur les molécules d'eau et d'acétylène ont permis, grâce au couplage avec un spectromètre à transformée de Fourier, de mettre en évidence des phénomènes de conservation du spin nucléaire durant des processus collisionnels [Jungner 97] [Nela 00]. Les expériences "Intra-Cavity Laser Induced Fluorescence" "ICLIF" couplées à la spectrométrie de Fourier menées en parallèle au L.A.S.I.M. confirment l'intérêt de cette méthode et montrent aussi ses limites.

### 1.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a permis l'étude du dimère de potassium en phase gazeuse [Crozet 05]. La molécule  $K_2$  est habituellement produite en phase gazeuse à l'intérieur d'un caloduc. Il s'agit d'un four en acier inoxydable en forme de tube. À l'intérieur de celui-ci, est disposée une grille dont le maillage fin permet de conduire le métal en fusion par capillarité. Les températures atteintes sont de plusieurs centaines de degrés et sont suffisantes pour vaporiser le métal. Ce dernier est condensé aux extrémités du tube où se situe une zone froide et les fenêtres à l'angle de Brewster protégées par un gaz tampon (Ar). Le cycle vaporisation-condensation entretenu à l'intérieur du tube permet de purifier le métal dont les impuretés ont des températures de changement de phase différentes de celle du métal. Une version miniature de ce caloduc a été réalisée au L.A.S.I.M. et a été insérée à l'intérieur de la cavité d'un laser à colorant commercial SP380 modifié (figure 1.2).

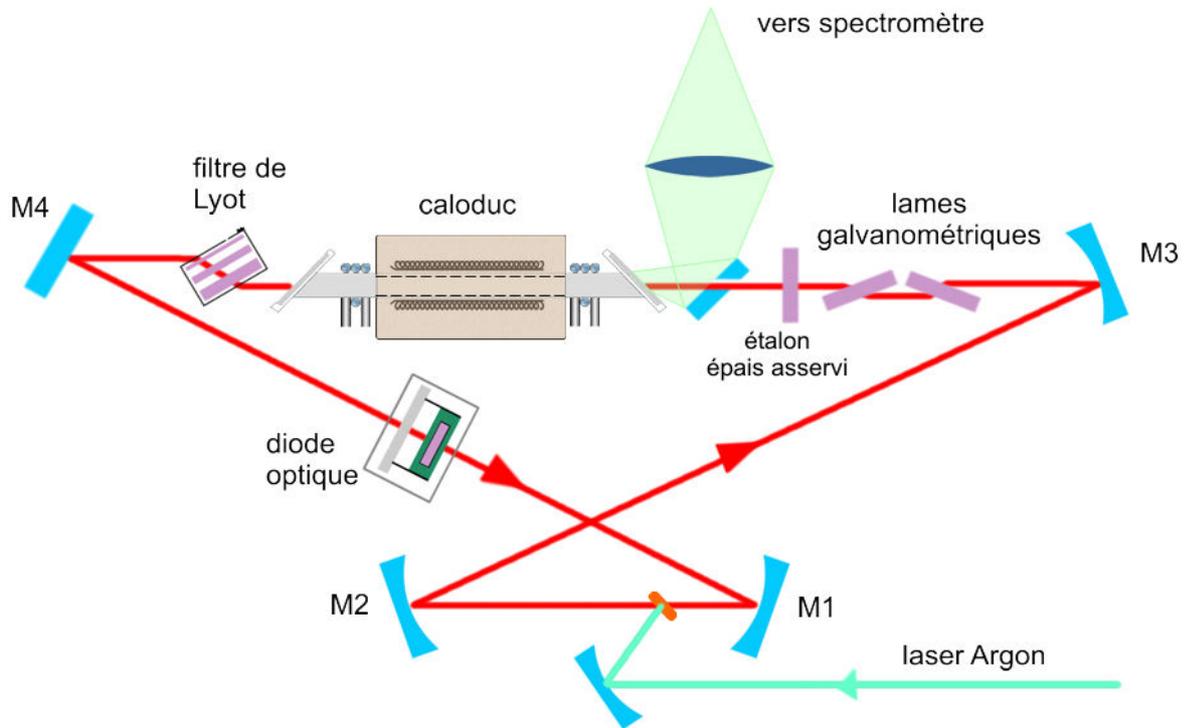


FIG. 1.2: Laser à colorant Spectra-Physics 380 modifié.

Les supports des éléments optiques, fixés directement sur une table en granite, ont été réordonnés pour ménager un espace d'une trentaine de centimètres entre les miroirs M3 et M4. Cet espace peut accueillir une cellule et la collection de la fluorescence, composée d'un miroir percé et d'une lentille de focalisation. La fluorescence est ensuite acheminée via une fibre optique multimode vers le port d'entrée d'un interféromètre Michelson Bomem DA3.

### 1.1.3 Résultats en cavité active

Faisant suite à des expériences préliminaires systématiques, la comparaison basse résolution du spectre de  $K_2$  excité à  $13340.27 \text{ cm}^{-1}$  montre directement l'intérêt de la technique ICLIF par rapport à la technique extracavité classique (figure 1.3.)

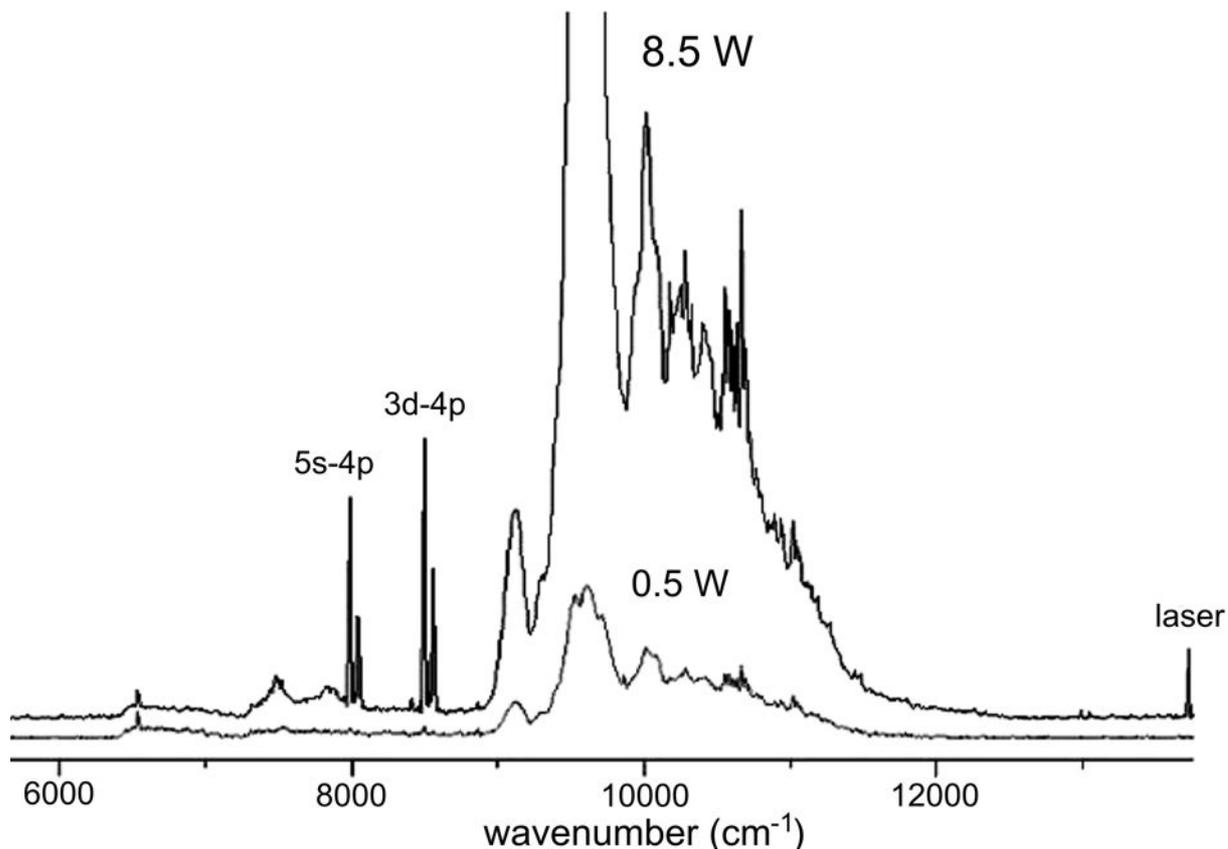


FIG. 1.3: Comparaison des spectres TF de fluorescence de la molécule  $K_2$ , intracavité en haut, extracavité en bas.

Nous observons notamment l'apparition d'une nouvelle bande moléculaire dans la région de  $7000\text{ cm}^{-1}$  à  $8000\text{ cm}^{-1}$ . De plus, nous notons la présence de raies provenant de transitions atomiques du potassium :  $3d\ ^2D \longrightarrow 4p\ ^2P^0$  et  $5s\ ^2S \longrightarrow 4p\ ^2P^0$ . Ces transitions sont associées à des processus à deux photons mettant en évidence un état prédissocié de  $K_2$ . L'enregistrement haute résolution ( $0.05\text{ cm}^{-1}$ ) du spectre intracavité a nécessité une vingtaine de minutes. Une partie de ce spectre (figure 1.4) montre les transitions vers des niveaux vibrationnels élevés de l'état fondamental. Ces niveaux avaient déjà été observés par Amiot *et al.* mais avec une durée d'enregistrement de trois heures [Amiot 95].

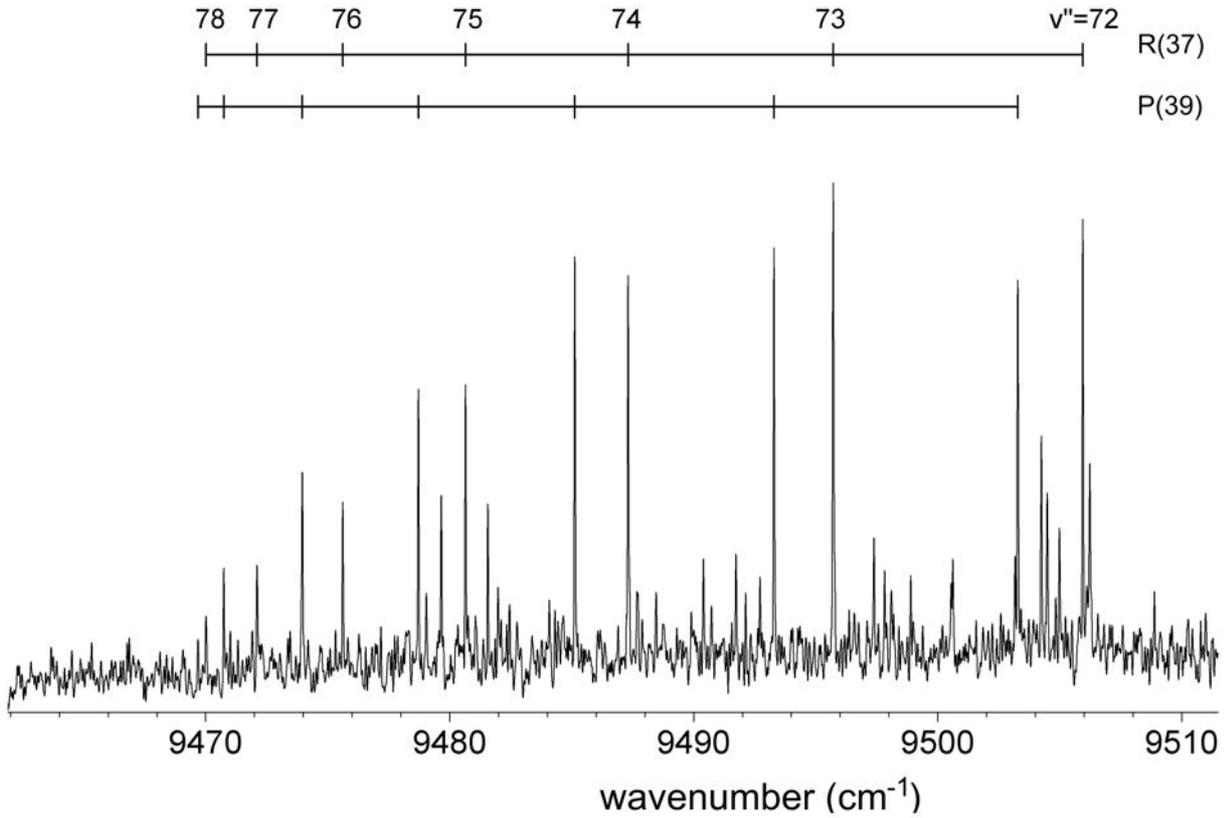


FIG. 1.4: Spectre TF de fluorescence induite intracavité de  $K_2$ , résolution :  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{laser} = 13340.27 \text{ cm}^{-1}$ .

De plus, lors de l'expérience intracavité, une bande moléculaire attribuée à  $NaK$ , présent en impureté, a été observée. Cette bande provient d'une excitation à deux photons de même couleur (Optical-Optical Double Resonance (OODR)). La puissance alors disponible intracavité était de  $8.5 \text{ W}$ , soit 17 fois plus que pour le spectre enregistré extracavité. Cette puissance a été évaluée grâce à la lumière laser transmise par le coupleur de sortie du laser dont le coefficient de réflexion était de 96%. Cette puissance ( $340 \text{ mW}$ ) diffère de celle avec laquelle le spectre extracavité a été enregistré car les pertes supplémentaires introduites dans la cavité ne permettent pas un fonctionnement optimal du laser.

#### 1.1.4 Limitations en cavité active

L'introduction d'éléments supplémentaires dans une cavité optique se traduit par des pertes accrues. Si les pertes dues à l'absorption de la molécule sont trop importantes, le gain du milieu amplificateur ne pourra pas compenser les pertes et le laser ne pourra pas

fonctionner. Il faut alors choisir judicieusement la transition moléculaire pour que celle-ci n'absorbe pas trop le rayonnement. Dans le cas du dimère de potassium, la production de molécules en phase gazeuse dans le caloduc est conditionnée par la température. Si celle-ci est trop élevée, l'absorption est trop grande pour que le laser puisse fonctionner. Au contraire, si elle est trop basse, la production de molécules est trop faible pour qu'un signal soit détecté. La plage de variation possible pour la transition à  $13340.27 \text{ cm}^{-1}$  est de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'enregistrement est d'autant plus difficile que la miniaturisation du caloduc se traduit par un angle solide de collection de fluorescence faible. De plus, les variations thermiques dues à l'introduction d'une source intracavité à haute température se traduisent par une plus grande difficulté pour stabiliser le laser à la fréquence voulue. En présence de l'absorbeur, les fréquences accessibles se limitent à la zone spectrale située autour du maximum de la courbe de gain du colorant. La puissance d'ailleurs disponible intracavité est limitée intrinsèquement par le milieu amplificateur lui-même.

Pour un laser à colorant, le milieu amplificateur possède un gain homogène. Dans ce cas, le coefficient de gain du milieu  $\alpha_m$  est donné par

$$\alpha_m = \alpha_{m_0} \times \frac{1}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \quad (1.1)$$

où  $\alpha_{m_0}$  est gain du milieu pour les petits signaux,  $I_{sat}$  est l'intensité de saturation à laquelle le gain est à la moitié de sa valeur initiale  $\alpha_{m_0}$ , et  $I$  l'intensité à l'intérieur de la cavité [Siegman 86]. En régime stationnaire, le gain du milieu compense exactement les pertes dans la cavité :

$$e^{\alpha_m z} \times (1 - L)(1 - T) = 1 \quad (1.2)$$

où  $z$  est la longueur d'interaction entre l'onde lumineuse et le milieu amplificateur,  $T$  les pertes dues à la transmission du coupleur de sortie du laser et  $L$  les autres pertes de la cavité. Pour des pertes et un couplage faible, à partir des équations (1.1) et (1.2), nous obtenons l'intensité intracavité :

$$I = I_{sat} \left( \frac{\alpha_{m_0} z}{L + T} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Dans le cas d'un laser SP380, et pour un colorant tel que la Rhodamine 6G, la puissance intracavité  $P_{intra} = A \times I$ , où  $A = 1257 \mu\text{m}^2$  est la surface illuminée au niveau du jet de

colorant [Shank 75]. Les pertes minimales intracavité sont de l'ordre de 2.5% à cause des éléments optiques de fonctionnement. Les valeurs de gain et d'intensité de saturation sont  $\alpha_{m_0}z = 0.8$ ,  $I_{sat} = 1.1 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$  [Johnston 82]. D'après l'équation (1.3), l'intensité serait de  $34 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour  $T = 0$  : un "coupleur" qui réfléchit complètement le rayonnement incident. Cela signifie que le laser fonctionne à son intensité de saturation. Dans le cas du SP380, la puissance maximale disponible intracavité est de 13.8 W. Pour une expérience extracavité, avec un coupleur optimal ( $T = \sqrt{\alpha_{m_0}zL} - L = 10.7\%$ ), la puissance est d'environ 1.4 W. Le rapport entre la puissance intra et extracavité ou facteur de surtension PE est de l'ordre de 10. Cette limitation n'est pas présente dans une cavité externe dépourvue de milieu amplificateur. Les expériences Intra-Cavity Laser Induced Fluorescence (ICLIF) peuvent donc être améliorées en utilisant une telle cavité, à condition bien sûr qu'elle reste résonante avec le laser d'injection à chaque instant de l'enregistrement de l'interférogramme.

### 1.2 ICLIF en cavité externe

Nous venons d'établir que les expériences ICLIF en cavité active sont principalement limitées par le manque d'espace à l'intérieur d'une cavité laser et par l'intensité de saturation du milieu amplificateur.

#### 1.2.1 PE en cavité externe

Une cavité externe est basée sur le principe d'un interféromètre de Fabry-Pérot. La géométrie en "nœud papillon" choisie, établit une onde progressive. Ainsi, lorsque le trajet optique à l'intérieur de l'interféromètre est égal à un nombre entier de fois la longueur d'onde du laser injecté, des interférences constructives y sont produites. La cavité externe agit alors comme un réservoir d'énergie. Pour utiliser cette réserve d'énergie, il suffit de placer la molécule à étudier à l'intérieur de cette cavité optique. Puisque cette cavité ne dispose pas de milieu amplificateur, la puissance intracavité ne sera pas limitée par la saturation de ce dernier. L'intensité à l'intérieur de l'interféromètre est donnée par la formule de l'interféromètre de Fabry-Pérot dans le cas d'une raie laser infiniment fine :

$$I_c = t_1^2 I_i A(r, \phi) \quad (1.4)$$

où  $t_1$  est le coefficient de réflexion en amplitude du coupleur d'entrée,  $I_i$  l'intensité

incidente et  $A(r, \phi) = \frac{1}{(1-r)^2 + 4r \sin^2(\phi/2)}$  la fonction d'Airy dépendant du produit  $r$  des coefficients de réflexion en amplitude des miroirs de cavité et de la différence de phase  $\phi = \frac{2\pi L}{\lambda}$  de l'onde ( $L$  est la distance entre les miroirs de l'interféromètre). Lorsque cette différence de phase entre l'onde incidente et l'onde intracavité est nulle,  $PE = \frac{I_c}{I_i} = \frac{t_1^2}{(1-r)^2}$ . En présence de pertes supplémentaire dans la cavité, le coefficient  $r$  peut se réécrire sous la forme  $r = \sqrt{1-L}\sqrt{1-T}$  où  $T$  est le coefficient de transmission en intensité du coupleur d'entrée et  $L$  représente les autres pertes de la cavité. Pour  $L = T$ , le rapport  $\frac{I_c}{I_i} = \frac{1}{L}$ . Cette cavité ne présente aucun autre élément que les miroirs qui la constitue. Cela se traduit par des pertes a priori plus faibles que dans le cas d'une cavité active qui doit posséder des éléments optiques de sélection pour fonctionner. Pour des pertes de l'ordre de 1%, le facteur de surtension atteint la valeur 100. Cela signifie que la puissance disponible intracavité est cent fois supérieure à la puissance injectée. Cette puissance peut être mesurée par la fuite au travers d'un des miroirs de cavité si nous connaissons son coefficient de transmission.

### 1.2.2 Réflexion et transmission d'une cavité externe

Dans le cas précédent, la puissance disponible intracavité est 100 fois supérieure à la puissance incidente. Toutefois, le principe de conservation de l'énergie n'est pas violé. L'énergie est l'intégrale de la puissance en fonction du temps. Les 100 Watts correspondent en réalité à un processus d'interférences qui réclame un certain temps pour que l'onde intracavité se construise. Ce temps est égal à la durée pendant laquelle le photon est piégé dans la cavité. De plus lorsque la cavité est en résonance avec l'onde incidente, la puissance transmise par le miroir M2 ( $T=1\%$ ) est de 1 Watt (figure 1.5).

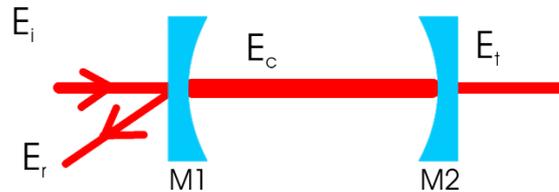


FIG. 1.5: Schéma de principe d'une cavité à deux miroirs.

En d'autres termes, si aucune source d'absorption n'est présente dans la cavité, celle-ci devient "transparente".

Le champ réfléchi par le miroir M1 est composé de la réflexion directe du champ incident et de la partie transmise du champ intracavité. La cavité se comporte comme un interféromètre de Fabry-Pérot. Le champ  $E_c$  calculé juste après M1 (voir figure 1.5) vaut  $E_c = \frac{t_1 E_i}{1 - r e^{j\phi}}$ . Le champ transmis par le miroir M1 est donc égal au champ intracavité avant la réflexion sur M1 (au facteur  $t_1$  près). Il n'a donc pas subi la réflexion sur M1, c'est à dire qu'il n'a pas de déphasage de  $\pi$  du à la réflexion air-verre et son amplitude est multiplié par  $\frac{r e^{j\phi}}{r_1}$ . Le champ réfléchi est donc donné par :

$$\begin{aligned} E_r &= r_1 E_i + t_1 \left( -\frac{r e^{j\phi}}{r_1} \right) \frac{t_1}{1 - r e^{j\phi}} E_i \\ &= \frac{r_1^2 - r e^{j\phi}}{r_1 (1 - r e^{j\phi})} E_i \end{aligned} \quad (1.5)$$

D'après l'équation (1.5), il est possible d'éteindre complètement le faisceau réfléchi lorsque la cavité est en résonance. Cela a lieu lorsque le coefficient de transmission du coupleur d'entrée est égal au pertes intracavité [Siegman 86].

Expérimentalement, il est possible de vérifier ce phénomène en plaçant une photodiode sur le trajet du faisceau réfléchi par le coupleur d'une cavité optique. Sur la figure 1.6, l'extinction visible sur la trace centrale lors du passage par la résonance de la cavité externe (pic de la trace du bas) n'est pas complète. Dans le cas de cette cavité, la transmission du coupleur d'entrée n'est pas égale aux pertes intracavité.

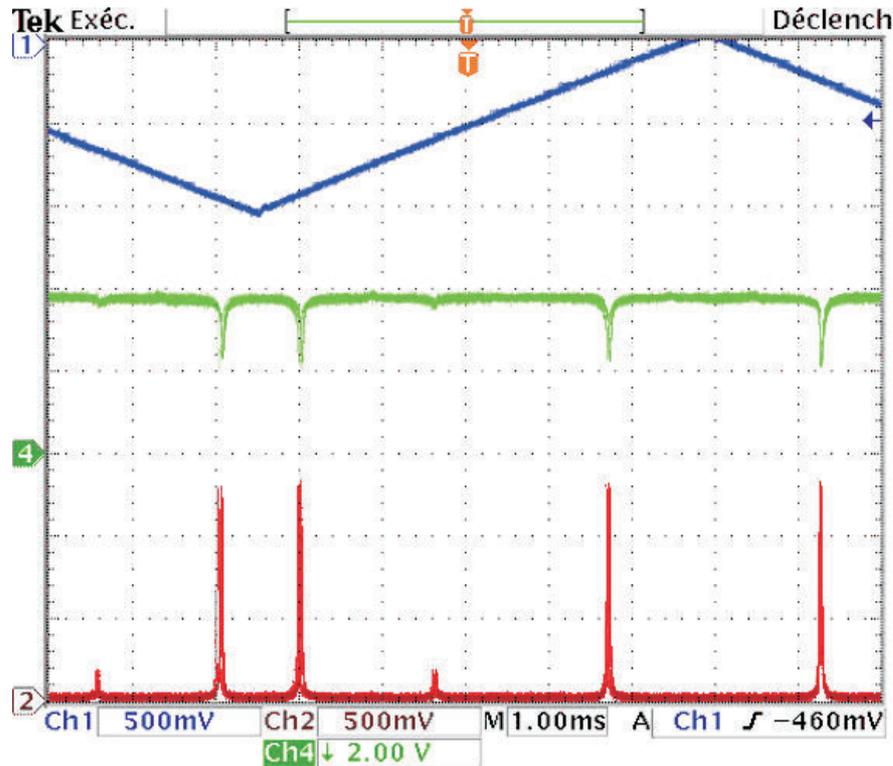


FIG. 1.6: Enregistrement des signaux lors du balayage en longueur d'une cavité externe couplée à un laser mono-mode. La trace du haut représente la rampe de balayage, la trace du bas est l'intensité transmise par un des miroirs de la cavité, la trace du centre est l'intensité réfléchiée par le coupleur d'entrée.

### 1.3 Couplage d'une cavité externe avec un laser

Le couplage d'un laser avec une cavité externe se traduit par un couplage temporel et par un couplage spatial. Dans le premier cas, il s'agit de faire coïncider la fréquence laser avec l'un des modes de résonance longitudinaux de la cavité pendant toute la durée de l'enregistrement du spectre LIF. Dans le second cas, le mode spatial du faisceau laser doit être adapté au mode transverse résonant dans la cavité.

#### 1.3.1 Couplage temporel

Les lasers utilisés pour les expériences ICLIF sont des lasers mono-fréquences avec une largeur de raie  $\delta\sigma_L$ . L'intensité intracavité peut se réécrire en fonction de la finesse  $F = \frac{FSR}{\delta\sigma_c}$

où  $FSR$  est l'intervalle spectral libre de la cavité et  $\delta\sigma_c$  sa bande passante :

$$I_c = t_1^2 I_i \frac{1}{1 + \left(\frac{2F}{\pi}\right)^2 \sin^2(\phi/2)} \quad (1.6)$$

$$\text{avec } F = \frac{\pi\sqrt{r}}{1-r} \text{ où } r = \sqrt{1-L}\sqrt{1-T} \quad (1.7)$$

Nous considérons une raie laser dont l'intensité suit une loi gaussienne normalisée :

$$I_i(\sigma) = I_i \frac{g(\sigma - \sigma_L)}{\int g(\sigma - \sigma_L) d\sigma}$$

avec  $g(\sigma - \sigma_L) = \exp\left(-\alpha \left(\frac{\sigma - \sigma_L}{\delta\sigma_L}\right)^2\right)$  où  $\alpha = 4 \ln 2$  pour que  $g\left(\frac{\delta\sigma_L}{2}\right) = \frac{1}{2}$ . L'intensité intracavité est donnée par :

$$I_c = \int t_1^2 A(r, \phi) \frac{I_i}{\delta\sigma_L} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} g(\sigma - \sigma_L) d\sigma \quad (1.8)$$

Le détail du calcul est présenté en annexe. Nous utilisons une résolution numérique par le logiciel Scilab interfacé avec un programme Fortran, pour calculer le facteur de surtension dans le cas où la largeur de raie du laser ne peut pas être négligée devant la bande passante de la cavité. Les résultats calculés pour une cavité d'intervalle spectral libre de 250 MHz sont présentés figure 1.7. Cet intervalle spectral libre ( $FSR = \frac{1}{\text{Longueur totale}}$ ) correspond à un trajet optique de 1.20 m dans la cavité, qui est celui sur lequel notre choix s'est porté, en fonction des différents paramètres : taille maximale de l'échantillon intracavité, stabilité de l'asservissement et encombrement.

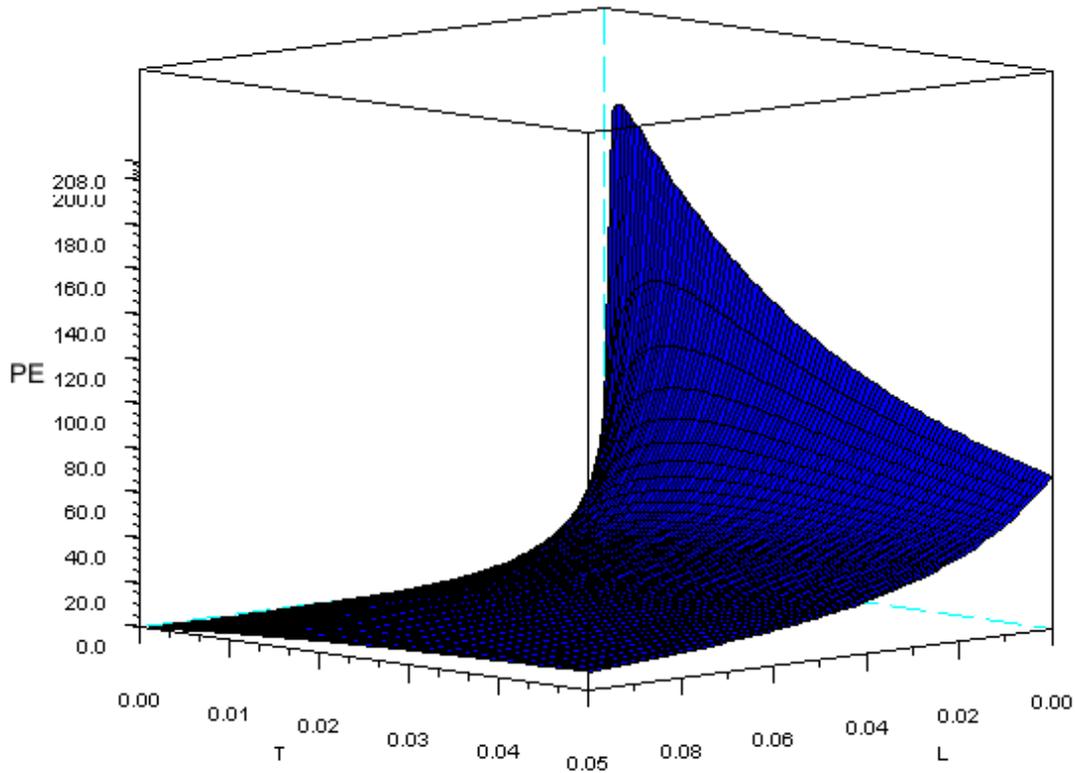


FIG. 1.7: Représentation du facteur de surtension d'une cavité externe (FRS=250 MHz) couplée à un laser de bande passante 1 MHz pour différentes valeurs des pertes  $L$  et des transmissions du coupleurs d'entrée  $T$ .

Le facteur de surtension peut atteindre plusieurs centaines pour des pertes et un couplage bien inférieurs au pour-cent. Sa valeur varie rapidement avec les pertes intracavité. Pour une cavité résonante nue, contenant une cellule à l'angle de Brewster sous vide, les pertes  $L$  sont voisines de 1%, en prenant en compte la réflexion, les pertes par transmission et par diffusion. Ce n'est donc pas un facteur limitant (d'après la figure 1.7, il permettrait d'atteindre  $PE \sim 80$ ). L'insertion d'un échantillon intracavité se traduit par des pertes pouvant aller jusqu'à plusieurs pour-cents suivant l'absorption de la molécule. La figure 1.8 montre l'évolution du facteur de surtension en fonction des pertes intracavité et de la transmission du coupleur d'entrée. La ligne en pointillé montre le meilleur couplage qui a lieu lorsque  $\delta\sigma_L \ll \delta\sigma_c$ .

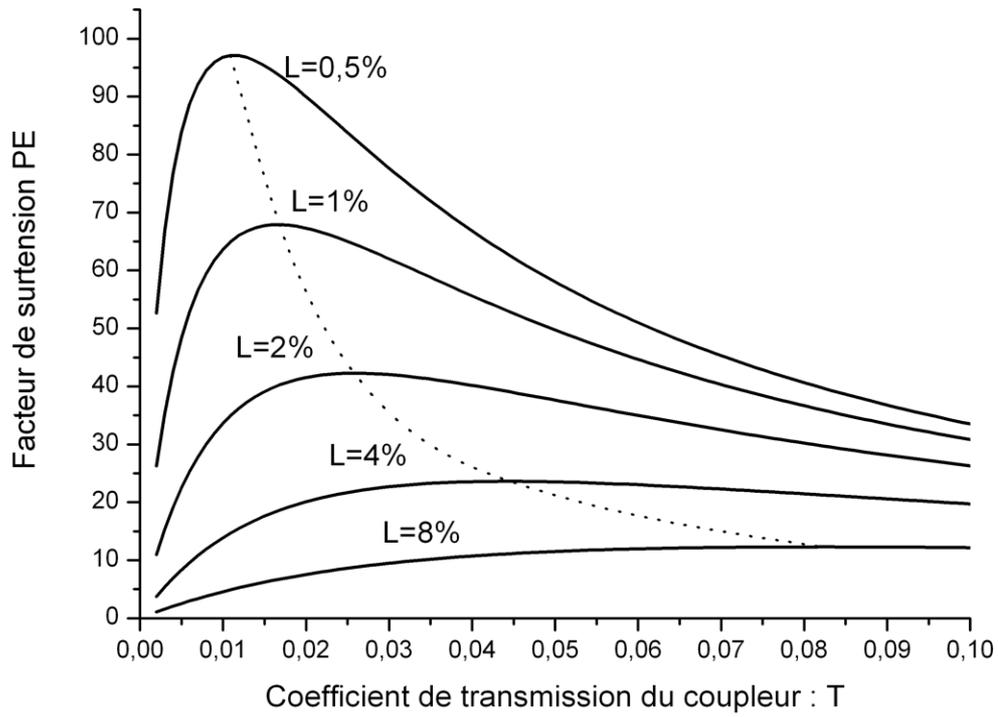


FIG. 1.8: Facteur de surtension pour une cavité externe (FSR=250MHz) couplée à un laser de bande passante de 1MHz, tracés pour des pertes L allant de 0.5% à 8%.

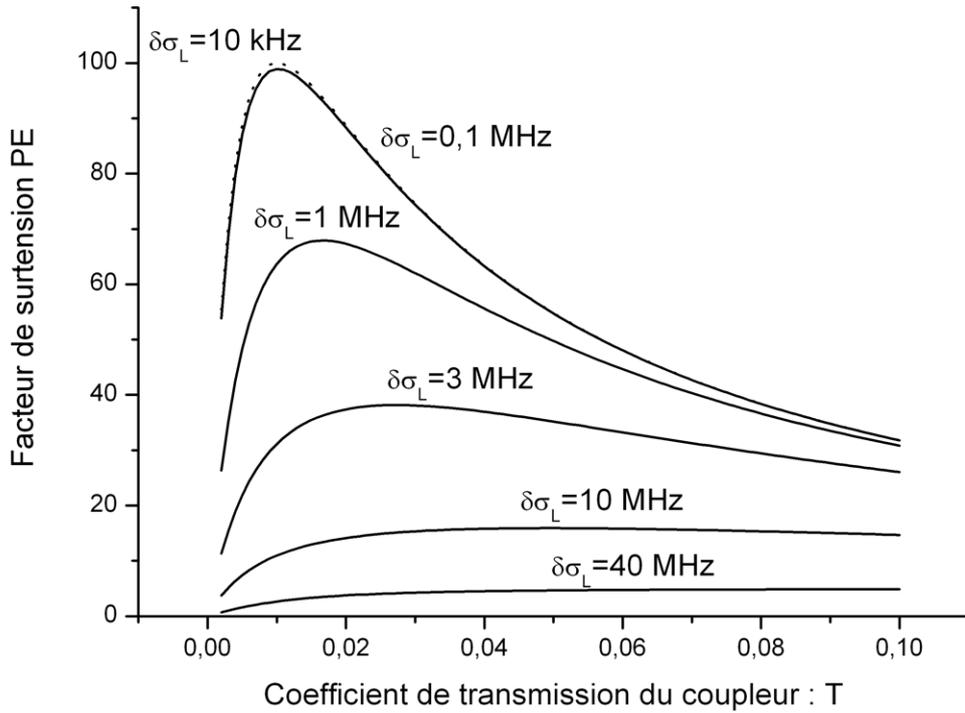


FIG. 1.9: Facteur de surtension pour une cavité externe (FSR=250MHz, L=1%) pour différentes largeur de raie du laser injectée.

Pour un couplage optimal, le facteur de surtension varie de 40 à presque 70 pour des pertes allant de 2% à 1%. Pour être plus performant qu'une expérience intracavité active, l'échantillon doit être choisi pour son absorption faible. Toutefois, une absorption trop forte n'empêche pas une cavité externe de fonctionner, son facteur de surtension sera seulement plus faible. Au contraire, dans une expérience en cavité active, une absorption trop forte ne permet pas au laser de fonctionner.

Lors du couplage temporel, la largeur de raie du laser injecté est un facteur limitant. La figure 1.9 montre le facteur de surtension pour des pertes de 1% et pour différentes valeurs de largeur de raie laser. Nous pouvons noter qu'il stagne autour de 100 pour de telles pertes.

Le facteur de surtension d'une cavité externe varie considérablement en fonction des pertes et du coefficient de transmission du coupleur d'entrée, mais il est aussi limité par la largeur de raie du laser avec lequel la cavité est couplée.

1.3.2 Couplage spatial

Le mode spatial d'un laser correspond au profil d'intensité du faisceau dans sa section transverse. Lorsque les miroirs, qui constituent le résonateur d'un laser, sont sphériques, le profil d'intensité du faisceau est gaussien. En effet, un miroir sphérique dont le rayon de courbure est égal au rayon de courbure du front d'onde incident, réfléchit exactement cette onde sur elle-même. Ces faisceaux dits "gaussiens" sont caractérisés par leur rayon minimal (waist)  $w_0$  et leur longueur d'onde  $\lambda$ . La valeur du champ électrique se propageant suivant l'axe  $z$  est donnée par [Siegman 86] :  $E(x, y, z) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 j \frac{z_0}{w_0 q(z)} \exp\left(-jkz - jk \frac{x^2+y^2}{2q(z)}\right)$  où  $k$  est le vecteur d'onde,  $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$  est le paramètre de Rayleigh ou paramètre confocal et  $q(z)$  le paramètre de mode. Ce dernier suit une loi de propagation conduisant aux relations entre le waist et le paramètre confocal :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \tag{1.9}$$

$$R(z) = z + \frac{z_0^2}{z} \text{ la courbure du front d'onde} \tag{1.10}$$

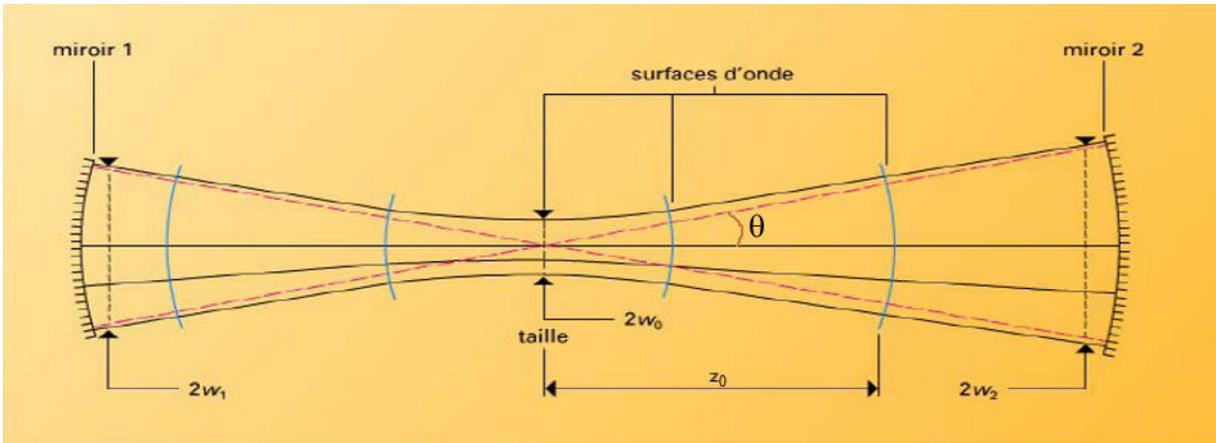


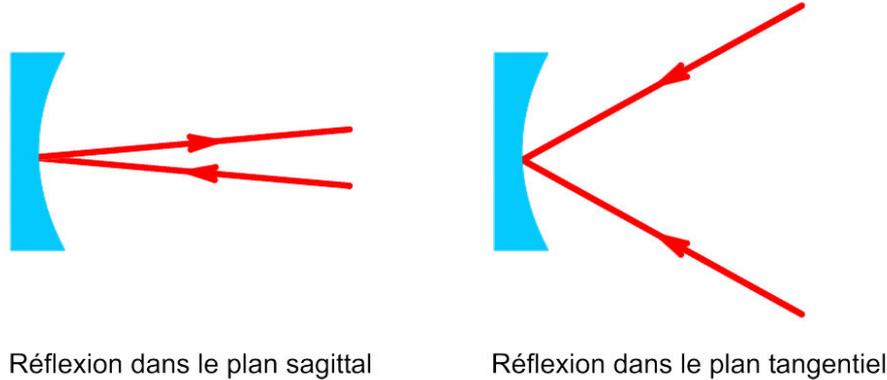
FIG. 1.10: Schéma de propagation d'un faisceau gaussien entre deux miroirs sphériques.

Nous pouvons déduire grâce à ces relations la divergence du faisceau  $\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0}$ .

Pour que l'énergie soit stockée à l'intérieur d'une cavité, il faut que cette dernière présente des propriétés géométriques telles que les pertes d'intensité soient minimales à chaque réflexion.

### 1.3.2.1 Astigmatisme d'une cavité en anneau

Une cavité en anneau présente des angles d'incidence différents selon que nous considérons le plan tangentiel au plan de la cavité ou le plan sagittal (figure ci-dessous).



L'approximation paraxiale n'est alors plus valable et la distance focale d'un miroir par exemple change en fonction du plan considéré. Elle sera modifiée en fonction de l'angle d'incidence par :  $f_{\text{tangentiel}} = f \cos \theta$  et  $f_{\text{sagittal}} = \frac{f}{\cos \theta}$ . Cela se traduit par une contrainte supplémentaire sur les conditions de stabilité de la cavité. Cette dernière doit être stable dans les deux plans considérés, et les dimensions du faisceau dans ces plans doivent être similaires.

### 1.3.2.2 Stabilité d'une cavité en anneau

L'astigmatisme d'une cavité en anneau nécessite des calculs de stabilité à la fois pour le plan tangentiel et le plan sagittal. Dans le cas de faisceaux gaussiens, le front d'onde est sphérique. Pour réfléchir entièrement un faisceau sur lui-même, il suffit d'utiliser un miroir dont le rayon de courbure est celui du front d'onde. Ainsi, deux miroirs en vis à vis ayant ces propriétés constituent un résonateur optique stable. Nous pouvons alors définir les paramètres  $g$  tels que

$$g_1 = 1 - \frac{l}{R_1} \text{ et } g_2 = 1 - \frac{l}{R_2} \quad (1.11)$$

où  $l$  est la distance entre les miroirs et  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure du premier et deuxième miroir. La condition de stabilité s'exprime comme :

$$0 < g_1 g_2 < 1 \quad (1.12)$$

La cavité utilisée dans les travaux présentés ici est une cavité symétrique en anneau à quatre miroirs (figure 1.11).

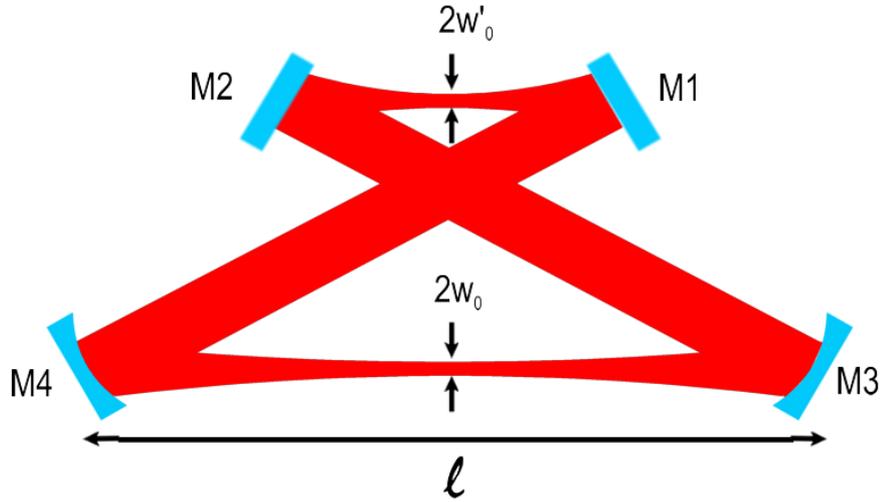


FIG. 1.11: Cavité optique en anneau symétrique présentant deux waists.

La cavité, d'une longueur totale  $l_{tot}$ , présente deux rétrécissements ("beam waist") : entre les miroirs M1 et M2, et entre les miroirs M3 et M4. Le diamètre du faisceau entre M3 et M4 (0.7 mm) a été choisi pour être légèrement inférieur au diamètre de l'iris d'entrée de l'interféromètre (1 mm). De cette manière la fluorescence résultant de l'interaction entre la molécule et le faisceau laser peut être injectée dans l'interféromètre sans utiliser d'optique d'adaptation complexe. Pour définir les conditions de stabilité, il est nécessaire d'utiliser l'optique matricielle et les calculs dits de matrice ABCD [Siegman 86]. Cela permet de transformer le résonateur à quatre miroirs en un résonateur équivalent à deux miroirs. Les paramètres confocaux  $(z_0, z'_0)$  des deux waists  $(w_0, w'_0)$  de la cavité s'expriment alors en fonction des paramètres  $g_1$  et  $g_2$  :

$$z_0 = f \sqrt{\frac{g_1(1 - g_1 g_2)}{g_2}} \quad (1.13)$$

$$z'_0 = z_0 \left( \frac{g_2}{g_1} \right)$$

où  $f$  est la distance focale des miroirs M3 et M4,  $g_1 = 1 - \frac{l}{2f}$  et  $g_2 = 1 - \frac{l'}{2f}$ . Ce résultat peut se traduire sous la forme de courbes représentant la longueur  $l' = l_{tot} - l$  et le waist  $w'_0$

en fonction de  $l$  la distance entre les miroirs M3 et M4 figure 1.12.

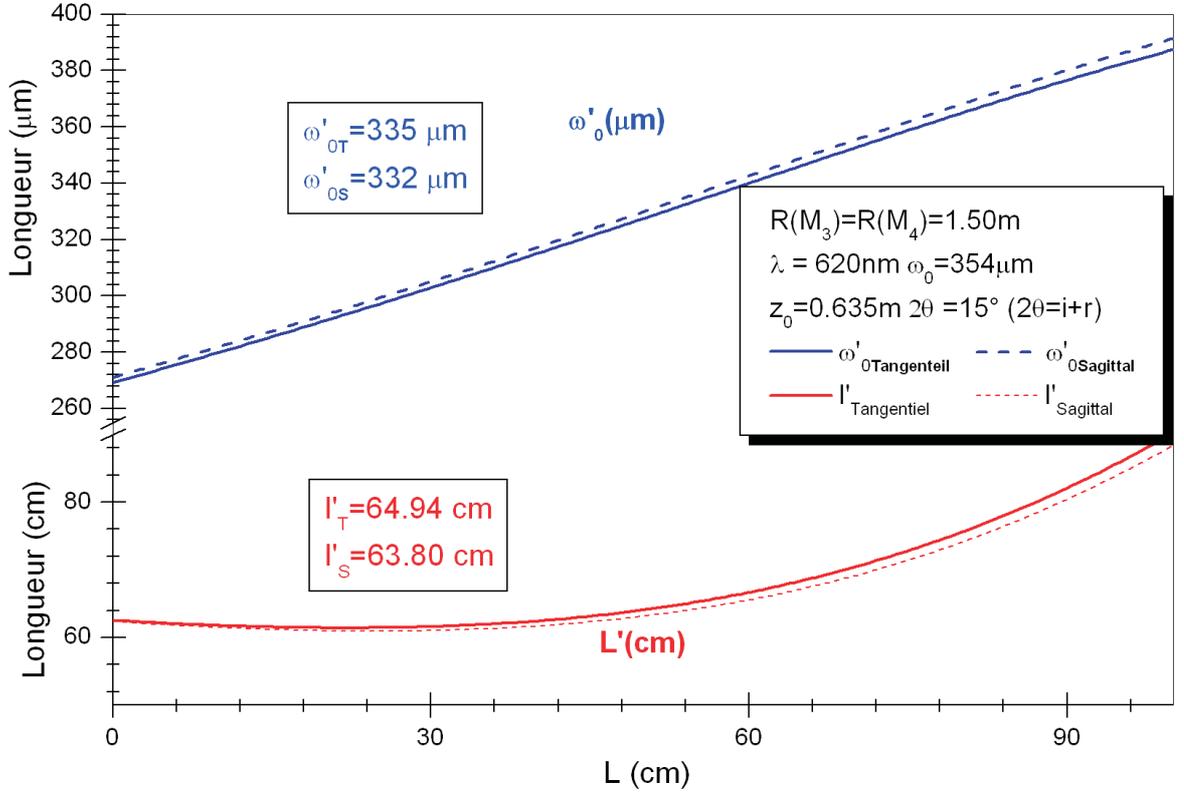


FIG. 1.12: Courbes de stabilité pour le plan sagittal et tangential d'une cavité symétrique en anneau.

En fixant comme contrainte un waist  $w_0 = 354 \mu\text{m}$  dans les deux plans, nous trouvons, suivant ces plans, des waist  $w'_0$  dont la taille est quasi identique ( $335 \mu\text{m}$  pour l'un et  $332 \mu\text{m}$  pour l'autre, figure 1.12) pour une longueur  $l = 55 \text{ cm}$  entre les miroirs M3 et M4 (figure 1.11). La longueur totale de la cavité est  $L_{tot} = 1.20 \text{ m}$ , et donc son intervalle spectral libre est  $FRS = \frac{1}{L_{tot}} = 250 \text{ MHz}$ . Ces dimensions représentent un bon compromis vis à vis de l'encombrement et de la stabilité de l'asservissement sur la résonance. De plus, le paramètre confocal choisi ( $z_0 = 0.635 \text{ m}$ ) permet de conserver un faisceau quasiment cylindrique dans la cavité ( $2z_0 \approx$  longueur de la cavité).

### 1.3.2.3 Pourquoi une cavité en anneau ?

Une cavité en anneau telle que celle présentée précédemment possède l'avantage d'être stigmatique puisque le rapport entre les dimensions du waist dans les plans sagittal et tangentiel est quasiment 1. De plus, comme il s'agit d'une cavité en anneau, l'onde laser à l'intérieur de celle-ci est progressive contrairement aux cavités linéaires où l'onde est stationnaire. Avec ces dernières, la réflexion sur le miroir d'entrée est redirigée vers le laser et peut le perturber. L'angle de réflexion différent pour une cavité en anneau permet de faire l'économie d'un isolateur de Faraday. L'espace disponible entre les miroirs M3 et M4 est suffisant pour accueillir une source d'assez grande dimension (35 cm de long) avec un waist dont la taille est proche du millimètre.

### 1.3.2.4 Optique d'adaptation du mode transverse

Le couplage de modes transverses consiste à exciter le mode TEM00 de la cavité externe grâce à un laser. Pour cela, le mode du laser doit être adapté de telle façon qu'après couplage, il corresponde en taille et position au mode transverse résonant dans la cavité. Les contraintes d'agencement du laboratoire place la cavité externe et plus précisément son waist  $w'_0$  à environ 3 mètres du laser à injecter. Le waist de ce dernier est situé à 10 cm de son coupleur de sortie et possède une taille  $w_{\text{tangentiel}} = 178 \pm 5 \mu\text{m}$  dans le plan tangentiel et  $w_{\text{sagittal}} = 220 \pm 8 \mu\text{m}$  dans le plan sagittal. Ces mesures ont été effectuées alors que le laser dispose d'un correcteur d'astigmatisme intracavité. Sans ce dernier, le rapport des waist est de l'ordre de 2, rendant difficile le couplage avec une cavité externe stigmatique.

La mise en forme du faisceau laser se fait grâce à des lentilles convexes. Il est possible de coupler le mode du laser avec celui de la cavité avec une seule lentille (voir annexe). Néanmoins, les distances amont et aval de la lentille sont incompatibles avec la disposition des éléments optiques (laser, cavité externe, ...) du laboratoire. De plus, l'insertion d'une cellule à l'intérieur de la cavité externe modifie ses conditions de stabilité. Il est alors nécessaire d'adapter légèrement le mode couplé. C'est pourquoi le couplage de mode est réalisé avec un télescope à deux lentilles. Les paramètres de ce dernier doivent répondre aux équations de

propagation d'un faisceau gaussien en présence d'une lentille (équations 1.14 et 1.15) :

$$d_1 = f + \frac{w_1}{w_2} \sqrt{f^2 - f_0^2} \quad (1.14)$$

$$d_2 = f + \frac{w_2}{w_1} \sqrt{f^2 - f_0^2} \quad (1.15)$$

où  $d_1$  et  $d_2$  sont les distances entre les waist amont  $w_1$  et aval  $w_2$  de la lentille,  $f$  la distance focale de la lentille et  $f_0 = \pi \frac{w_1 w_2}{\lambda}$  (voir figure 1.13). Ces relations sont valables pour des distances  $d_1$  et  $d_2$  supérieures à la distance focale de la lentille [Demtroeder 81].

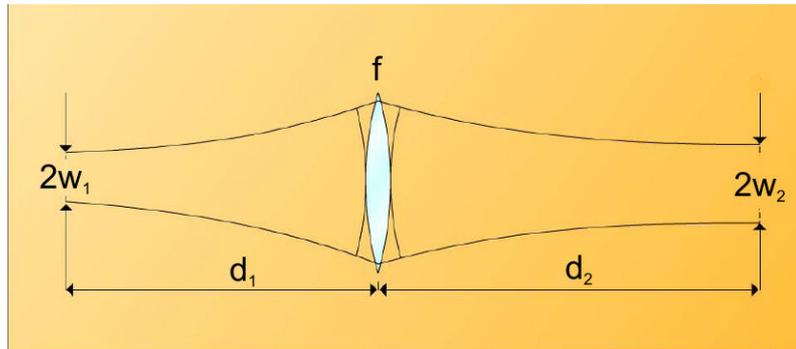


FIG. 1.13: Principe de propagation d'un faisceau gaussien en présence d'une lentille.

Nous choisissons pour le télescope des lentilles de distances focales 5 cm et 20 cm. Les distances et positions des différents waist pour  $\lambda = 620$  nm sont présentés figure 1.14.

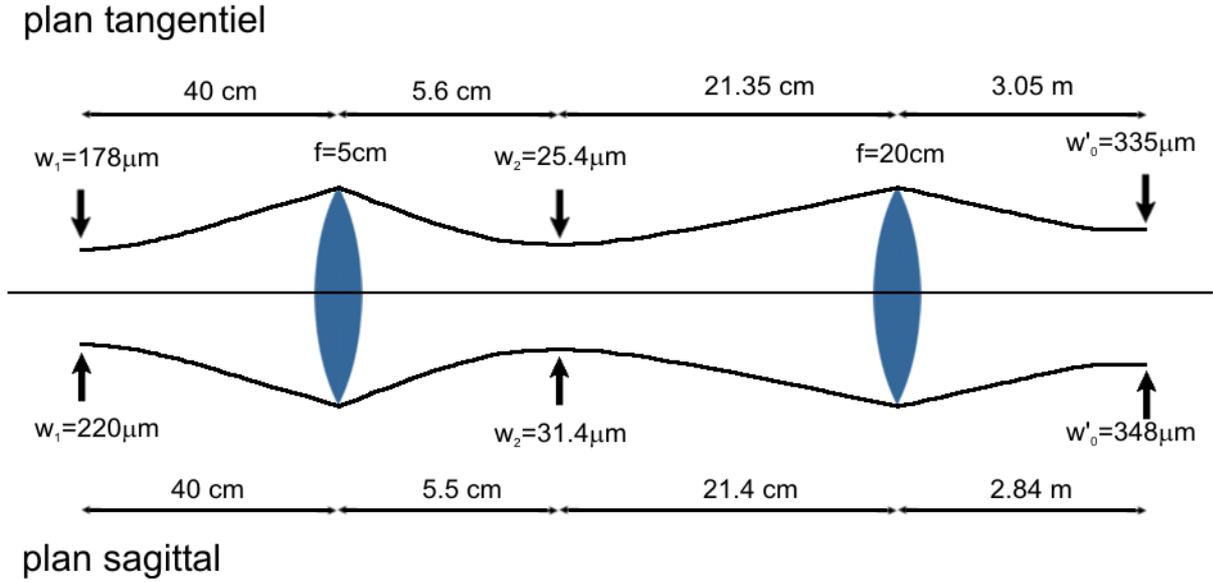


FIG. 1.14: Position et taille des waists au cours du couplage de mode entre le laser et la cavité externe.

La position du waist après couplage diffère selon que nous considérons le plan tangential ou le plan sagittal. Toutefois, le paramètre confocal représentant la distance entre le waist et la position du faisceau telle que son diamètre augmente d'un facteur  $\sqrt{2}$ , est de 57 cm. En d'autres termes, nous pouvons considérer que le faisceau mis en forme est quasiment cylindrique à une distance de 2.95 m de la deuxième lentille. La distance totale entre le laser et la cavité est de 3.62 mètres.

## 1.4 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental se compose d'une cavité externe destinée à stocker l'énergie d'un laser à colorant SP380 pompé par un laser à Argon ionisé SP2045. Ce dernier délivre une puissance de 15W en fonctionnement "toutes raies". Les colorants utilisés lors des expériences ICLIF présentées dans ce mémoire sont la Rhodamine 6G et la Coumarine 6. Ils nécessitent un pompage optique par les raies à 514,5 nm et 488.0 nm du laser Argon respectivement. La source moléculaire insérée dans la cavité produit une émission de fluorescence qui est analysée par un interféromètre Michelson commercial BOMEM DA3. La Rhodamine 6G émet de 565 nm à 630 nm, la Coumarine 6 de 532 nm à 560 nm.

### 1.4.1 Laser à colorant

Le laser à colorant SP380 est un laser monomode en anneau. Le résonateur se compose de quatre miroirs : trois sphériques et un coupleur de sortie plan. Le milieu amplificateur est un colorant dissous dans un solvant liquide. Ce dernier se présente dans la cavité sous la forme d'un jet laminaire de 0.2 mm d'épaisseur et de 5 mm de large. Le colorant circule à une vitesse proche de  $20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui limite le "quenching" dû aux états triplets. La longueur totale de la cavité est de 1.25 m, soit un intervalle spectral libre de 240 MHz. À l'intérieur de la cavité, sont disposés les éléments optiques qui rendent le laser monofréquence et permettent le balayage du mode temporel sélectionné. Un filtre de Lyot composé de trois lames biréfringentes dont l'épaisseur suit une progression géométrique permet de sélectionner une bande passante de 25 GHz. Ces lames sont orientées à l'angle de Brewster pour minimiser les pertes par transmission. En les faisant pivoter dans un plan qui contient leurs axes de biréfringence, nous pouvons sélectionner grossièrement la longueur d'onde du laser. Une "diode" optique permet d'obtenir une onde progressive à l'intérieur de la cavité. Ce dispositif fonctionne grâce à un aimant permanent et utilise la biréfringence induite par un champ magnétique (effet Faraday). La polarisation linéaire intracavité est alors tournée d'un angle  $\varepsilon$ . Une lame demi-onde compense ensuite cette rotation. Dans un sens de propagation, la polarisation subira une rotation d'angle  $\varepsilon$  par la lame à effet Faraday, puis une rotation d'angle  $-\varepsilon$  par la lame demi-onde. Dans le sens inverse, la polarisation subira une rotation de  $-\varepsilon$  par la lame demi-onde puis une rotation de  $-\varepsilon$  par la lame à effet Faraday, soit un angle total de  $-2\varepsilon$ . Cette nouvelle orientation de la polarisation ne respectera pas les conditions d'angle de Brewster sur les autres éléments optiques de la cavité, les pertes alors plus importantes empêcheront la construction de l'onde laser dans ce sens de propagation. Cet élément optique ne contredit en rien le principe de retour inverse de la lumière car le champ magnétique créé par l'aimant permanent n'est pas orienté dans la même direction suivant le sens de propagation de l'onde. Cet élément optique réduit la bande passante du laser à 2 GHz. L'insertion d'un étalon de Fabry-Pérot intracavité (FSR= 75 GHz) permet d'affiner la raie laser jusqu'à 40 MHz. Ce dernier est stabilisé en température. De plus, son mode est asservi de telle sorte que le maximum de la courbe de transmission corresponde avec la fréquence du laser. Pour cela, la longueur de l'étalon est modulée avec une fréquence de 2 kHz, une lame séparatrice et une photodiode permettant d'analyser l'intensité à la sortie du laser. Celle-ci varie à la fréquence de modulation. Lorsque la fréquence du laser correspond

au maximum de la fonction de transfert de l'étalon, la fréquence de modulation de l'intensité n'est plus 2 kHz mais 4 kHz (de plus amples détails seront donnés paragraphe 1.5.1). Une détection synchrone permet d'asservir le maximum du pic de transmission de l'étalon avec la fréquence du laser. Cette dernière est ajustée finement à l'aide d'un couple de lames galvanométriques dont la rotation dans les deux sens opposés autour d'axes verticaux, fait varier de manière continue le trajet optique de la cavité. Le laser est alors accordable de façon continue sur l'ensemble du domaine spectral accessible par le colorant mais avec une largeur de raie de 40 MHz. Cette largeur de raie est une largeur "intégrée". En d'autres termes, la largeur intrinsèque de la raie laser est inférieure au mégahertz, mais présente une excursion en fréquence dont l'enveloppe est de 40 MHz. Pour obtenir une raie stable, la fréquence du laser est asservie sur une cavité Fabry-Pérot externe de référence. Cette dernière est de finesse 2.5 et d'intervalle spectral 500 MHz. Le principe de l'asservissement est ici différent. La fonction de transfert du Fabry-Pérot est une fonction d'Airy. La basse finesse permet d'avoir une zone linéaire à mi-hauteur des maxima de cette fonction de part et d'autre de ces derniers. Le signal d'erreur est alors issu du rapport entre l'intensité mesurée à travers la cavité de référence et l'intensité incidente. Lorsque ce rapport vaut  $\frac{1}{2}$ , la fréquence du laser est la fréquence pour laquelle l'intensité transmise vaut la moitié de l'intensité incidente. C'est à dire que cette fréquence correspond à la zone linéaire de la fonction de transfert citée précédemment. L'asservissement se fait alors autour de cette fréquence. Avec cette méthode, le signal d'erreur est identique à la fonction d'Airy de la cavité de référence. La basse finesse de cette dernière permet d'obtenir une excursion en fréquence du signal d'erreur très importante de l'ordre de deux fois l'intervalle spectral du laser à colorant. Ceci présente l'avantage de fournir un signal d'erreur suffisamment large pour asservir le laser à partir de n'importe quelle fréquence. En d'autre termes, un signal de correction est toujours disponible quelque soit la fréquence du laser par rapport à la fréquence propre de la cavité de référence. En lui sommant une composante continue, le signal d'erreur voit son signe changer au passage du point d'asservissement. Toutefois, le choix des intervalles spectraux du laser et de la cavité est discutable. Le rapport  $\frac{500 \text{ MHz}}{240 \text{ MHz}}$ , proche de deux, présente un inconvénient si la fréquence du laser n'est pas assez stable. En effet, puisque le signal d'erreur suit la périodicité de la fonction d'Airy, la valeur du signal est elle aussi périodique. Lors d'une perturbation telle qu'une micro-bulle dans la circulation du colorant, la fréquence du laser peut passer d'une valeur à la valeur suivante de la fonction d'Airy (tout en restant asservi), soit un saut

de  $0.015 \text{ cm}^{-1}$ . Nous verrons plus tard que nous pouvons tirer parti de ce comportement de saut avec la cavité externe. Avec ce dispositif, le laser à colorant possède une raie dont la largeur de l'ordre du mégahertz peut s'adapter à la cavité externe que j'ai développée durant ma thèse.

### 1.4.2 Cavité externe

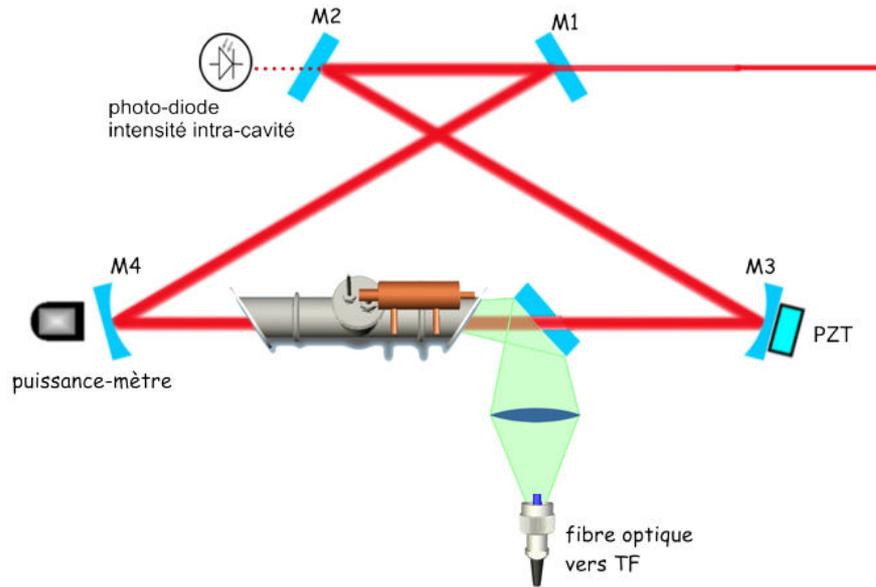


FIG. 1.15: Schéma de la cavité externe

Le couplage du mode spatial du laser (paragraphe 1.3.2) permet d'exciter le mode TEM<sub>00</sub> d'une cavité externe en anneau. Sa longueur totale est de 1.20 m et elle se compose de 4 miroirs (figure 1.15) : deux miroirs sphériques de rayons de courbure 1.5 m espacés de 54 cm et deux miroirs plans espacés de 5 cm dont un est le coupleur d'entrée avec un traitement anti-reflet sur la face extracavité. L'angle d'incidence est  $\theta = 17^\circ$ . Les deux waists présents dans la cavité se situent entre les miroirs M1 et M2, et entre les miroirs M3 et M4. La finesse de cette cavité varie avec la qualité des miroirs utilisés. Deux jeux de miroirs ont été commandés pour couvrir le domaine de longueur d'onde allant du bleu au rouge. La finesse est de 150 avec le jeu de miroirs pour le domaine 590 nm – 650 nm et de 170 avec le jeu de miroirs pour le domaine 490 nm – 600 nm. La courbe de transmission des miroirs pour le domaine 590 nm – 650 nm est présentée en annexe. Pour le second domaine

## 1.4. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

de longueur d'onde, la mesure du coefficient de transmission présente une erreur de l'ordre de 10% à cause des faibles signaux transmis par les miroirs. Le revêtement de ces derniers est choisi pour résister à une puissance de plusieurs dizaines de watts par centimètres carré. Les supports de miroirs sont fixés sur une table optique en acier posée sur une multi-couche caoutchouc/liège. Cette dernière est positionnée à l'intérieur d'une boîte dont les parois sont plus hautes que les supports de miroirs de sorte à minimiser les mouvements d'air à l'intérieur de la cavité. De plus, ces parois sont constituées d'une multi-couche de mousse-plomb-liège capable d'amortir les fréquences supérieures à 350 Hz (figure 1.16). Le miroir M3 est monté sur une cale piézoélectrique permettant de balayer la longueur de la cavité. La source moléculaire ainsi que le système de détection de la fluorescence sont positionnés sur la table optique. La fluorescence est acheminée vers le spectromètre TF par une fibre optique multi-mode de  $200\ \mu\text{m}$  de diamètre de cœur.

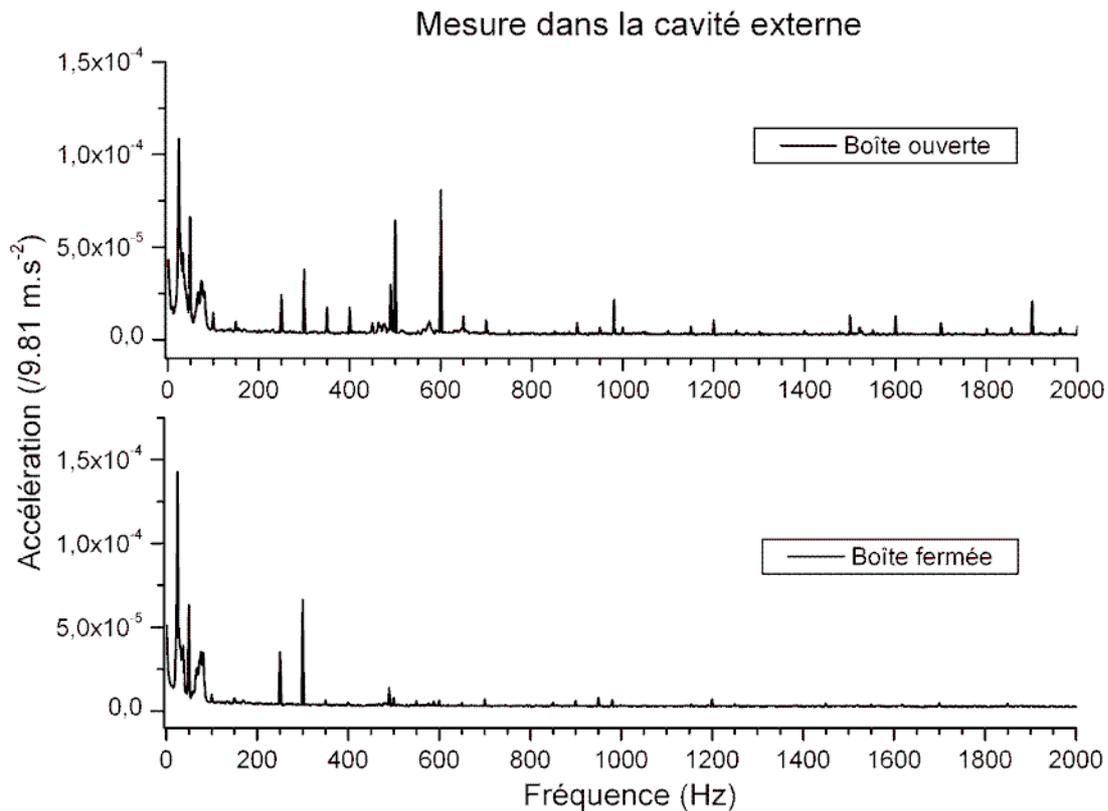


FIG. 1.16: Mesures vibro-acoustique à l'aide d'un oscillateur à quartz à l'intérieur de la boîte contenant la cavité externe. Mesures effectuées avec tous les instruments en fonctionnement.

### 1.4.3 Spectromètre à Transformée de Fourier

Le spectromètre est un interféromètre à deux ondes BOMEM DA3. La partie optique est essentiellement constituée d'un interféromètre de Michelson. La résolution maximale de l'interféromètre est de  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  vers  $10000 \text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, cette résolution de 500000 est peu utilisée en raison des temps d'enregistrement nécessaires (plusieurs heures). La précision du spectromètre est possible grâce à la connaissance rigoureuse de la position du miroir mobile de l'interféromètre. Ce dernier se déplace sur plus d'un mètre (1.25 m pour  $0.002 \text{ cm}^{-1}$ ) en restant constamment aligné avec l'axe optique de l'appareil. L'enregistrement des franges d'interférence d'un laser HeNe mono-mode asservi en température permet de connaître avec précision la position du miroir mobile. L'échantillonnage de l'interférogramme se fait de une à deux fois par interfrange suivant que le domaine spectral exploré est dans l'infrarouge ou dans une région proche de celle du laser HeNe. Puisque la vitesse du miroir est de  $0.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , la fréquence d'échantillonnage est de 6.3 kHz ou 12.6 kHz selon la relation  $F = 2v\sigma$ . Le déplacement du miroir est continu tout au long de l'enregistrement, les données sont acquises "au vol". Les fréquences optiques et les intensités des raies composant le rayonnement de fluorescence sont calculées par la transformée de Fourier de l'interférogramme. Cela signifie que l'intensité lumineuse des ces raies ne doit pas varier au cours de l'acquisition d'un interférogramme pour être ensuite recalculées avec précision. Les variations d'intensité du signal de fluorescence sont toutefois possibles, mais doivent avoir lieu à des fréquences supérieures à la fréquence d'échantillonnage. La conception même du système d'acquisition des données de l'interféromètre ne permet pas de le synchroniser avec par exemple le passage en résonance d'une cavité externe. Par conséquent, pour fonctionner correctement, la cavité externe de l'expérience ICLIF doit rester en permanence en résonance avec l'onde laser incidente, laquelle doit aussi rester résonante avec la transition moléculaire sélectionnée. En outre, les fluctuations d'intensités doivent avoir lieu à des fréquences bien supérieures à 12.6 kHz. Pour cela, la cavité externe doit disposer d'un système d'asservissement sur l'onde laser incidente. Pour augmenter le rapport signal sur bruit du spectre TF, les interférogrammes sont sommés entre eux et l'opération de transformée de Fourier est effectuée sur cette somme. Les variations de niveau de signal entre les interférogrammes, si elles sont moins préjudiciables qu'au cours de l'acquisition de l'un de ces derniers, se traduisent par une augmentation du bruit sur les spectres. En conséquence, l'émission de fluorescence, et donc l'ensemble de la chaîne de production de cette fluorescence doit être stable pendant toute la

durée d'enregistrement. Les durées typiques d'enregistrement de spectre à une résolution de  $0.015 \text{ cm}^{-1}$  varie de vingt minutes à une heure. Les réglages de la cavité externe, ainsi que celles de la source moléculaire et du laser à colorant, doivent demeurer stables au cours de cette durée.

### 1.5 Asservissement de la cavité externe

Les interférences constructives à l'intérieur de la cavité externe ont lieu lorsque sa longueur optique est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde du laser injecté. Les variations de longueur naturelles d'un tel dispositif font que la cavité est régulièrement en résonance avec l'onde incidente, mais ceci de manière et pour une durée aléatoire. Comme nous l'avons vu paragraphe 1.4.3, il est nécessaire de maintenir en permanence la cavité en résonance avec l'onde laser incidente. Pour cela, il faut asservir la longueur de la cavité à l'onde laser. Il est aussi possible d'asservir le laser sur la cavité. La cavité externe joue alors le rôle de la cavité de référence. Toutefois, pour réaliser une expérience de fluorescence dispersée, la fréquence excitatrice doit être fixe. Dans le cas d'un asservissement laser sur cavité, la fréquence optique est commandée par la longueur de la cavité. Les variations de cette même longueur ne permettent pas de considérer la cavité externe comme une cavité de référence, il est alors indispensable d'asservir la fréquence optique sur une référence extérieure telle qu'une transition de l'iode par exemple. Devant la complexité d'un tel montage, j'ai fait le choix d'asservir la cavité sur l'onde laser. Toutefois, l'asservissement inverse a été testé avec succès sur de courts intervalles temporels et sans référence extérieure.

Un asservissement est possible dès lors qu'il est possible de générer un signal d'erreur dont le signe algébrique change suivant le sens de la correction à effectuer. Une boucle de rétro-action permet ensuite de faire l'éventuelle correction. Je présente ici les quatre types d'asservissement que j'ai considérés pour maintenir la cavité externe en résonance avec l'onde du laser à colorant.

#### 1.5.1 Asservissement par détection synchrone

##### 1.5.1.1 Principe de fonctionnement

La détection synchrone est un mode opératoire couramment employé dans les laboratoires pour mettre en évidence des signaux dont l'amplitude peut être plusieurs ordres de grandeur inférieure au bruit ambiant [Scofield 94]. Le principe général consiste à moduler à

une fréquence  $f_0$  un phénomène physique de façon à moduler par exemple le signal détecté par une photodiode. Une "détection synchrone" permet alors d'extraire la partie modulée à la fréquence  $f_0$  dans le signal mesuré. Le signal  $V_{in}$  de la photodiode constitue le signal d'entrée du dispositif :

$$V_{in} = V_0 \cos(2\pi f_0 t + \delta) + V_n(t) \quad (1.16)$$

où l'amplitude  $V_0$  représente l'excursion maximale du signal modulé et  $V_n(t)$  le bruit. Le premier traitement de ce signal d'entrée est son amplification sélective en fréquence. Puisque le signal à détecter est à la fréquence  $f_0$ , il n'est pas nécessaire d'amplifier les autres fréquences qui composent le signal. Le résultat est alors multiplié par la tension  $V_{osc}$  provenant d'un oscillateur. Cette tension périodique à fréquence  $f_1$  qui est généralement synchronisée avec une tension périodique de référence. La tension de sortie de l'oscillateur est soit une sinusoïde soit une tension créneaux. Les tensions créneaux sont utilisées car elles sont plus faciles à fabriquer à partir de transistors en mode commutation qu'une tension sinusoïdale et leur multiplication avec le signal d'entrée (1.16) devient très facile. Il suffit en effet de changer la polarité du signal  $V_{in}$  suivant la polarité du signal  $V_{osc}$ . Dans ce cas, nous considérons la tension  $V_{osc}$  sous sa décomposition de Fourier :

$$V_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4E_0}{(2n+1)} \sin [(2n+1)2\pi f_1 t + \phi_n] \quad (1.17)$$

En choisissant la fréquence  $f_1 = f_0$  et en synchronisant les tensions  $V_{in}$  et  $V_{osc}$  en phase, le résultat de la multiplication des deux signaux est une tension qui s'exprime sous la forme :

$$V_m = \frac{1}{2} V_0 [\cos(2\pi t(f_0 - f_0)) + \cos(2\pi t(f_0 + f_0))] \quad (1.18)$$

si nous ne considérons pas les harmoniques supérieurs à deux. La synchronisation en phase se fait alors par détection d'un signal à  $2f_0$  (figure 1.17). La composante continue de (1.18) est alors directement proportionnelle à la tension d'entrée  $V_0$ . Il suffit alors de filtrer cette composante continue avec un montage intégrateur dont la fréquence de coupure est inférieure à la seconde harmonique de  $f_0$ . En plus de sélectionner uniquement les basses fréquences, l'intégration permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. En général, ce dernier est dit "blanc" et son intégration dans le temps se traduit par un signal nul. La rapidité et la qualité

du signal de sortie de la détection synchrone dépendent alors de la constante de temps de l'intégrateur. Plus celle-ci est grande, plus le système est lent mais plus le signal est "propre".

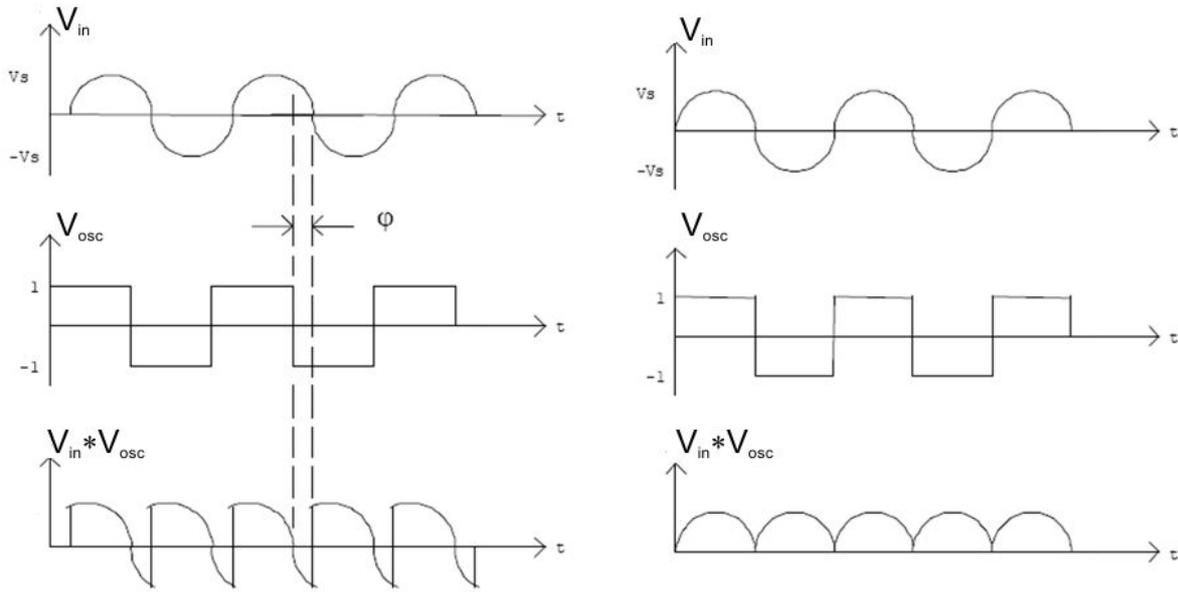


FIG. 1.17: Signaux  $V_{in}$ ,  $V_{osc}$ ,  $V_{in} \times V_{osc}$  dans un dispositif à détection synchrone.

### 1.5.1.2 Application à l'asservissement en fréquence d'une cavité

L'asservissement d'une cavité externe sur l'onde laser incidente consiste en réalité à asservir la cavité en longueur. La longueur est celle qui permet d'avoir un pic de transmission de la cavité pour l'onde laser incidente. Le signal d'erreur qui permet l'asservissement est généré grâce à la modulation de la longueur de la cavité. Pour une amplitude de modulation donnée, la valeur de l'intensité lumineuse transmise par la cavité varie comme la dérivée première de la fonction de transfert de cette dernière (figure 1.18).

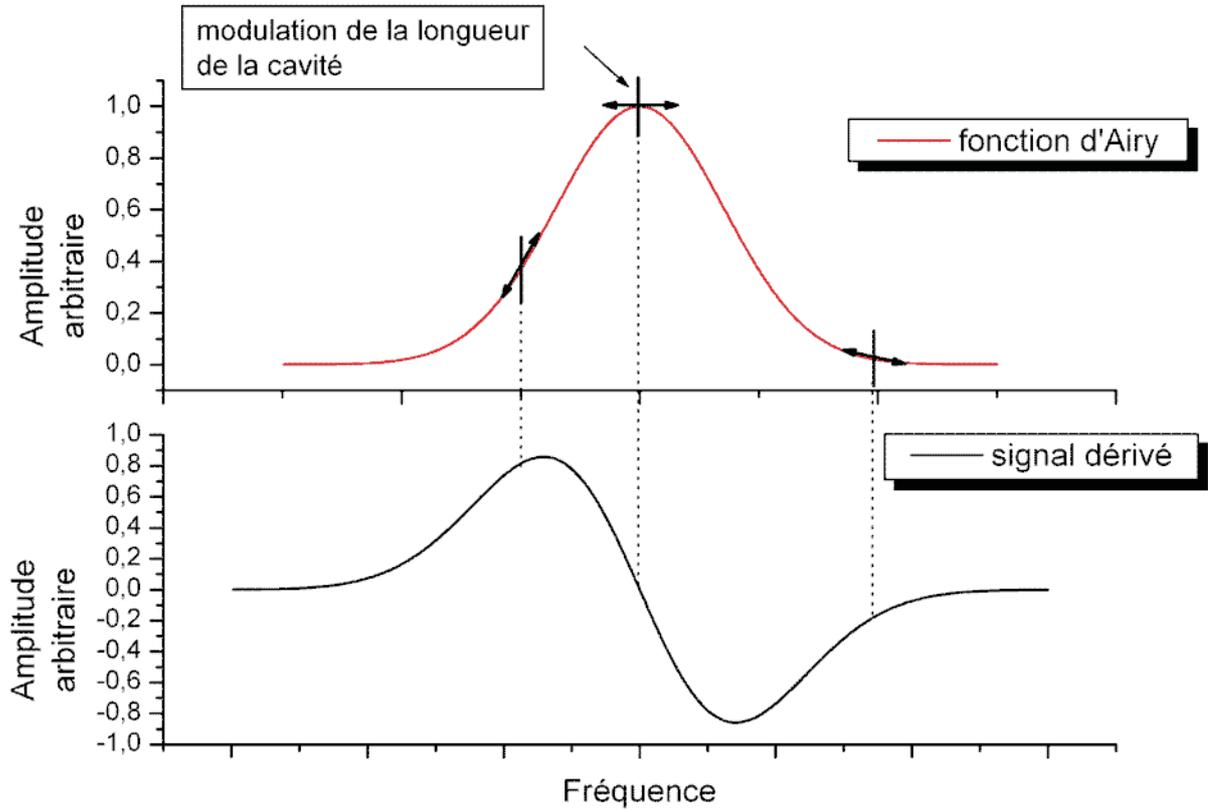


FIG. 1.18: Modulation autour du maximum de la fonction d'Airy de la cavité (en haut) correspond à la dérivée de cette fonction (en bas).

La dérivée est un signal "dispersif" qui peut être utilisé pour l'asservissement. Pour employer une détection synchrone, nous balayons la longueur de la cavité grâce à une cale piézoélectrique, à la fréquence  $f_0$ . Une photodiode placée à l'extérieur de la cavité recueille l'intensité de fuite transmise par un des miroirs. Ce signal constitue la tension  $V_{in}$  de la détection synchrone. Le signal de modulation constitue le signal  $V_{osc}$ . Lorsque la boucle d'asservissement est fermée, le signal de sortie de la détection synchrone est ajouté au signal de modulation grâce à un circuit sommateur. L'asservissement a donc lieu autour du maximum de l'intensité transmise par la cavité externe. Lorsque la cavité est asservie sur le laser, le signal de sortie de la détection synchrone est nul, et le seul signal envoyé à la cale piézoélectrique est le signal de balayage. La cavité oscille donc en permanence autour de la résonance avec l'onde laser incidence. Le temps de réponse de l'asservissement est directement relié à la constante de temps de l'intégrateur. Le modèle que j'ai utilisé dispose d'une constante de temps minimum de 1 ms. Un laser HeNe a été utilisé pour valider le dis-

positif complet. Il s'agit d'un laser multimode non-stabilisé. Il est inséré dans une enceinte cylindrique remplie de polystyrène expansé jouant le rôle d'isolant thermique. Le laser est en contact avec un réservoir de chaleur constituant la source froide du dispositif. De cette manière, le flux thermique est "canalisé" en permanence vers un réservoir. La stabilité en fréquence des modes du laser intervient au bout d'une quinzaine de minutes par rapport aux quarante cinq minutes nécessaires auparavant. Après une adaptation convenable du mode transverse du laser, cette stabilité est suffisante pour asservir sans difficulté la cavité externe sur l'un des mode du laser HeNe rouge. La bande passante d'un des modes du laser est bien inférieure à celle de la cavité. Le niveau du signal de fuite du miroir indique une puissance intracavité dont l'oscillation résiduelle est de 5% avec une fréquence de modulation  $f_0 = 2.1$  kHz. Toutefois, ces oscillations résiduelles représentent plus de 25% du signal de fuite lorsque les autres instruments du laboratoire sont mis en marche (laser Argon, circulateur de colorant....). Les principales composantes de fréquences de cette oscillation sont les différentes harmoniques de la fréquence de modulation.

En introduisant une cellule, contenant de l'iode sous faible pression, à l'intérieur de la cavité, nous pouvons enregistrer un spectre de fluorescence dispersée. La transition moléculaire est choisie pour absorber faiblement le rayonnement laser. Dans le cas contraire, la finesse de la cavité est fortement diminuée par les pertes dues à l'absorption. L'intérêt autre que démonstratif d'une telle expérience intracavité en est d'autant plus réduit. La fréquence de modulation pour laquelle le dispositif de cavité externe-détection synchrone donne de meilleurs résultats est  $f_0 = 4$  kHz. Les oscillations résiduelles (25% du signal) sont principalement composées des harmoniques de la fréquence de modulation. Pour minimiser les variations d'intensité lors de l'enregistrement d'un spectre TF, les modulations d'intensité doivent avoir lieu à des fréquences supérieures à la fréquence d'échantillonnage. Avec une vitesse de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre de  $0.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , la fréquence d'échantillonnage est de 12 kHz. Un filtre numérique passe-bas dont la fréquence de coupure est 20 kHz permet d'éliminer la fréquence de modulation  $f_0 = 25$  kHz. Toutefois, les variations d'intensités restent trop importante pour obtenir un bon rapport signal sur bruit (voir figure 1.19).

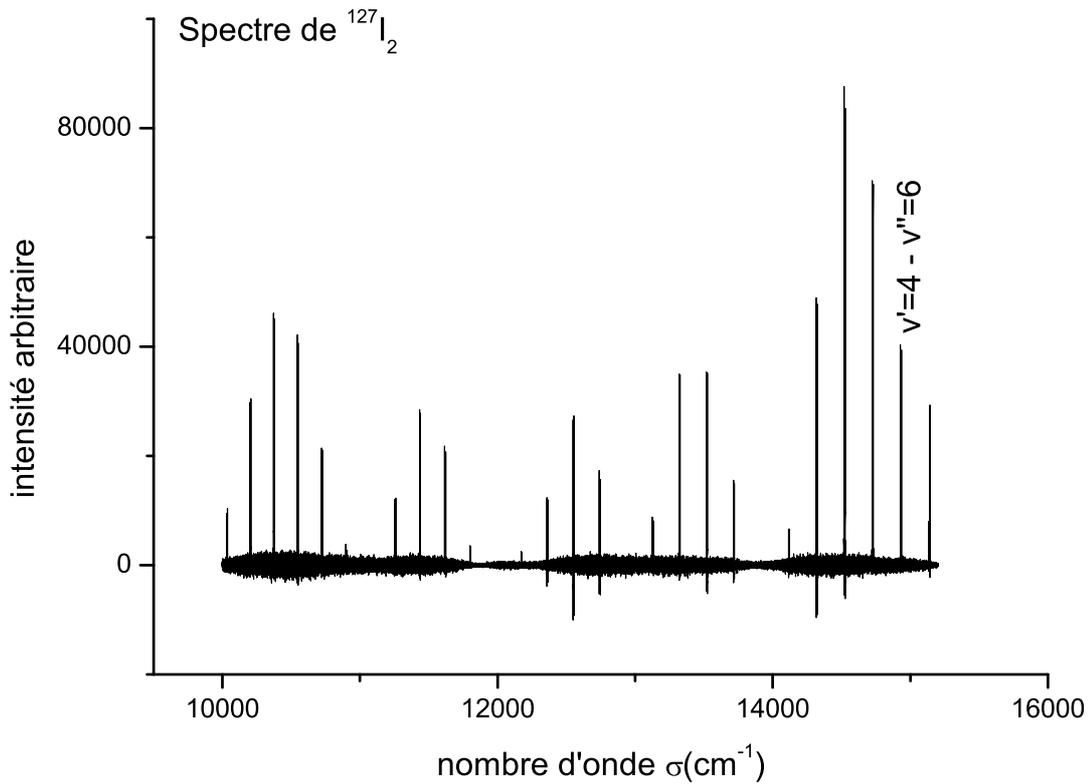


FIG. 1.19: Exemple de spectre d'iode moléculaire intra-cavité avec un asservissement par détection synchrone.

La limitation principale de ce type d'asservissement est la fréquence de réponse de l'intégrateur présent dans la détection synchrone ainsi que les actuateurs dont les fréquences doivent être très supérieures à la fréquence d'échantillonnage du spectromètre.

### 1.5.2 Asservissement Pound-Drever-Hall

L'asservissement proposé par Pound *et al.* était à l'origine destiné au domaine des micro-ondes. Son adaptation dans le domaine optique donne aujourd'hui lieu à de très hautes performances en termes de largeur de raie laser et de stabilité de fréquence.

#### 1.5.2.1 Principe général

Cet asservissement repose sur le phénomène optique de réflexion d'une onde sur un résonateur optique. Le résultat de la réflexion d'un faisceau laser parfaitement couplé à une

cavité optique externe peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux champs (équation 1.5) : le champ réfléchi directement par le coupleur d'entrée et le champ transmis par la cavité. La part de ce dernier dépend fortement de la fréquence optique du champ incident. Si la fréquence du champ incident correspond à l'une des fréquences propres de la cavité, le coefficient de réflexion devient nul et l'intensité réfléchie est minimale. Dans le cas contraire, le champ est presque complètement réfléchi. Cette dépendance en fréquence du coefficient de réflexion est à l'origine de la création d'un signal d'erreur. Nous pouvons, à partir d'un faisceau initial créer des bandes latérales dont la fréquence est différente de la fréquence initiale. Grâce à une cellule de Pockels, nous pouvons moduler rapidement la phase d'une onde. Le résultat de cette modulation, après une analyse en série de Bessel, est composé de trois ondes dont les pulsations sont  $\omega$ ,  $\omega - \Omega$  et  $\omega + \Omega$ , si nous négligeons les termes d'ordres supérieurs, où  $\omega$  est la pulsation de l'onde porteuse et  $\Omega$  est la pulsation de modulation de la cellule de Pockels. Le coefficient de réflexion est donc différent pour ces trois ondes. L'intensité réfléchie est donc principalement une onde à la pulsation  $\omega$ , issue de la composition de la porteuse avec les bandes latérales et de la composition des bandes latérales avec elles-même. Cela se traduit par une intensité présentant des battements aux pulsations  $\Omega$  et  $2\Omega$ . La partie oscillant à la pulsation  $\Omega$  possède deux parties dépendant respectivement du  $\sin \Omega$  et du  $\cos \Omega$  [Black 01].

Le fait de moduler la fréquence du laser se traduit de la même façon que lorsque la longueur de la cavité est modulée à fréquence de laser fixe. Nous obtenons un signal dont l'allure est la dérivée de la fonction d'Airy de la cavité. Si la fréquence de modulation est faible, l'onde intracavité a le temps de suivre la modulation. Seule la partie en cosinus subsiste dans l'intensité réfléchie et celle-ci décrit la dérivée de la fonction d'Airy.

### 1.5.2.2 Particularité lors d'une modulation à haute fréquence

Lorsque la modulation de l'onde a lieu à des fréquences élevées, l'onde à l'intérieur de la cavité n'a pas le temps de prendre en compte l'effet de modulation. L'intensité transmise par la cavité est en fait la moyenne temporelle de la fréquence modulée. En d'autres termes, la cavité joue le rôle de référence de fréquence pour l'onde laser incidente. Cet effet est d'autant plus marqué que la cavité est de haute finesse, c'est à dire que la durée pendant laquelle, un photon est piégé à l'intérieur de cette cavité, est grande. L'intensité réfléchie pour un faisceau parfaitement couplée est alors quasi-nulle. Si la fréquence de modulation

de la cellule de Pockels est suffisamment grande, les bandes latérales aux pulsations  $\omega - \Omega$  et  $\omega + \Omega$  ne voient pas le même coefficient de réflexion que l'onde à la pulsation  $\omega$ . Ces bandes sont complètement réfléchies et le signal d'erreur ainsi obtenu est représenté figure 1.20.

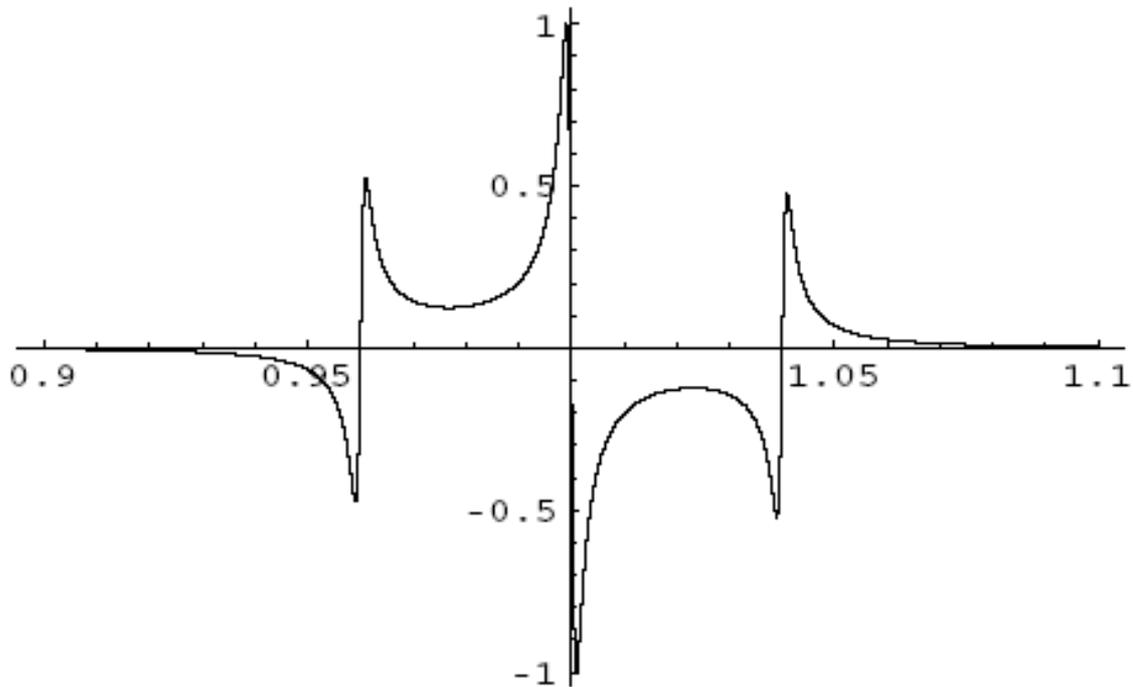


FIG. 1.20: Allure du signal d'erreur de la méthode Pound-Drever-Hall.

Le terme proportionnel à  $\sin \Omega$  dans l'intensité réfléchie devient prépondérant et contient toute l'information nécessaire à l'asservissement [Black 01]. L'intensité réfléchie est mesurée par un photodétecteur rapide est multipliée avec la fréquence de modulation de la même manière qu'un dispositif à détection synchrone, mais à des fréquences de l'ordre de la dizaine de mégahertz. Un filtre passe-bas suffit alors pour extraire l'amplitude du signal d'erreur. Ce type d'asservissement permet d'obtenir des stabilités de fréquence du tout premier ordre. Il permet par exemple d'atteindre des largeurs de raie inférieures au kilohertz avec des lasers à colorant [Kallenbach 89]. Néanmoins, il nécessite un ensemble de dispositifs électroniques adaptés au domaine des radio-fréquences pour la boucle de contre-réaction. De plus, la modulation qui permet de créer le signal d'erreur a lieu grâce à un modulateur électro-optique (EOM). Le domaine de fréquence alors atteint pour les corrections est de

l'ordre de plusieurs mégahertz. Des corrections aussi rapide ne peuvent pas être effectuées avec une cale piézoélectrique, mais avec une cellule de Pockels intracavité. Les corrections aux fréquences plus basses sont réalisées avec une cale piézoélectrique et un dispositif du type lames galvanométriques.

### 1.5.3 Asservissement "Tilt Locking"

D.A. Shaddock *et al.* ont proposé une méthode originale d'asservissement d'un laser sur une cavité optique de référence [Shaddock 99]. De la même manière que la technique Pound-Drever-Hall, ce système utilise la composition de plusieurs ondes à la réflexion sur le coupleur d'entrée d'une cavité optique. Une cavité optique décompose le champ d'un faisceau incident désaligné en plusieurs modes transverses d'ordre élevé et de fréquence de résonance différentes de l'onde incidente [Siegman 86]. Les interférences entre ces modes sont utilisées à la réflexion sur le coupleur d'entrée de la cavité pour créer un signal d'erreur. Les champs réfléchis sont représentés figure 1.21.

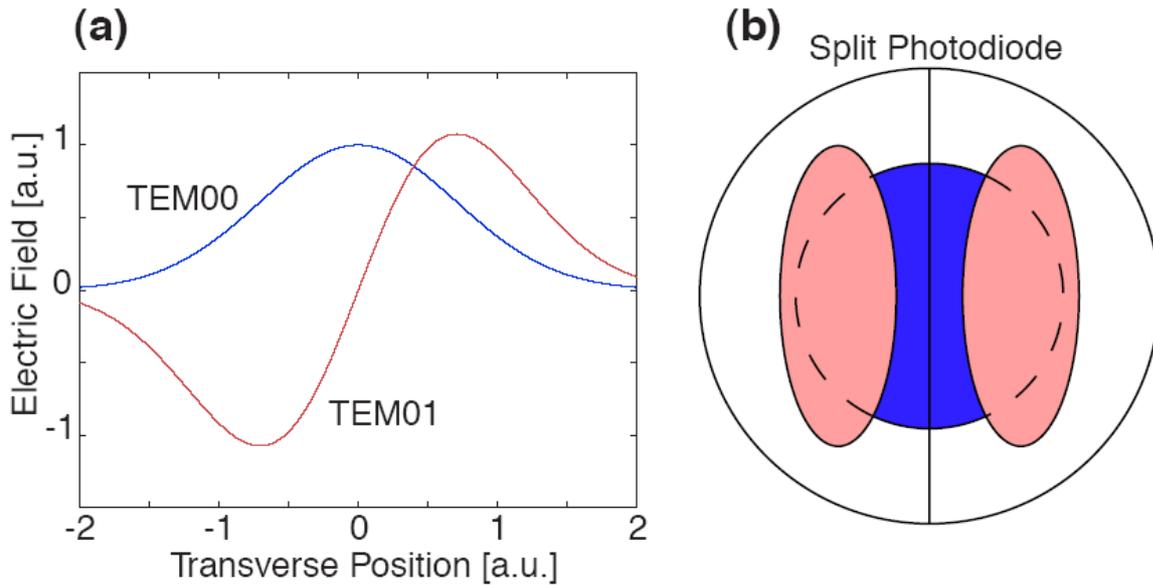


FIG. 1.21: Amplitudes des champs TEM00 et TEM01 (a) et projection des intensités correspondantes sur le cadran d'une photodiode (b) [Shaddock 99]

Lorsque la cavité est en résonance (mode TEM00 résonant), les interférences des champs sont symétriques sur les deux cadrans de la photodiode. La différence des inten-

sités alors mesurées est nulle. Lorsque la fréquence de l'onde incidente ne correspond pas à la fréquence de résonance de la cavité, le mode TEM<sub>00</sub> est déphasé. La résultante de l'interférence entre les deux modes spatiaux est alors dissymétrique. Le signal d'erreur est produit avec une simple photodiode à deux cadrans. Toutefois, si cet asservissement donne des résultats de la même qualité que l'asservissement Pound-Drever-Hall [Slagmolen 02], il est très sensible aux variations de positions du faisceau laser. Ces variations sont courantes avec un laser à colorant où il est souvent nécessaire de reprendre les réglages de la cavité du laser lors d'un changement de domaine spectral. De plus, les variations de l'indice de réfraction de l'air dues à un mouvement quelconque dans la pièce suffisent à modifier la position du faisceau sur la photodiode de détection. Il apparaît que cet asservissement, s'il est peu cher en instruments de détection, est difficile à mettre en œuvre au laboratoire avec des lasers à colorant.

#### **1.5.4 Asservissement par la méthode de Hänsch & Couillaud**

La plupart des lasers accordables sélectionnent leur longueur d'onde par des éléments intracavité à l'angle de Brewster. Par conséquent, l'onde laser est linéairement polarisée. La méthode proposée par T.W. Hänsch et B. Couillaud en 1980 utilise cette caractéristique pour asservir un résonateur optique sur une onde laser polarisée [Hänsch 80].

##### **1.5.4.1 Principe de fonctionnement**

Cette méthode repose sur l'analyse ellipsométrique de la polarisation d'une onde après sa réflexion sur le coupleur d'entrée d'un résonateur optique (figure 1.22).

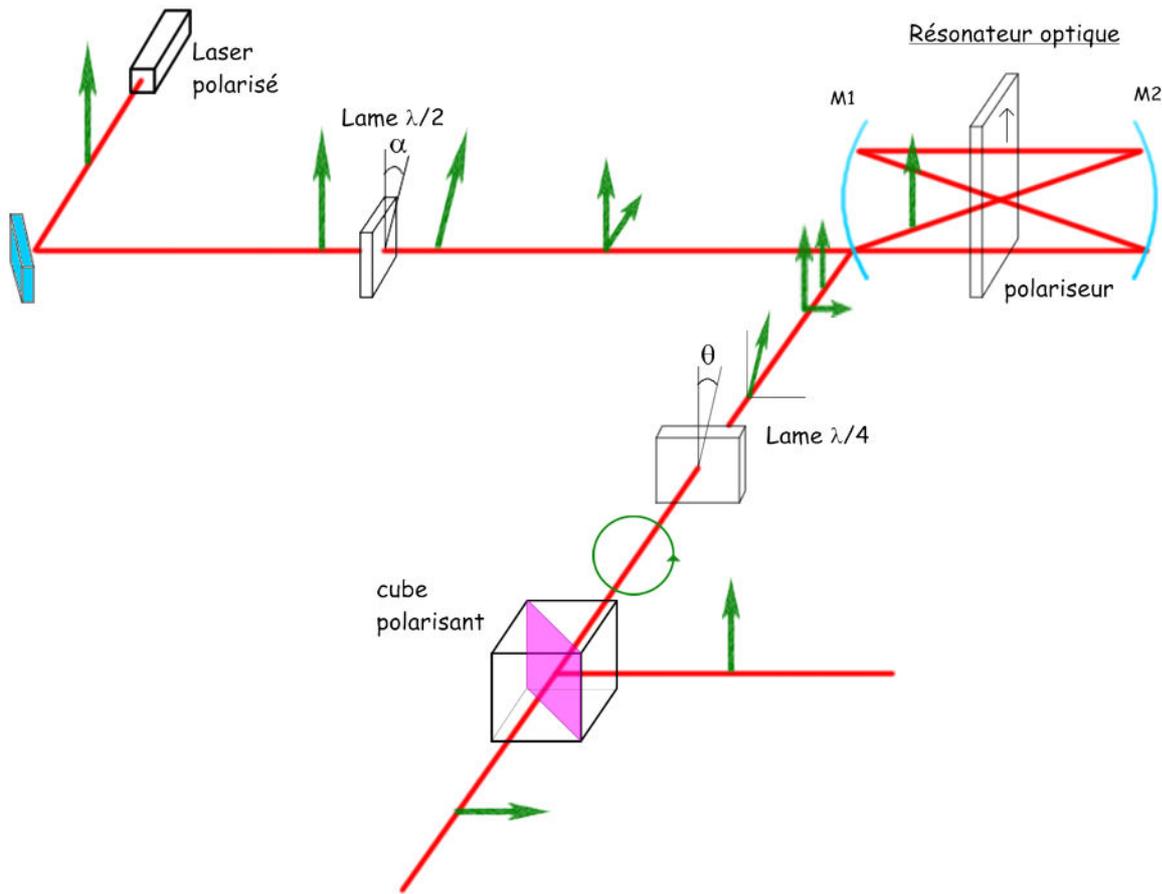


FIG. 1.22: Principe de la création d'un signal d'erreur par la méthode de Hänsch & Couillaud.

Pour cela, la polarisation de l'onde laser tourne par rapport à sa direction initiale grâce à une lame demi-onde. Nous pouvons donc décomposer la polarisation résultante suivant deux axes orthogonaux. L'onde est ensuite couplée avec le résonateur optique à l'intérieur duquel est disposé un polariseur ou une lame à l'angle de Brewster. Cet élément optique a pour but de sélectionner une seule composante de polarisation de l'onde incidente. Dans l'application qui nous concerne, la polarisation sélectionnée est celle dont l'amplitude est la plus importante pour maximiser la puissance disponible intracavité. La polarisation après la réflexion sur le coupleur M1 est donc la somme des polarisations incidentes avec la polarisation provenant du résonateur. Aucune relation de phase particulière n'existe entre ses deux ondes, le résultat est donc une polarisation a priori elliptique. L'ellipsomètre qui mesure cette ellipticité et génère ainsi le signal d'erreur, est composé d'une lame quart d'onde et d'un cube polarisant. L'axe

rapide de la lame quart d'onde présente un angle de  $45^\circ$  avec les axes du cube polarisant. Ce dernier sépare les composantes de polarisation suivant deux directions perpendiculaires. L'analyse par ce dispositif d'une polarisation elliptique se traduit par deux polarisations d'amplitudes différentes. Lorsque le résonateur optique est en résonance avec l'onde laser incidente, le trajet optique de l'onde entre ses miroirs est égal à un nombre entier de fois la longueur d'onde du laser. En d'autres termes, la polarisation transmise par le résonateur est en phase avec la l'onde incidente. La combinaison des ondes réfléchies directement et transmise est alors une polarisation linéaire. Après le passage de la lame quart d'onde, la polarisation est circulaire, droite ou gauche suivant la base considérée. Le cube polarisant se comporte alors comme un polariseur à  $45^\circ$ . Les amplitudes des champs après le cube sont alors identiques, marquant ainsi la condition de résonance du résonateur optique avec l'onde laser incidente.

#### 1.5.4.2 Forme du signal d'erreur

Techniquement, le signal d'erreur provient de la différence des deux intensités lumineuses sortant du cube polarisant. La forme analytique du signal d'erreur peut alors être calculée grâce au formalisme de Jones [Huard 97], bien adapté au traitement des ondes parfaitement polarisées. Avec ce formalisme, une onde est représentée par un vecteur à deux composantes dont chacune est la projection du champ électrique sur une base orthonormée. Pour des raisons de facilité d'écriture, la base choisie est celle des états de polarisation linéaire et les axes sont parallèles aux axes du laboratoire ( $O_x$  : horizontal ou dans la plan parallèle,  $O_y$  : vertical ou dans le plan perpendiculaire au plan de la cavité). Chaque élément optique est représenté par une matrice  $2 \times 2$ , correspondant à la fonction de transfert de cet élément. De même, nous pouvons représenter le résonateur optique sous forme matricielle. L'expression générale du champ réfléchi par M1 est donnée par l'équation (1.5). À l'intérieur du résonateur, est disposée une lame à l'angle de Brewster ayant pour rôle de sélectionner une polarisation intracavité. La polarisation parallèle au plan d'incidence, ici le plan horizontal, est totalement transmise. La composante perpendiculaire voit quant à elle un coefficient de réflexion de l'ordre de 30% par passage. Compte tenu que le champ transmis par M1 provient des multiples passages à l'intérieur de la cavité externe, nous négligerons la composante

perpendiculaire. La matrice de Jones a donc la forme :

$$\begin{bmatrix} \frac{r_1^2 - r e^{j\phi}}{r(1 - r e^{j\phi})} & 0 \\ 0 & r_1 \end{bmatrix}$$

L'expression du champ après le cube polarisant (figure 1.22) est donnée par le produit matriciel :

$$[\text{cube polarisant}] [Lame \lambda/4] [\text{cavité}] [lame \lambda/2] \vec{E}_{laser} \quad (1.19)$$

Le détail du calcul est donné en annexe. Le signal d'erreur, provenant de la différence des deux intensités séparées par le cube, vaut alors :

$$I_0 \frac{r T_1 \sin(4\alpha) \sin \phi}{(1 - r)^2 + 4r \sin^2 \left( \frac{\phi}{2} \right)} \quad (1.20)$$

où  $I_0$  est l'intensité du laser incident,  $T_1$  le coefficient de transmission en intensité du miroir M1. Ce signal possède un signe et son étendue est supérieure à celle du signal généré par une modulation de longueur de cavité (figure 1.23).

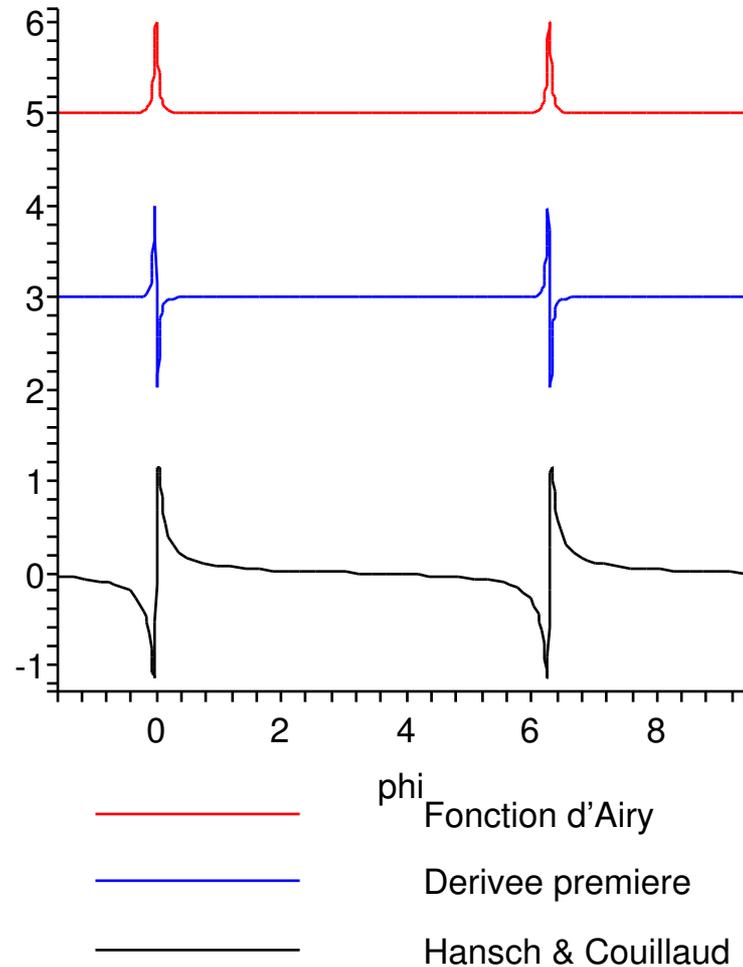


FIG. 1.23: Fonction d'Airy de la cavité externe (en haut), signal d'erreur obtenu par modulation (milieu), signal d'erreur obtenu par la méthode de Hänsch & Couillaud

Puisque un signal est présent sur tout l'intervalle spectral libre, l'asservissement peut avoir lieu à partir de n'importe quelle fréquence optique dans cet intervalle. Bien sûr, le niveau de signal des ailes de la fonction (1.20) dépend de la finesse de la cavité. Plus celle-ci sera élevée, plus la largeur du signal sera faible. De plus, ce signal est proportionnel au sinus de l'angle de l'axe de la lame demi-onde. Le maximum de puissance intracavité est obtenu pour un angle petit. Le signal d'erreur sera lui aussi plus petit. Il s'agit alors de trouver un compromis entre la puissance couplée et le niveau du signal d'erreur. Toutefois, dans le cas où l'intensité du laser incident varie, le meilleur rapport signal sur bruit est obtenu

pour un angle faible [Hänsch 80]. Les variations d'intensité sont d'ailleurs une limitation des performances de cet asservissement. Aucune différence ne peut être faite entre une variation de la fréquence du laser et une variation de son intensité à fréquence fixe. Nous verrons plus loin comment résoudre cet inconvénient pour les modulations à basses fréquences. Après avoir créé le signal d'erreur, celui-ci est traité par une boucle de contre-réaction dont le cœur est un montage PID. Il s'agit d'un régulateur dont le but, en boucle fermée, est de stabiliser rapidement et avec de faibles variations un signal autour d'une valeur ou point de consigne. Ici, le point de consigne est la résonance et le signal est le signal d'erreur généré par l'ellipsomètre.

### 1.5.5 Choix de la méthode d'asservissement

Les méthodes d'asservissement précédemment citées présentent toutes des avantages et des inconvénients. La méthode par détection synchrone est principalement limitée par la fréquence de modulation qui permet de créer le signal d'erreur. Lors de cette modulation le signal d'erreur correspond à la dérivée de la fonction d'Airy de la cavité. La largeur du signal, qui est un critère de choix, est identique à la bande passante de la cavité. Plus le signal d'erreur s'étendra sur une grande partie de l'intervalle spectral libre de la cavité, plus il sera facile d'asservir cette cavité sur l'onde laser incidente. La fréquence de celle-ci n'aura pas besoin d'être très proche de la fréquence de résonance de la cavité. L'approche de la méthode Pound-Drever-Hall est de tirer partie de la part imaginaire du coefficient de réflexion de la cavité externe. Si cette méthode donne assurément des résultats du tout premier ordre, elle présente l'inconvénient majeur d'être complexe à mettre en œuvre. La production de bandes latérales dans le domaine optique nécessite une cellule Pockels, un dispositif d'asservissement répondant sur une large plage de fréquence est indispensable pour un fonctionnement correct. Plusieurs circuits électroniques sont requis pour chaque domaine de fréquence allant de quelques hertz aux radio-fréquences. Il est important de rappeler à ce stade que la cavité externe doit accueillir une source moléculaire dont le fonctionnement peut être plus ou moins complexe suivant la molécule étudiée. Il est donc primordial de faire le choix d'un asservissement simple à mettre en œuvre et ne demandant pas un nombre important de composants optiques. En ce sens, la méthode "Tilt locking" répond à ces contraintes. Néanmoins, son utilisation avec des lasers à colorant dans une pièce où les variations d'indice sont possibles par un simple courant d'air rend a priori cette méthode difficile à mettre en application. En

outre, l'agencement du laboratoire, particulièrement les distances entre le laser et la cavité externe, rend l'exigence de stabilité en position des faisceaux difficile à atteindre. La méthode proposée par Hänsch & Couillaud, quant à elle, offre l'avantage d'être peu consommatrice d'éléments optiques. Sa principale limitation provient du fait qu'elle réclame un polariseur intracavité. Cette complication peut être levée en utilisant une lame à l'angle de Brewster. C'est d'ailleurs avec des fenêtres de ce type que la source moléculaire sera insérée intracavité. Enfin, pour ne pas surcharger le montage optique, les variations de longueur de la cavité seront effectuées avec une cale piézoélectrique unique. Cela suppose que la cavité soit relativement stable thermiquement. Dès lors, j'ai fait le choix de cette méthode, sachant que la méthode par modulation avait échoué du fait d'un temps de réponse trop long.

## 1.6 Résultats expérimentaux

La cavité externe présentée dans ce mémoire est un dispositif destiné à augmenter la sensibilité des expériences de fluorescence induite par laser. Pour cela, elle stocke l'énergie d'un laser à colorant lui-même asservi sur une cavité Fabry-Pérot de référence. Pour accumuler l'énergie délivrée par ce laser, la cavité est maintenue en résonance avec l'onde laser incidente grâce à une boucle de contre-réaction. Le signal provenant de cette boucle permet d'effectuer les corrections de longueur nécessaires au maintien des conditions de résonance. Ce signal est généré par la méthode de Hänsch & Couillaud et le dispositif expérimental complet est présenté figure 1.24.. Le faisceau issu du laser à colorant est couplé spatialement avec la cavité externe grâce à deux lentilles. Une partie du faisceau réfléchi par M1 est alors prélevée par une lame séparatrice et dirigée vers un ellipsomètre constitué d'une lame quart d'onde et d'un cube polarisant. Une lentille de focalisation est disposée sur le trajet optique entre les lames séparatrice et quart d'onde. Cette lentille permet de minimiser les variations de position des faisceaux laser à l'entrée des fibres optiques via lesquelles ces derniers sont acheminés vers un amplificateur différentiel à bas bruit. En effet, si à l'entrée de la fibre, le faisceau se déplace d'un intervalle  $\delta x$ , alors en présence d'une lentille, le déplacement sera de  $f\delta x$  ou  $f$  est la distance focale de la lentille. Avec une lentille de 10 cm de longueur focale, les déplacements éventuels du faisceau sont réduits d'un facteur 10. L'amplificateur différentiel à bas bruit dispose d'une bande passante de 125 kHz et sa sortie analogique est directement proportionnelle au signal d'erreur (équation 1.20). Toutefois, ce signal ne peut pas être utilisé directement à cause des fluctuations instantanées et le niveau du signal nécessite une adap-

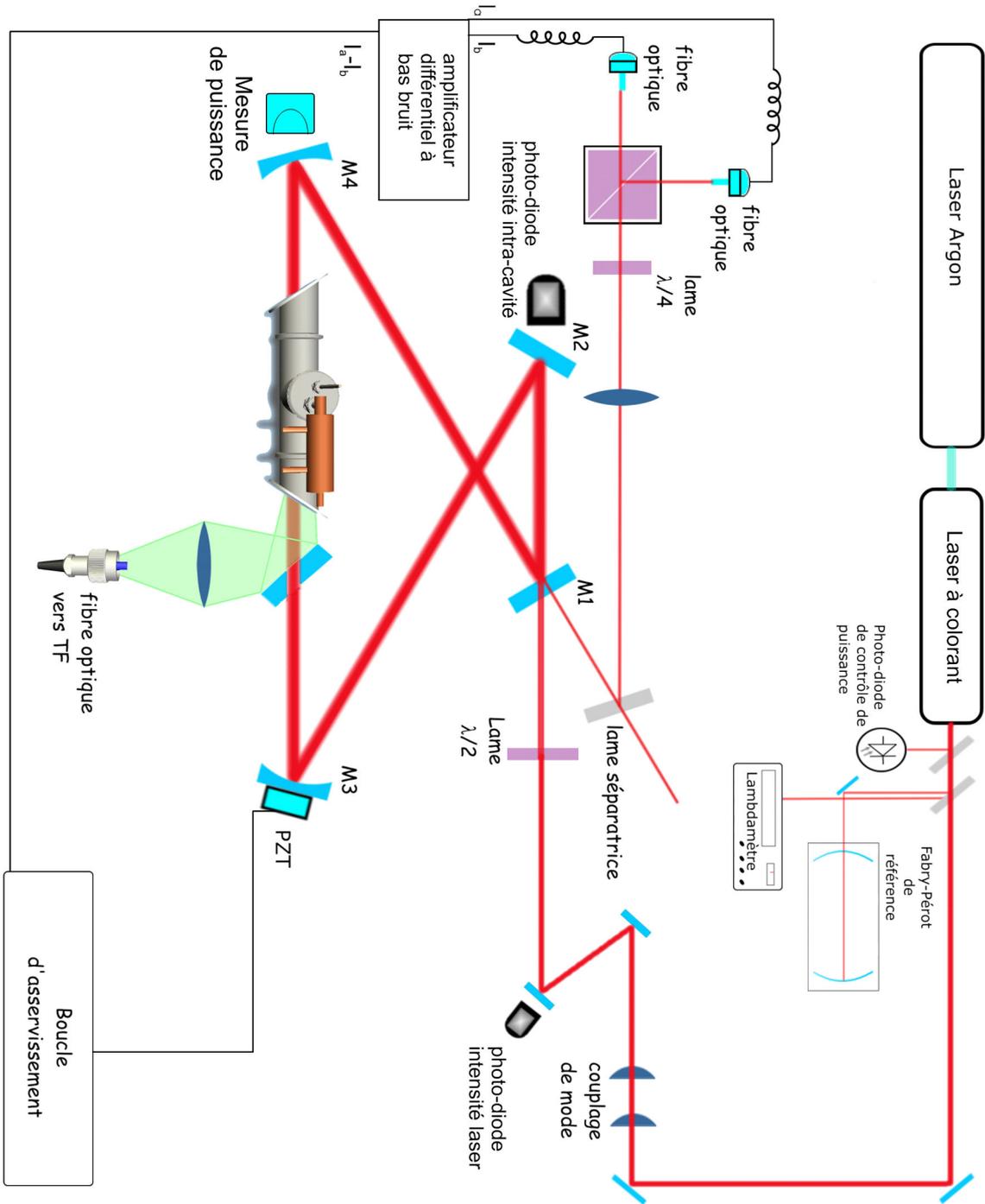


FIG. 1.24: Schéma complet du dispositif expérimental.

tation aux actionneurs de l'asservissement. C'est pourquoi il est entre autres indispensable d'utiliser un dispositif PID à l'intérieur de la boucle d'asservissement.

### 1.6.1 Dispositif PID

Un dispositif PID est un montage électronique "proportionnel intégral différentiel". Le rôle de ce contrôleur est de stabiliser le plus rapidement possible une tension de mesure à une valeur de consigne en utilisant l'information donnée par un signal d'erreur et en délivrant alors une correction par un signal de commande (figure 1.25). Les différents réglages de ce composant permettent de minimiser le temps pour atteindre un point de consigne donné et de maintenir le système autour de ce point.

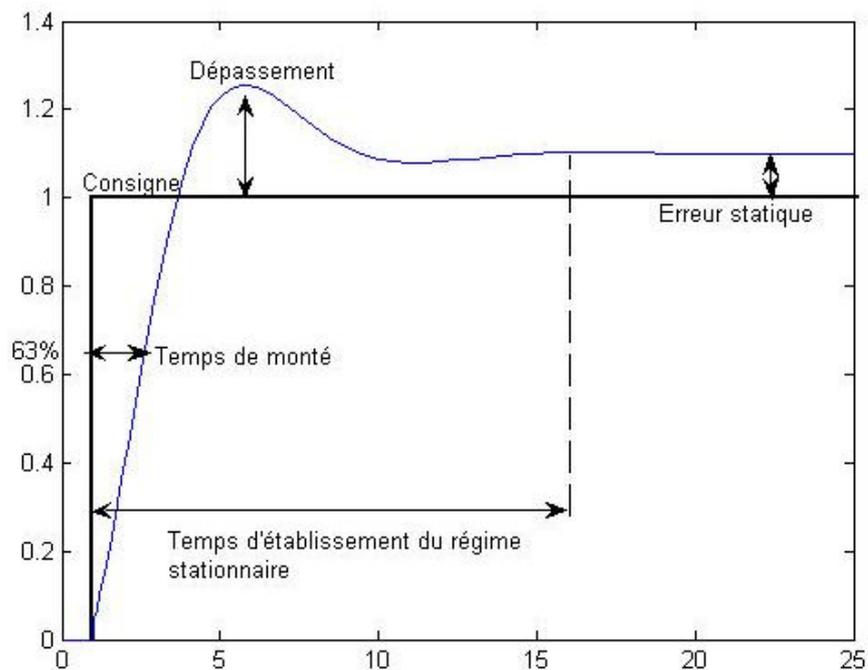


FIG. 1.25: Réponse d'un régulateur PID à un signal carré. Le point de consigne étant le niveau haut de ce signal.

Quelque soit le dispositif expérimental, le signal d'erreur ne peut pas être utilisé tel quel. Les actionneurs de l'asservissement exigent une mise en forme du signal au moins sur son amplitude. C'est le cas ici, où l'asservissement a lieu grâce à une cale piézoélectrique. Cette dernière a besoin, pour fonctionner correctement, d'une tension de polarisation de l'ordre de la centaine de volts en polarisation inverse. Le signal d'erreur est donc amplifié par un

amplificateur haute tension. La partie proportionnelle du montage PID permet d'ajuster le signal de sorte que la réponse du dispositif soit cohérente avec la correction à effectuer. Toutefois un asservissement qui ne possède qu'un réglage proportionnel aura une tendance à se stabiliser autour d'une valeur non-nulle du signal d'erreur. Il est alors nécessaire de compenser la sortie du contrôleur PID par une tension d'offset de façon à produire une correction nulle lorsque le système atteint le point de consigne. Néanmoins, cela suppose que le signal ne varie plus avec le temps. Un moyen pour disposer d'un ajustement dynamiquement la tension de sortie est de disposer d'un montage intégrateur. Ce dernier utilise l'information intégrée sur un intervalle de temps qui permet de tenir compte des variations de signal préalables. Ce dispositif joue le rôle d'amortisseur autour du point de consigne. De même que pour le réglage proportionnel, un facteur multiplicatif trop important devant le réglage de l'intégrateur aura pour conséquence une oscillation du système. À l'opposé du montage intégrateur, le montage dérivateur tient compte des oscillations rapides autour du point de consigne puisqu'il est proportionnel au taux de variation du signal. En pratique ce réglage n'est pas indispensable.

### 1.6.2 Validation de la cavité externe

La première étape de l'expérience consiste à valider le dispositif de cavité externe avec asservissement PID à l'aide d'un laser stable du type HeNe d'alignement, puis à enregistrer des spectres de fluorescence induite de la molécule d'iode. En effet, cette molécule est facilement disponible sous forme gazeuse dans une cellule scellée facile d'emploi. Les résultats expérimentaux présentés ici ont été obtenus avec une cavité externe dont la longueur totale est deux mètres. L'intervalle spectral libre est donc de 150 MHz et sa finesse est de 150. La bande passante de cette cavité est donc de 1 MHz. La géométrie générale de la cavité est identique à celle présentée au paragraphe 1.4.2 mais avec une distance supérieure entre les miroirs M3 et M4. Nous verrons ultérieurement pourquoi une cavité d'intervalle spectral 250 MHz et de finesse 150 a finalement été choisi pour réaliser les expériences ICLIF.

#### 1.6.2.1 Circuit PID de test

Pour cette première phase le circuit électronique a entièrement été réalisé au laboratoire. Il existe plusieurs philosophie de circuit PID : fonctions en série, en parallèle, ou les deux. J'ai tout d'abord mis en place un circuit où les fonctions sont en série, ce qui présente

l'avantage de limiter le nombre de réglages à effectuer pour trouver la zone de fonctionnement optimale.

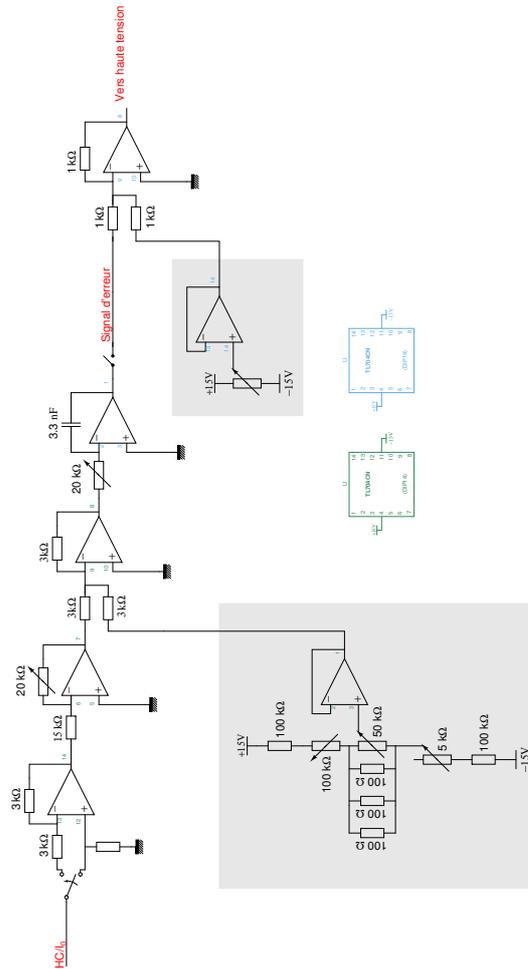


FIG. 1.26: Schéma du circuit électronique d'asservissement

Le diagramme figure 1.26 montre le circuit correspondant aux fonctions "proportionnelle" et "intégrale". La fonction "dérivée" n'a pas apporté d'amélioration significative de l'asservissement et n'est donc pas représentée ici. Les parties grises sont les fonctions d'offset du montage. Ce circuit permet tout d'abord d'amplifier le signal d'erreur produit par le dispositif de Hänsch & Couillaud, auquel est ajouté un "offset" dont le rôle est de rendre parfaitement symétrique le signal d'erreur autour de la résonance lors d'un réglage en boucle ouverte. En boucle fermée, ce réglage permet de compenser d'éventuelles variations de niveau du signal d'erreur. La cavité externe est tout d'abord testée "à vide", c'est à dire avec une lame à l'angle de Brewster en lieu et place de la source moléculaire. Le laser utilisé est un

laser HeNe multi-mode d'une puissance de 4 mW. Le mode transverse de ce laser est adapté au mode résonant de la cavité au moyen du télescope à deux lentilles (figure 1.24). Le réglage optimum est obtenu en minimisant la part des modes transverses d'ordre élevé par rapport au mode TEM00. Le meilleur asservissement est alors atteint avec un gain de  $-0.4$  et une fréquence de coupure de l'intégrateur de 7.9 kHz. Néanmoins, des fluctuations d'intensité de l'ordre de 20% persistent (figure 1.27).

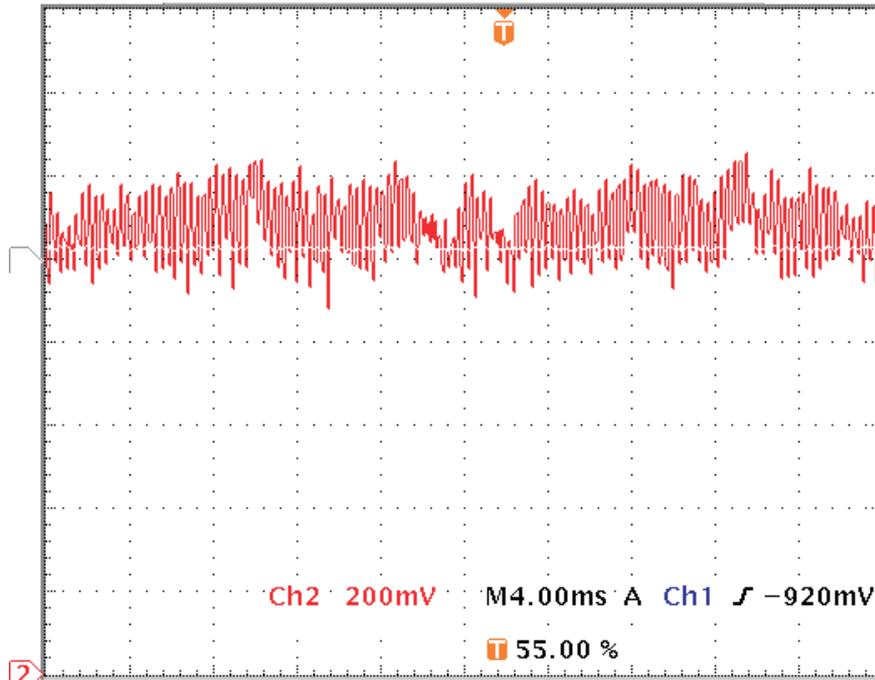


FIG. 1.27: Signal de fuite d'un des miroirs de la cavité externe "vide" (avec une lame à l'angle de Brewster) couplée à un laser HeNe de 12 mW.

La composante principale de ces fréquences est de 8 kHz. Cette valeur est mesurée directement sur le signal transmis par un des miroirs de cavité, avec une photodiode rapide. Ce comportement n'est pas étonnant si nous regardons la fonction de transfert du circuit. Celle-ci peut se résumer sous la forme  $\int P(\varepsilon + offset)dt$ , où  $P$  est le gain du circuit proportionnel et  $\varepsilon$  le signal d'erreur. Le temps de réponse de l'asservissement est dicté par la constante de temps du montage intégrateur. Si les variations relatives des fréquences de résonance de la cavité par rapport à celle du laser sont assez faibles, un dispositif intégrateur est suffisant pour maintenir la cavité en résonance avec l'onde laser.

En insérant une cellule d'iode à l'intérieur de la cavité, la finesse de cette dernière

diminue et les variations intrinsèques de longueur de la cavité deviennent moins critiques. Nous avons donc pu enregistrer le spectre de fluorescence de l'iode intracavité couplée à un laser HeNe multimode. La cavité externe agit alors comme un filtre en longueur d'onde de haute résolution et peut être asservie indifféremment sur chacun des modes du laser. L'intervalle spectral libre du laser HeNe est 400 MHz. La différence de fréquence entre les modes du laser permet d'exciter différemment la molécule d'iode. La figure 1.28 représente les trois spectres de fluorescence dispersée obtenus avec chacun des modes du laser HeNe. La cellule utilisée contient l'isotope 129 de l'iode. Le spectre du bas (figure 1.28) résulte de l'excitation sélective de  $^{127}I^{129}I$  présent à l'état de trace dans cette cellule. Cet exemple montre la sélectivité de cette cavité externe vis à vis d'un laser multi-mode. Toutefois, je n'ai pas pu estimer le facteur de surtension, rapport entre la puissance intracavité et la puissance incidente, alors atteint lors de cette expérience, car la puissance de ce laser (4 mW) répartie sur plusieurs modes était trop faible pour effectuer une mesure fiable par détection des "fuites" à travers un miroir de cavité.

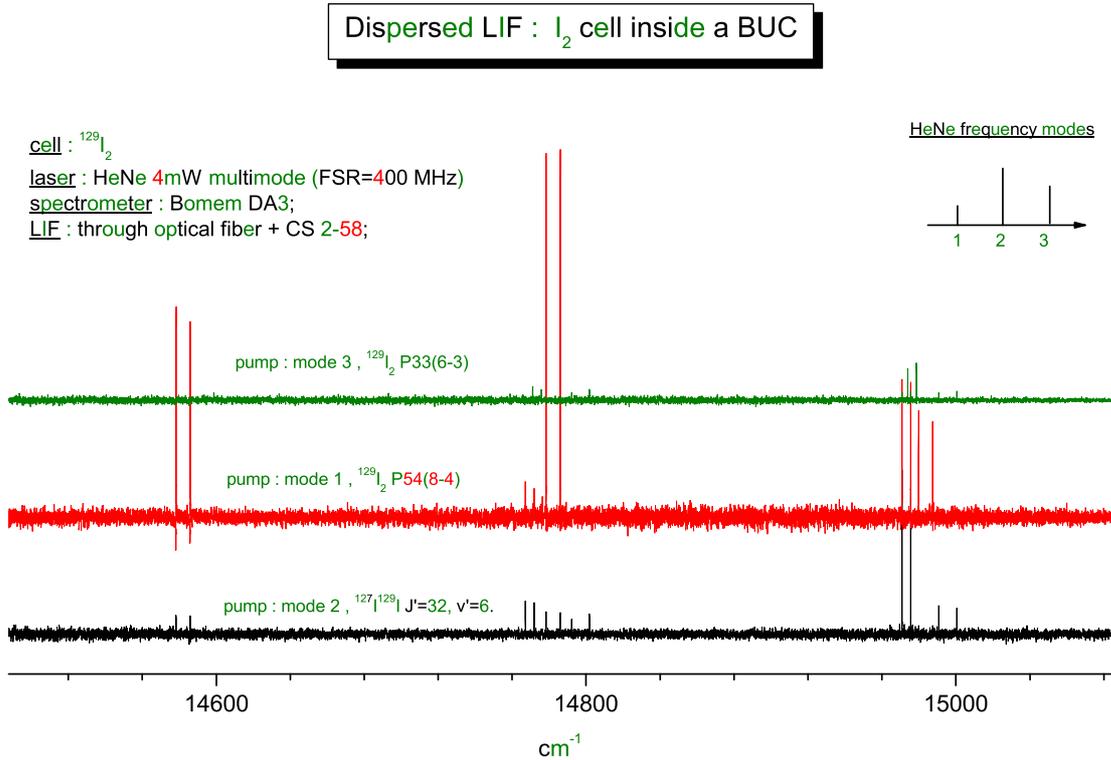


FIG. 1.28: Spectres de fluorescence intracavité dispersée sur TF, résultant de l’excitation de la molécule d’iode par chacun des modes d’un laser HeNe.

### 1.6.2.2 Performance du système PID de test avec le laser à colorant

Si un circuit PID "série" est suffisant pour asservir une cavité sur un laser stable, il n'en est pas de même avec un laser à colorant. C'est pourquoi le circuit figure 1.27 a été modifié pour inclure les fonctions "proportionnelle" et "différentielle" en parallèle.

De plus, le laser à colorant est pompé par un laser à argon ionisé. Ce dernier présente une fluctuation d'intensité à la fréquence de 300 Hz. Cette dernière est le troisième harmonique du 50 Hz redressé utilisé pour son alimentation. Cette modulation est aussi présente sur l'intensité lumineuse du laser à colorant. Elle représente typiquement dix pour-cent de l'intensité totale. Le signal d'erreur produit par le système de Hänsch & Couillaud est quant à lui directement proportionnel à l'intensité du laser incident (équation 1.20), de sorte qu'une variation d'intensité se traduit par une correction en fréquence de la cavité. Pour s'affranchir de ce comportement en présence d'un laser dont l'intensité présente une modulation, j'ai mis

en place un circuit diviseur. Ce dernier effectue le rapport du signal d'erreur avec l'intensité du laser mesurée par une photodiode. Si les corrections de fréquences de la cavité externe sont indépendantes des fluctuations d'intensité du laser, alors l'intensité intracavité mesurée par l'intermédiaire du signal de fuite de l'un de ses miroirs présente les mêmes fluctuations (figure 1.29).

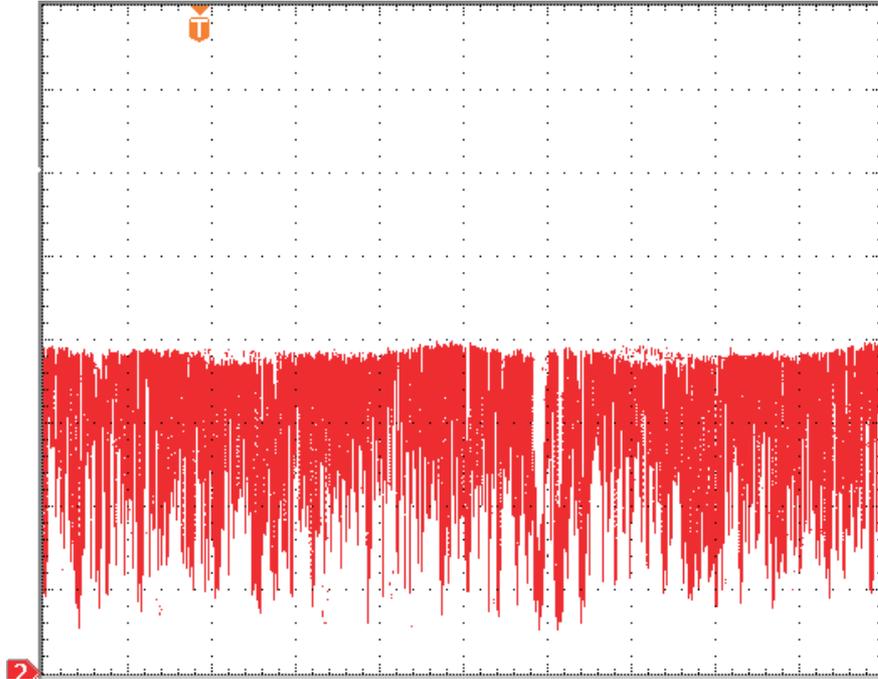


FIG. 1.29: Signal de fuite d'un des miroirs de la cavité asservie sur le laser à colorant SP380.

Ce signal de fuite montre une variation d'intensité qui atteint 75% de sa valeur maximale, avec une modulation à 300 Hz visible sur le haut du tracé. Les variations d'intensité ont principalement lieu aux fréquences proches de 25 kHz (figure 1.30).

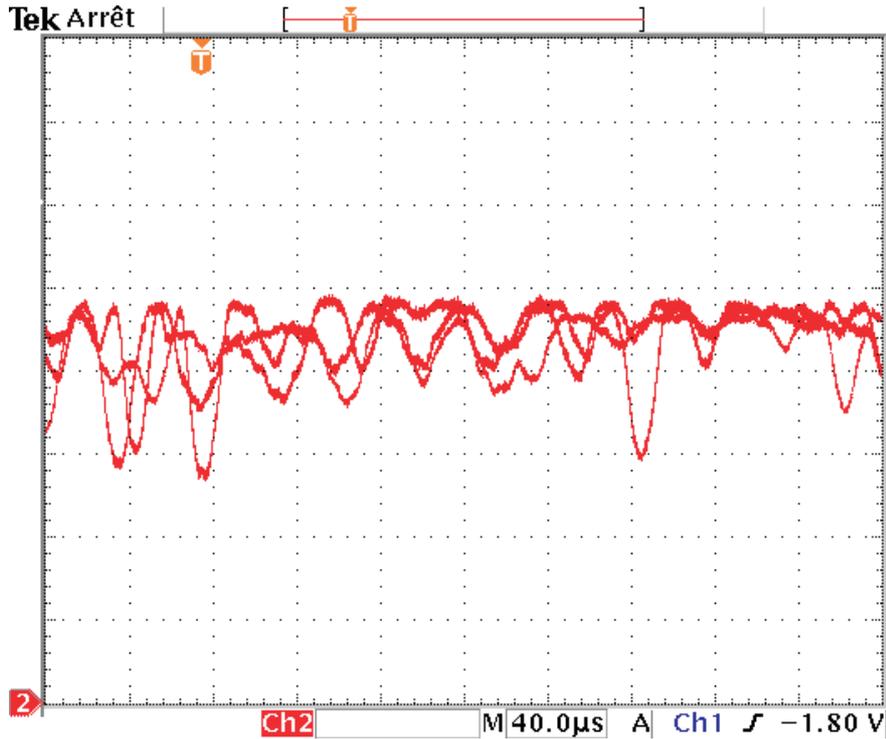


FIG. 1.30: Intensité mesurée par une fuite d'un des miroirs de cavité lorsque cette dernière est asservie sur le laser à colorant.

### 1.6.2.3 Performances du système PID de test

Les valeurs d'intensité de la cavité présentent des fluctuations de l'ordre de trois quart de la valeur maximale. La durée pendant laquelle la cavité est restée en résonance est de quelques minutes avec un facteur de surtension PE de 22. Le laser à colorant est asservi sur une cavité de référence qui lui confère une largeur de raie de 1 MHz. Cette valeur est estimée par l'amplitude du signal de correction généré grâce à la cavité de référence. En fait, la largeur de l'enveloppe résultant des variations de fréquences résiduelles est de 1 MHz. Il s'agit aussi de la bande passante de la cavité externe. Pour faciliter l'asservissement, j'ai augmenté la bande passante de la cavité jusqu'à 1.7 MHz à finesse constante. Pour cela, la distance entre les miroirs M3 et M4 a été réduite jusqu'à obtenir la configuration décrite paragraphe 1.4.2. Cette variation de bande passante n'a pas eu de conséquences significatives sur la part des fluctuations d'intensité qui demeurent de l'ordre de 75%. Toutefois, la tenue de l'asservissement est passée à plus de dix minutes. Ceci met en évidence les faiblesses de l'asservissement de la cavité externe qui n'est pas assez rapide mais aussi des fluctuations

de fréquence du laser à colorant qui sont bien plus importantes que celles d'un laser HeNe d'alignement non-asservi. Le choix de la simplicité d'une seule cale piézoélectrique limite donc l'efficacité de l'asservissement lorsqu'il est nécessaire d'effectuer des corrections dans un large domaine de fréquences. Pour disposer d'un système exploitable, il est indispensable de travailler sur les performances de l'asservissement de la cavité externe, mais aussi sur la stabilité en fréquence du laser à colorant.

Ce dernier est asservi sur une cavité de référence d'intervalle spectral libre 500 MHz. L'intervalle spectral du laser est de 240 MHz. Aussi lorsque ce dernier est asservi et qu'une perturbation fait varier brusquement la fréquence, le laser fait un saut de fréquence égal à l'intervalle spectral de la cavité de référence. Puisque la cavité possède un intervalle spectral de 250 MHz, lorsqu'il se produit un saut de fréquence de 500 MHz, la cavité externe fait un saut elle aussi de 500 MHz. Elle ne reste ainsi quasiment pas hors résonance. La fréquence du laser peut ensuite être modifiée manuellement jusqu'à la fréquence de travail tout en maintenant la cavité en résonance. Cet effet n'était pas attendu mais permet de continuer l'enregistrement de spectre. Dans la configuration précédente (FSR=150 MHz), l'enregistrement devait être abandonné. L'effet d'un tel saut de fréquence, s'il a lieu lorsque le miroir mobile de l'interféromètre est proche du contact optique, est dramatique pour la qualité du spectre. Un exemple est donné figure 1.31.

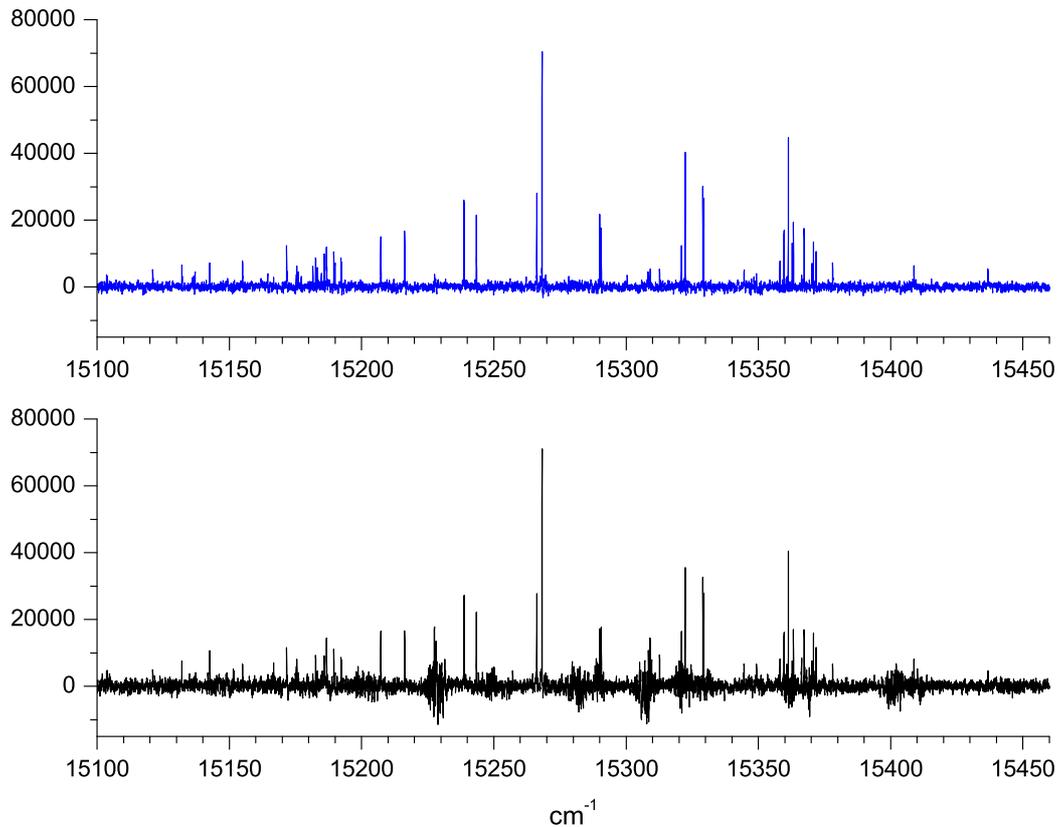


FIG. 1.31: Comparaison entre deux spectres TF de la même transition : durant l'enregistrement du spectre du bas, un saut de la fréquence du laser a eu lieu lorsque le miroir mobile de l'interféromètre était au contact optique.

#### 1.6.2.4 Utilisation d'un circuit PID commercial avec un laser HeNe

La principale difficulté du circuit PID présenté précédemment est le nombre important de paramètres liés. Par exemple, pour une fonction intégrale réalisée en circuits discrets, le changement de la constante de temps se traduit aussi par une modification du "gain" de la fonction. Il est alors nécessaire, pour ne modifier que la constante de temps de l'intégrateur, de modifier le gain en conséquence de sorte que la fonction demeure normalisée. Cela explique les difficultés à trouver la zone de travail pour laquelle les paramètres du montage permettent d'asservir correctement la cavité externe sur l'onde laser incidence. Le PID commercial SRS (Stanford Research Systems) SIM960 présente l'avantage de disposer de fonctions normalisées

et dont les paramètres peuvent varier simplement sur plusieurs ordres de grandeur. Le signal délivré par l'appareil peut s'écrire :

$$V_{out} = P \left( \varepsilon + \frac{1}{T} \int \varepsilon dt + D \frac{d\varepsilon}{dt} \right) + offset \quad (1.21)$$

où  $\varepsilon$  correspond à la différence entre le signal d'erreur et le point de consigne. Les paramètres ajustables du PID sont  $P$ ,  $\frac{1}{T}$  et  $D$ . La recherche de la zone de fonctionnement est alors grandement facilitée.

La validation du dispositif expérimental avec ce circuit PID et un laser HeNe a donné lieu à un asservissement de la cavité externe sur l'onde incidente pendant plusieurs heures avec un bruit d'asservissement de 27% (figure 1.32).

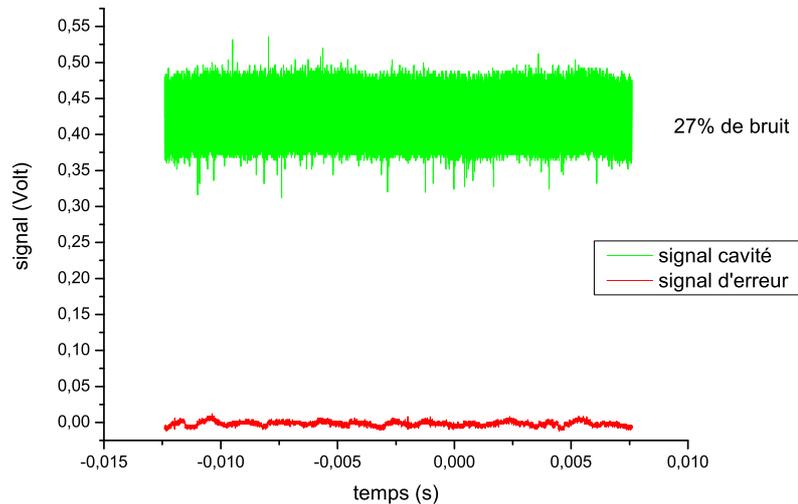


FIG. 1.32: Signal de fuite de la cavité asservie sur un laser HeNe multimode avec le système PID SRS (en haut). Signal d'erreur correspondant (en bas).

Ces performances sont obtenues avec le montage diviseur qui permet de s'affranchir des variations d'intensité du laser, et avec les valeurs des paramètres :

$P$	$\frac{1}{T}$ (Hz)	$D$ (s)
0.2	$10^4$	0

La valeur minimale du paramètre  $P$  est 0.1. Pour augmenter la plage de variation

## 1.6. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

du paramètre  $P$ , j'ai mis en place un circuit qui réduit le signal d'entrée du PID de sorte à pouvoir augmenter la valeur de  $P$  et l'ajuster plus finement. Le résultat est un bruit d'asservissement de 10% avec un laser HeNe (figure 1.33(a)).

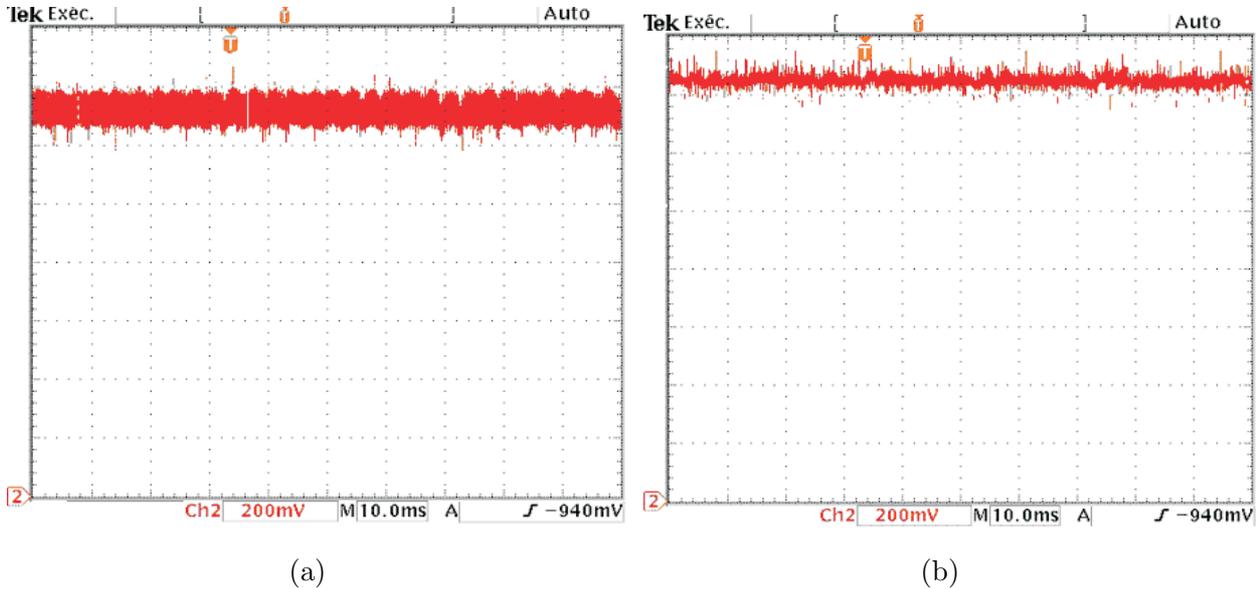


FIG. 1.33: Signal de fuite d'un des miroirs de cavité asservie sur un laser HeNe multi-mode non-stabilisé de 4mW. La cavité ne comporte qu'une lame à l'angle de Brewster entre les miroirs M3 et M4. (a) En présence de modulation, (b) en absence de modulation.

La fréquence principale du bruit d'asservissement est de 86 kHz. Cette oscillation apparaît et disparaît de façon aléatoire sans aucune raison apparente. Le bruit d'asservissement ce réduit alors de moitié (figure 1.33(b)). Toutefois, la qualité de l'asservissement est sensible aux bruits et aux vibrations environnants, notamment le laser de pompe et le laser à colorant. L'ensemble du dispositif expérimental est situé sur une table en granite. Le laser à argon ionisé nécessite, pour son refroidissement, un débit d'eau de l'ordre de 20 l/min à 4.6 bar. Lors de sa mise en fonctionnement, les vibrations acoustiques et mécaniques sont transmises à la cavité malgré la boîte qui l'entoure et les amortisseurs placés sous la table optique. Le bruit sur le signal de fuite est alors de 25% avec une modulation importante à 300 Hz. Les autres fréquences sont centrées autour de 20 kHz et de 43 kHz (figure 1.34(b)).

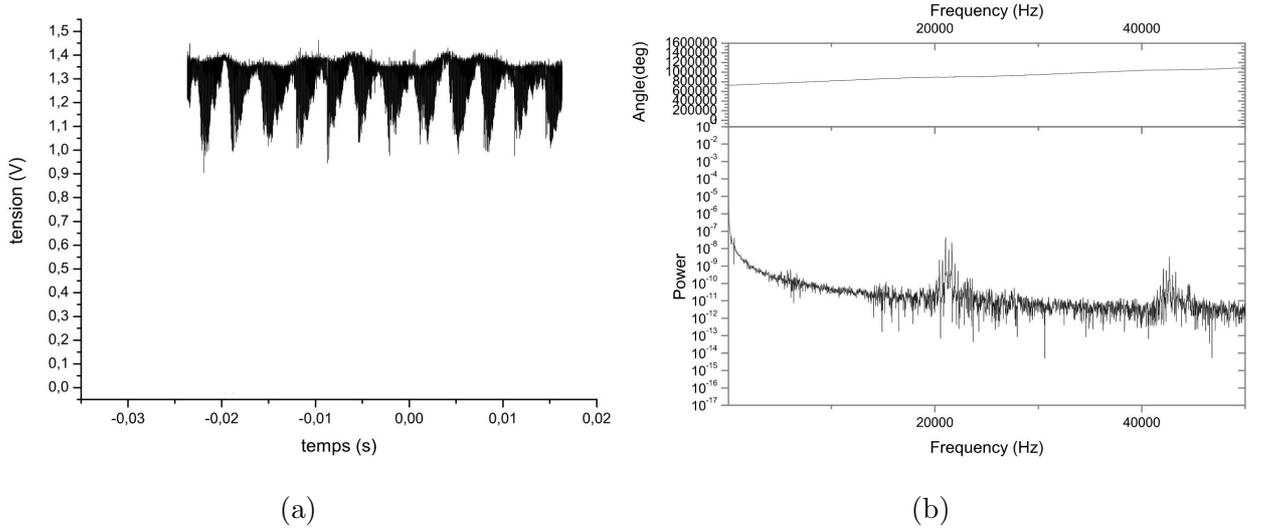


FIG. 1.34: Couplage cavité externe-HeNe en présence des autres appareils du laboratoire en fonctionnement : (a) intensité intra-cavité, (b) analyse par FFT de ce signal.

Ces fréquences qui perturbent l'asservissement proviennent des appareils présents dans le laboratoire, soit par la ligne électrique soit de manière mécanique (vibrations transmises par l'air ou par la table optique elle-même). Pour les perturbations sur la ligne électrique, les alimentations de l'électronique d'asservissement et du laser HeNe ont été raccordées de manière indépendante à celle du laser argon. Cela n'a pas eu d'effet sur ces perturbations. Leur origine est donc mécanique.

### 1.6.2.5 Résonance de cale piézoélectrique et supports

L'asservissement de la cavité externe se fait grâce à une cale piézoélectrique. Ce type de dispositif se comporte de façon similaire à un condensateur et possède les caractéristiques mécaniques d'un solide masse-ressort. La fréquence de résonance de la cale est donnée par le constructeur : 125 kHz. Le miroir de la cavité est directement collé sur la cale. Il s'agit d'un miroir en BK7 (masse volumique  $2.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) de 6 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. La fréquence de résonance du système cale-miroir est donnée par

$$f'_0 = f_0 \sqrt{\frac{m_{eff}}{m_{eff} + m_{miroir}}} \quad (1.22)$$

où  $f_0$  est la fréquence de résonance de la cale seule,  $m_{eff}$  la masse effective de la cale ( $m_{eff} = 0.373$  g) et  $m_{miroir}$  la masse du miroir. Cette dernière étant très faible devant la masse effective de la cale, la fréquence de résonance du système cale-miroir est très peu différente de celle donnée par le constructeur.

Il était envisageable que le support optique soutenant la cale piézoélectrique et le miroir soit à l'origine des perturbations de l'intensité enregistrées. En effet, ce dernier réagit aux mouvements de la cale piézoélectrique [von Klitzing 98]. Pour valider cette hypothèse, le support a été changé, notamment en modifiant sa masse et en modifiant la force avec laquelle le support est bridé sur la table optique. Aucune variation significative du comportement de la cavité n'a pu être mise en évidence. Les perturbations ne proviennent donc pas des éléments de la cavité externe mais de son environnement.

Des variations à 300 Hz de l'intensité du laser de pompe à argon ionisé ont été enregistrées et attribuées à une fluctuation électrique. Une vibration mécanique à la même fréquence perturbe la cavité externe. Cette dernière a été enregistrée grâce à un accéléromètre disposé sur l'alimentation du laser de pompe (voir figure B.3 en annexe). En éloignant l'alimentation de la table optique, les vibrations mécaniques diminuent mais ne disparaissent pas. Quant aux autres fréquences, elles ne sont pas imputables au laser de pompe, mais au circulateur du laser à colorant. Cette hypothèse sera confirmée par un changement de laser de pompe.

### 1.6.2.6 Test avec une cellule d'iode et un laser HeNe

L'insertion d'une cellule d'iode intracavité permet de comparer les performances obtenues lors de l'enregistrement de spectres avec le circuit d'asservissement "maison". Le bruit enregistré sur le signal d'intensité intracavité est de 7% (figure 1.35).

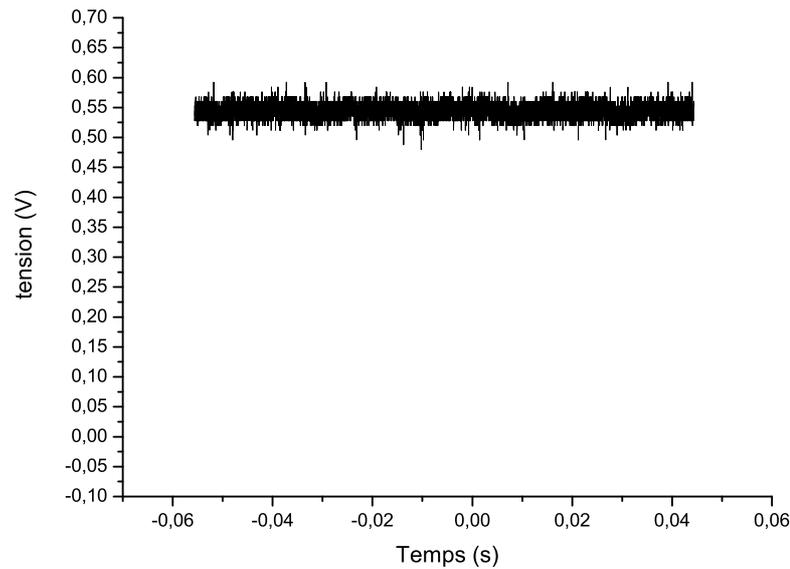


FIG. 1.35: Signal de fuite de l'intensité intracavité asservie sur un laser HeNe en présence d'une cellule d'iode.

L'amélioration de la qualité du spectre est significative puisque le bruit sur la ligne de base est légèrement inférieur alors que le nombre d'interférogrammes est inférieur d'un tiers.

### 1.6.3 Performances du dispositif expérimental/SRS avec le laser à colorant

Les performances "à vide" sont réalisées avec une lame à l'angle de Brewster disposée entre les miroirs M3 et M4 de la cavité externe. Le couplage optimal du mode transverse est réalisé avec le télescope à deux lentilles et correspond à la minimisation des modes transverses d'ordre élevé à l'intérieur de la cavité. Ces modes présentent un déphasage par rapport au TEM00 visible sur le signal d'erreur renversé de  $\pi$  (figure 1.36).

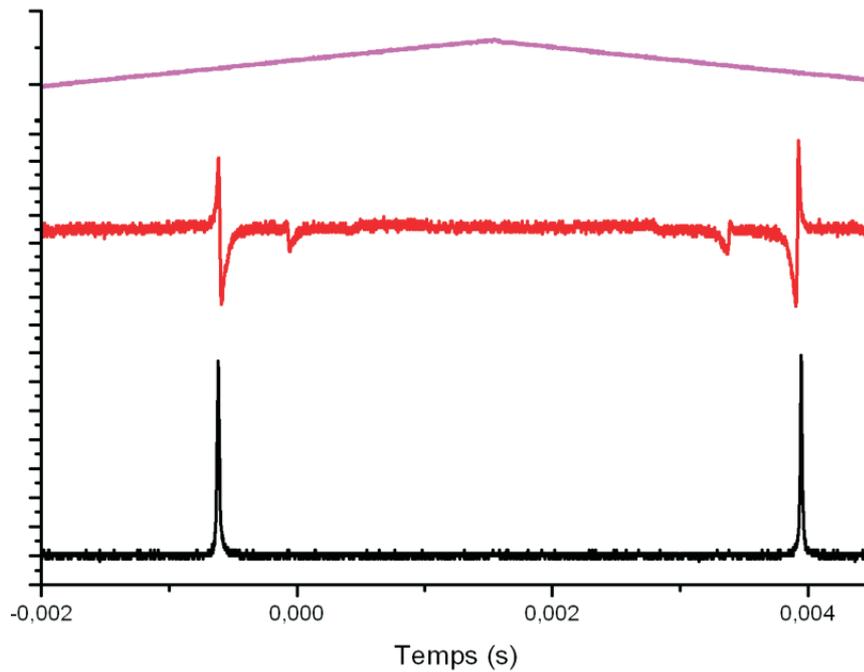


FIG. 1.36: Capture d'écran, en haut le signal de rampe de balayage de la longueur de la cavité, en bas le signal d'intensité transmise par la cavité externe et au centre le signal d'erreur correspondant.

Lorsque la cavité est asservie, le facteur de surtension  $PE = 40$ . Ce facteur a été obtenu à la longueur d'onde de 610.5 nm avec une puissance incidente de 217 mW. La puissance intracavité est alors à ce moment de 8.75 W. Cette valeur est une valeur moyenne, intégrée par le mesureur de puissance placé extracavité et mesurant l'intensité de fuite de miroir M4. Le bruit d'asservissement est de l'ordre de 50% du signal maximum (figure 1.37(a)).

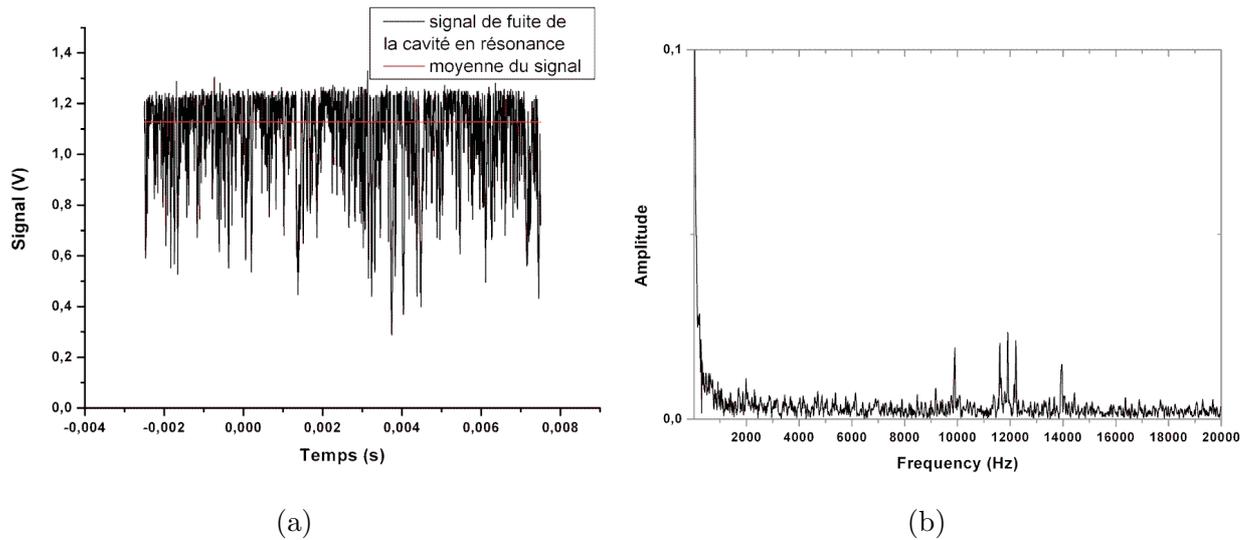


FIG. 1.37: la cavité est couplée au laser à colorant  $\lambda = 610.5nm$ . Le facteur de surtension est  $PE = 40$  : (a) Signal de fuite de la cavité, (b) FFT du signal

Les fréquences principales de ce bruit sont centrées autour de 12 kHz et 23 kHz (figure 1.37(b)) et proviennent du circulateur à colorant dont la pression de fonctionnement est de 65psi (4.5 bar). Toutefois, la valeur moyenne de l'intensité est de l'ordre de 75% de la valeur maximale avec un bruit de 50%. Cette valeur est néanmoins inférieure à celle mesurée avec le système d'asservissement "PID maison" (figure 1.29).

Les variations d'intensité à l'intérieur de la cavité traduisent une variation de fréquence de l'onde laser incidente. Pour maintenir la cavité en résonance, avec cette onde, la valeur de  $P$  du montage PID SRS est augmentée de manière à ce que le dispositif oscille. Le facteur de surtension est alors plus faible mais la cavité est maintenue en résonance suffisamment longtemps pour enregistrer un spectre TF. Dans le cas contraire, la cavité ne peut pas être maintenue en résonance. Le choix technologique de l'unique actuateur effectuant les corrections de longueur de cavité montre ici ses limites, puisque la réponse de la cale piézoélectrique doit répondre de la même manière pour les basses fréquences, inférieures au kilohertz, et pour les fréquences de l'ordre quelques dizaines de kilohertz. La diminution des fluctuations passe alors par l'introduction, intracavité, d'un miroir monté sur une cale piézoélectrique à grand déplacement ou d'un système à lames galvanométriques à l'instar du laser à colorant qui dispose d'actuateur pour chaque domaine de fréquence. Cette configuration augmente

la complexité du système à cavité externe qui se veut simple à mettre en œuvre avec un laser stable comme un laser HeNe par exemple. Les variations de fréquence du laser à colorant commercial sont inhérentes à ce type de technologie. En effet, l'effet laser est produit à l'intérieur d'un jet laminaire de colorant circulant à une vitesse de  $20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ce jet est alors pompé optiquement par un laser dont le tache de focalisation est de  $50 \mu\text{m}$ . À cette vitesse la molécule de colorant n'est illuminée que pendant  $2.5 \mu\text{s}$  [Divens 82]. La fréquence des instabilités, provoquées par les bulles d'air ou les petites particules en suspension dans le colorant, peut donc être estimée à  $400 \text{ kHz}$ . Toutefois, des effets d'irrégularités de surface peuvent quant à elles avoir lieu à des fréquences bien plus basses, de l'ordre de quelques dizaines de kilohertz [Jitschin 79]. L'ensemble des instabilités du fluide contenant le colorant est fortement dépendant de la vitesse à laquelle le colorant circule. Si la vitesse diminue la fréquence des instabilités diminuent elles aussi. Néanmoins, l'effet laser est obtenu, dans les colorants en solution comme la Rhodamine 6G, en créant une inversion de population entre l'état fondamental et le premier état excité singulet. Dans le cas où la molécule de colorant demeure trop longtemps en interaction avec le faisceau de pompe, un phénomène de relaxation vers un état triplet peut avoir lieu. L'absorption aura alors préférentiellement lieu entre des états triplets ce qui inhibe l'effet laser. Il est donc indispensable de maintenir une vitesse du colorant suffisante pour produire l'effet laser. Au contraire, une vitesse trop grande augmente les turbulences du fluide et par là les phénomènes tels que la cavitation dont les effets sont la création de micro-poches de gaz qui déstabilisent l'écoulement du fluide. Nous devons aussi tenir compte de l'onde de choc subie par le jet de colorant lorsque celui-ci est canalisé vers le circulateur. Cette onde de choc est présente lorsque un fluide en écoulement rencontre une paroi, l'onde remonte alors l'écoulement en sens inverse et peut perturber la surface du jet. La mise en évidence d'instabilité de l'écoulement n'est pas une chose triviale. Toutefois, l'expérience a montré une influence de la vitesse du colorant sur le facteur de surtension de la cavité pour des largeurs de raie du laser similaires. En effet, la valeur de PE maximum a été obtenue avec une pression de  $65 \text{ psi}$ . Les fluctuations de fréquence ont déjà été observées par Kallenbach *et al.* autour de la dizaine de kilohertz sur laser à colorant lors de l'asservissement avec la méthode Pound-Drever-Hall (figure 1.38). Les limitations en terme de stabilité de fréquence sont alors imputables aux fluctuations du jet de colorant.

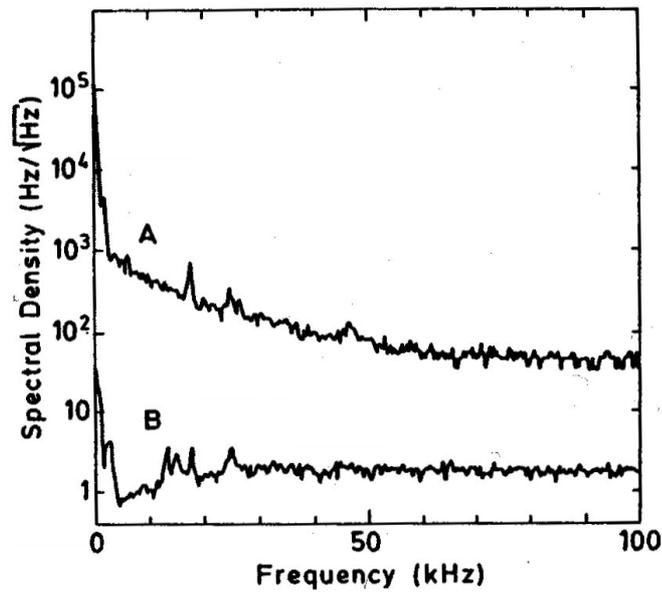


FIG. 1.38: Spectre en fréquence du bruit d'asservissement d'un laser à colorant avec le système commercial (A) et avec un système Pound-Drever-Hall (B) [Kallenbach 89].

### 1.6.3.1 Estimation du coefficient de surtension PE

Le facteur de surtension PE (Power Enhancement) d'une cavité externe est principalement limité par la finesse de la cavité à travers ses pertes (figure 1.8) et par la largeur de raie du laser avec lequel elle est couplée (figure 1.9). Lorsque nous insérons des éléments optiques supplémentaires à l'intérieur de la cavité, les pertes augmentent. De plus, la longueur du trajet optique dans l'air à l'intérieur de la cavité externe devient considérable. Ici, avec une finesse de 150, le nombre de passages du photon dans la cavité est de 24, soit, pour une cavité de 1.20 m de longueur, une longueur équivalente de 28.8 m. Il est donc nécessaire de faire le bilan des pertes de flux lumineux pour estimer les performances du dispositif à cavité externe.

Les pertes dues à l'insertion d'une lame à l'angle de Brewster peuvent être mesurées simplement en comparant la puissance laser réfléchiée par la lame avec la puissance incidente, dans le cas d'un laser parfaitement polarisé. Les pertes minimales se montent à 0.1% de la puissance incidente. Ces pertes sont mesurées dans le cas où la polarisation incidente est située dans le plan d'incidence. Dans le calcul du facteur de surtension, la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est négligée. Aussi, dans l'estimation des pertes intracavité,

ne seront pas prises en compte les pertes de la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence. L'effet d'interférences constructives n'a lieu qu'avec la polarisation parallèle au plan, les pertes considérées sont donc uniquement liées à cette composante. En effet, la finesse de la cavité ne change pas avec la rotation de la polarisation incidente et le facteur de sur-tension doit s'exprimer en toute rigueur, en tenant compte de la polarisation parallèle au plan uniquement. À l'instar de ce facteur qui peut être déduit lors du couplage avec un laser multi-mode, le calcul ne prend en compte que l'intensité du mode avec lequel est couplée la cavité et non l'intensité totale incidente.

La dépolarisation de l'onde intracavité par la réflexion sur les différents miroirs doit être considérée. Cette dernière est difficile à évaluer du fait de mesurer quantitativement ce phénomène sans dédier un dispositif complet à cette mesure. Ce phénomène intervient par exemple lorsque un cristal biréfringent est contraint mécaniquement.

Le trajet optique de la cavité est effectué dans l'air. Il est alors utile de connaître l'absorption due à la vapeur d'eau par exemple pour estimer les pertes intracavité. L'absorbance est alors donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$dI = -k_\nu I_\nu dl \quad (1.23)$$

où  $k_\nu$  est le coefficient d'absorption à la fréquence  $\nu$  et  $dl$  l'élément de longueur. La base de donnée HITRAN permet alors de calculer le coefficient d'absorption [Rothman 05]. Pour des pressions supérieures à 100 torr, l'élargissement collisionnel se traduit par un profil de raie lorentzien de demi-largeur  $\gamma$ . Le coefficient d'absorption  $k_\nu$  est donc égal à

$$k_\nu = (S_\nu n) \frac{1}{\gamma\pi} \quad (1.24)$$

où  $S_\nu$  est le coefficient d'absorption intégré par molécule présent dans la base de donnée HITRAN,  $n$  le nombre de molécules par centimètre cube qu'il est possible de retrouver grâce à la loi des gaz parfaits (à 296 K, sous 1 atmosphère,  $n = 2.45 \cdot 10^{19} \text{molécule cm}^{-3}$ ). L'élargissement collisionnel est donné par :

$$\gamma = \left( \frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_{air}} (\gamma_{air} (P - P_{H_2O}) - \gamma_{self} P_{H_2O}) \quad (1.25)$$

où  $P_{H_2O}$  est la pression partielle de vapeur d'eau (soit pour une humidité relative de 50%,

la moitié de la pression de vapeur saturante de l'air humide :  $P_{H_2O} = 13.7 \text{ mbar}$ ),  $T_{ref}$  la température de référence,  $\gamma_{air}$  l'élargissement dans l'air,  $n_{air}$  son coefficient correctif,  $\gamma_{self}$  l'auto-élargissement ; ces paramètres sont fournis par la base HITRAN.  $P$  et  $T$ , les pression et température de travail (respectivement 1 bar et 296 K). La valeur de  $S_\nu$  dans le domaine de  $16000 \text{ cm}^{-1} - 18500 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas supérieure à  $2.8 \cdot 10^{-24} \text{ cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$ . La valeur du coefficient d'absorption pour une longueur de 1.20 m, représentant un trajet optique à l'intérieur de la cavité est de :  $k_\nu dl = 0.02$  pour les quelques raies qui absorbent le plus et plus généralement de l'ordre de 0.005 dans le domaine  $16000 \text{ cm}^{-1} - 17200 \text{ cm}^{-1}$  et de l'ordre de 0.001 dans le domaine  $17200 \text{ cm}^{-1} - 18500 \text{ cm}^{-1}$ . Quant à l'oxygène et l'azote de l'air, aucune raie d'absorption ne figure dans la base de donnée HITRAN pour cette région spectrale.

Les pertes par diffusion et par diffraction ont été évaluée par T.F. Johnston *et al.* et sont de l'ordre de 0.1% pour chaque phénomène[Johnston 82].

Les pertes intrinsèques de la cavité sont donc inférieures à 3% dans le cas où la longueur d'onde du laser correspondrait avec une transition de l'eau, et sont, dans le cas contraire, inférieures au pour-cent. Le facteur de surtension alors accessible avec un laser dont la largeur de raie est de 1 MHz est de 68. Or le maximum obtenu est de 40 avec un bruit d'asservissement de l'ordre de 50% (figure 1.37(a)). Cette contre-performance est attribuée aux fluctuations de fréquence du laser, principalement dues aux instabilités de la surface du jet de colorant. Ces instabilités peuvent être provoquées d'une part, par la forme du jet lui-même et d'autre part, par des changements de pression dans le circuit de pompage du colorant. Dans ce cas, le problème est réglé par le changement du circulateur à colorant et par la mise en place sur la ligne de pompage du colorant, d'un amortisseur pneumatique qui réduit considérablement le bruit d'asservissement. En ce qui concerne les instabilités du jet de colorant, les fréquences les plus hautes, proche de la 100kHz sont provoquées par des micro-particules ou bulle de gaz qui passe dans le colorant. Pour les fréquences plus faible de l'ordre de la dizaine de kHz, ce sont plutôt des instabilités de surface, provoquées a priori par l'onde de choc subie par le jet lorsque le colorant est récupéré après son excitation par le laser de pompe. Bien sur cela est difficile à mettre en évidence et à corriger sans changer la géométrie du support du résonateur laser. Un facteur de surtension de 43 a été atteint avec ce dispositif pneumatique et une puissance incidente de 350 mW, soit une puissance disponible intracavité de 15 W. Le bruit sur le signal de fuite est là encore de l'ordre de 50%. Toutefois, les fluctuations

de fréquences du laser à colorant semblent être moins importantes, car la cavité est restée en résonance pendant 45 min sans intervention extérieure. Une telle stabilité n'avait pas été observée au préalable avec le laser à colorant. Cette expérience met en lumière la source des fluctuations importantes de fréquence du laser à colorant, c'est à dire le jet lui-même. Pour confirmer cette hypothèse, le laser à argon ionisé a été remplacé par un laser YAG tout solide (Verdi). Le même facteur de facteur de surtension a été observé ainsi que la même stabilité pour le comportement de la cavité dans la durée.

Le facteur de surtension est limité par les variations de fréquences du laser à colorant. Dans ce cas, l'asservissement ne peut pas compenser les variations de longueur de la cavité ainsi que les variations de la fréquence de l'onde incidente. La cavité n'est alors plus que périodiquement en résonance avec l'onde incidente. La simulation de ce phénomène est présentée figure 1.39 : pour des pertes de 0.3%, l'évolution temporelle du facteur de surtension passe de 85 à 40 pour un désaccord relatif en fréquence ( $\frac{\sigma_{laser} - \sigma_{cavité}}{FSR_{cavité}}$ ) de 0.4% et de PE=30 à PE=20 pour des pertes de 3%. Dans le cas où le désaccord relatif en fréquence est plus important, de 4% par exemple, la cavité est alors plus longtemps hors résonance qu'en résonance avec l'onde incidente. Ce phénomène correspond bien à l'expérience où le facteur de surtension moyen est PE=40 avec un bruit de 50% alors que le facteur calculé est PE=80. Puisque expérimentalement la bande passante de la cavité externe est proche de la largeur de raie du laser, il a été possible d'augmenter le facteur surtension en modifiant le réglage de l'asservissement du laser à colorant. En effet, ce dernier est asservi sur une cavité Fabry-Pérot de référence, et dispose de deux boucles d'asservissement commandant respectivement les lames galvanométriques et la cale piézoélectrique sur laquelle est montée un miroir. En augmentant l'amplitude du signal renvoyé à cette dernière, c'est à dire, en faisant osciller l'asservissement du laser et par là sa fréquence, le facteur de surtension peut-être augmenté de 10% mais cela au détriment du bruit d'asservissement. Les fréquences qui composent ce dernier deviennent alors plus gênantes pour l'interféromètre TF.

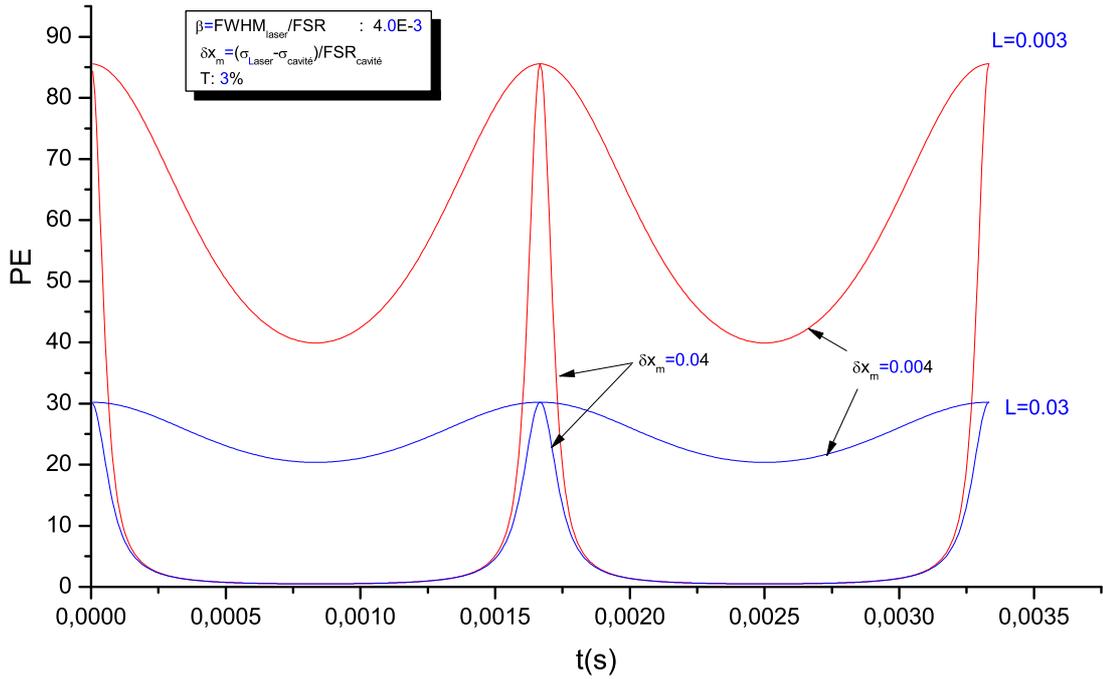


FIG. 1.39: Evolution temporelle du facteur de surtension lors d'un désaccord de fréquences de résonance entre la cavité externe et le laser à colorant.

### 1.6.3.2 Performances avec une cellule d'iode

L'introduction d'une cellule d'iode à l'intérieur de la cavité change, comme nous l'avons déjà vu, grandement les conditions de l'asservissement. Une finesse beaucoup plus basse rend l'asservissement plus performant mais le facteur de surtension est moindre. L'absorption de la transition  $R(75) 6-0$  à  $\sigma_L = 16394.96 \text{ cm}^{-1}$  de  $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$  présent en impureté dans la cellule est d'environ 3%. Dans ces conditions, le facteur de surtension mesuré est de 24. Le calcul du facteur de surtension dans les conditions décrites ici donne un résultat de 30 pour une onde laser parfaitement couplée. Les valeurs de ce facteur atteintes expérimentalement sont donc proches de la valeur maximale calculée. La figure 1.40 présente la comparaison intra et extracavité. Les battements présents dans la ligne de base du spectre extracavité sont dus à la faiblesse du signal enregistré. Pour enregistrer des signaux aussi faibles, les instruments de contrôle de l'interféromètre sont éteints ou leur intensité est fortement atténuée. Par exemple, l'intensité de la lampe "blanche" qui permet une détection précise du contact

optique de l'interféromètre est atténuée de sorte à devenir bien inférieure au signal enregistré. Dans ce cas, où l'interféromètre est utilisé aux limites de ces possibilités de détection, la mauvaise définition de l'interférogramme se traduit par des battements de la ligne de base. En comparaison, l'enregistrement de la même transition intracavité permet d'utiliser toute la réponse dynamique des détecteurs. Le principal avantage de la technique ICLIF est l'augmentation de la sensibilité des expériences LIF sans dégrader la résolution et les performances du laser excitateur. Cette caractéristique est visible sur la figure 1.41 où sont représentés les spectres TF provenant de la même transition que précédemment mais avec le spectre réalisé extracavité multiplié par le facteur de surtension.

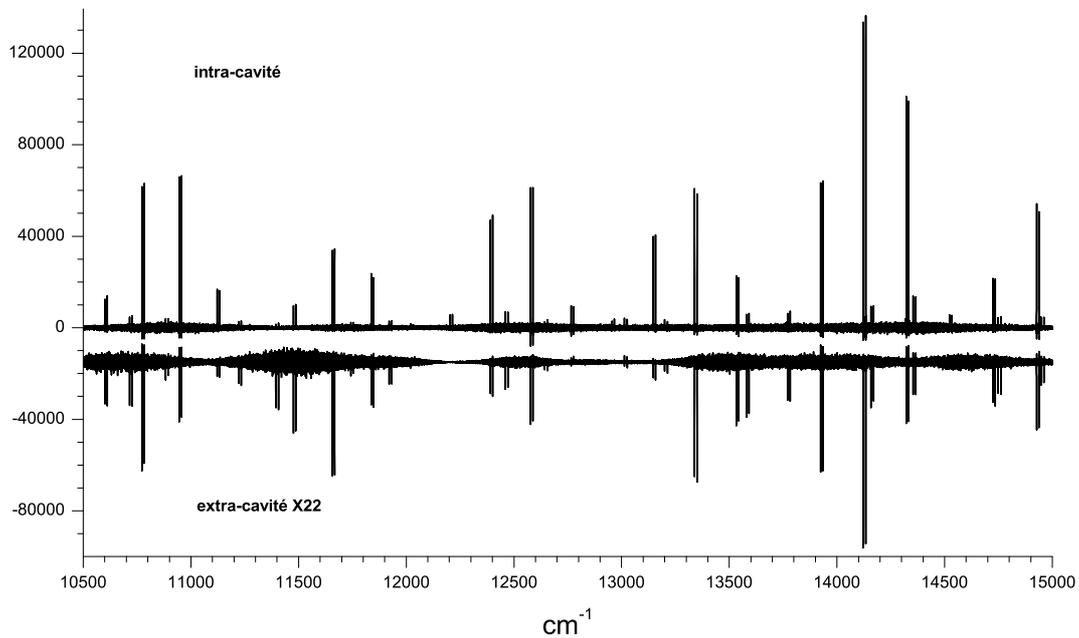
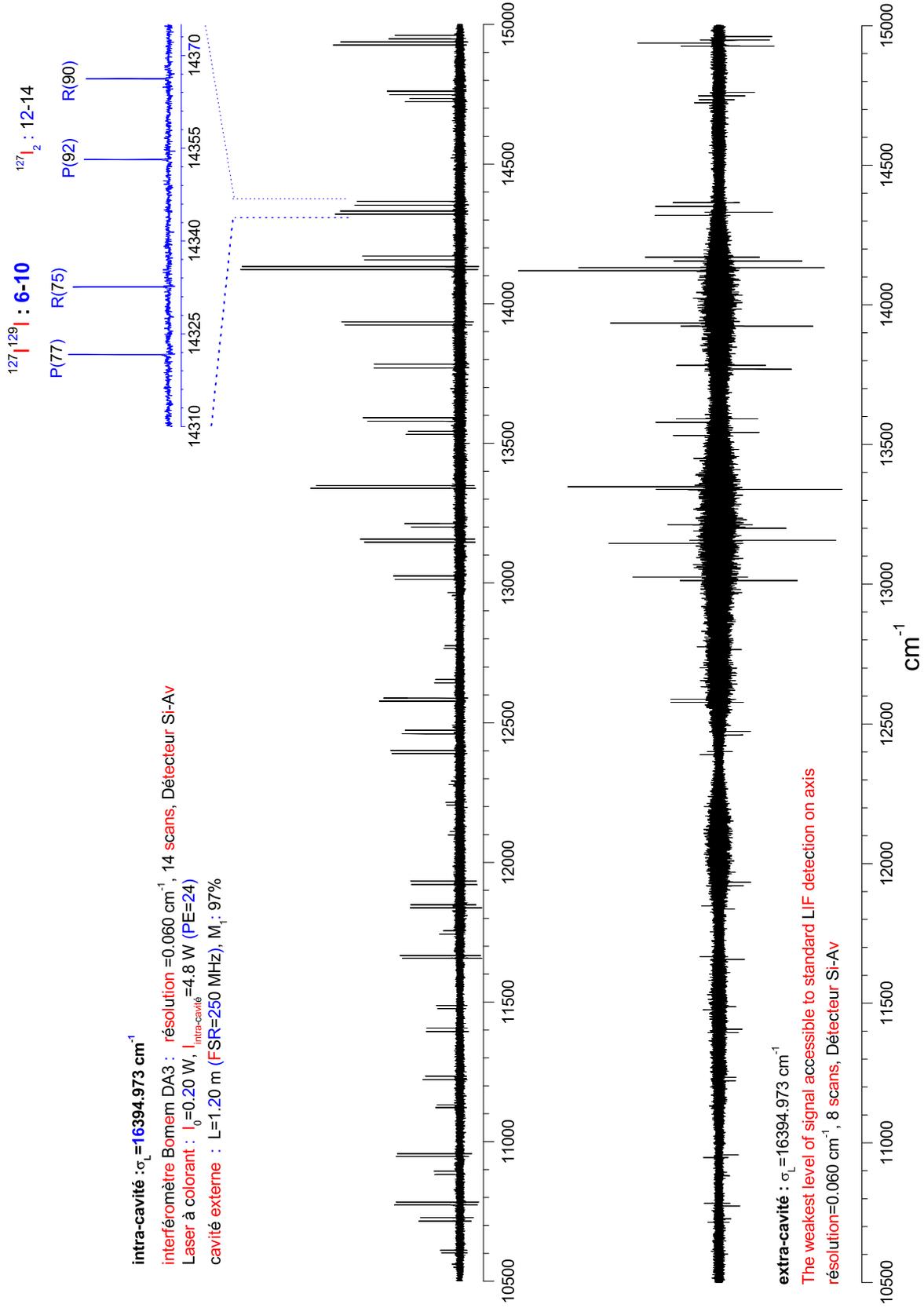


FIG. 1.41: Comparaison de spectres TF intra et extra-cavité sur la molécule d'iode ( $^{127}I^{129}I$ ) excitée par  $\sigma_{laser} = 16394.97 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre extra-cavité est multiplié par le facteur de surtension (ici PE=22).

Le niveau des signaux est alors comparable, mais le bruit est bien plus grand dans le cas du spectre enregistré extracavité. Toutefois, la multiplication de l'intensité d'un spectre par le facteur de surtension n'est pas rigoureuse mais donne un ordre de grandeur appréciable. En effet, l'augmentation du flux incident se traduit par une augmentation de l'émission de fluo-

FIG. 1.40: Comparaison des spectres TF intra et extra-cavité sur la molécule diiode ( $^{127}\text{I}_2$ ).  $\sigma_{\text{laser}} = 16394.96 \text{ cm}^{-1}$ .

rescence, mais de la fluorescence globale. En d'autres termes, il faut prendre en compte toutes les voies de désexcitation possibles et pas seulement les voies pour lesquelles le détecteur est sensible. Si cette considération ne modifie pas significativement l'allure des spectres TF présentés ici, ce n'est pas le cas pour les spectres de la molécule NiH réalisés avec un monochromateur basse résolution.

### 1.6.3.3 Performances avec la source à cathode creuse

L'introduction d'une source à cathode creuse à l'intérieur de la cavité impose une contrainte supplémentaire : la fabrication de la molécule NiH par pulvérisation cathodique nécessite une grande capacité de pompage. Le détail de la source moléculaire ainsi que son fonctionnement seront donnés dans le chapitre suivant. Le débit requis pour une production moléculaire optimale est obtenu à l'aide d'un groupe de pompage constitué de deux pompes type "roots" dont le débit maximum est de  $400 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . L'enceinte dans laquelle est produite la molécule NiH est installée sur la table optique où repose la cavité externe. Les vibrations occasionnées par le pompage sont donc transmises à la cavité via le tuyau de pompage et l'enceinte. Ces vibrations ne permettent plus d'asservir correctement la cavité externe sur l'onde du laser à colorant. Aussi, j'ai mis en place un circuit de tuyaux qui déporte le groupe de pompage à près d'une dizaine de mètres. Ce circuit est constitué de tuyaux rigides et souples en alternance pour minimiser la transmission des vibrations.

L'installation de la source à cathode creuse se solde par une augmentation des pertes intracavité. Ces dernières sont dues aux fenêtres qui permettent le passage du faisceau laser. En effet, la pression de travail à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre du Torr et les fenêtres en quartz sont collées à l'aide d'une colle silicone. Lors du pompage, la position des fenêtres varie suffisamment pour désaligner complètement le faisceau à l'intérieur de la cavité. De plus, cet écart de position modifie l'angle d'incidence du faisceau. L'incidence de Brewster n'est alors plus respectée et les pertes intracavité deviennent de l'ordre du pour-cent. Le facteur de surtension diminue alors significativement. Le facteur maximum mesuré de 40 diminue jusqu'à 35 avec l'introduction d'une seule fenêtre et n'est plus que de trente avec les deux fenêtres en place. Le bruit d'asservissement est toujours de l'ordre de 50% de l'intensité maximale avec une valeur moyenne autour de 75% de cette valeur. Le couplage ICLIF avec un monochromateur basse résolution permet de ne plus être gêné par les fluctuations d'intensité du signal. La prise de donnée est en effet moyennée sur près d'une seconde. La figure 1.42

montre la comparaison entre un spectre enregistré intracavité et extracavité à l'aide d'un monochromateur dans le domaine visible.

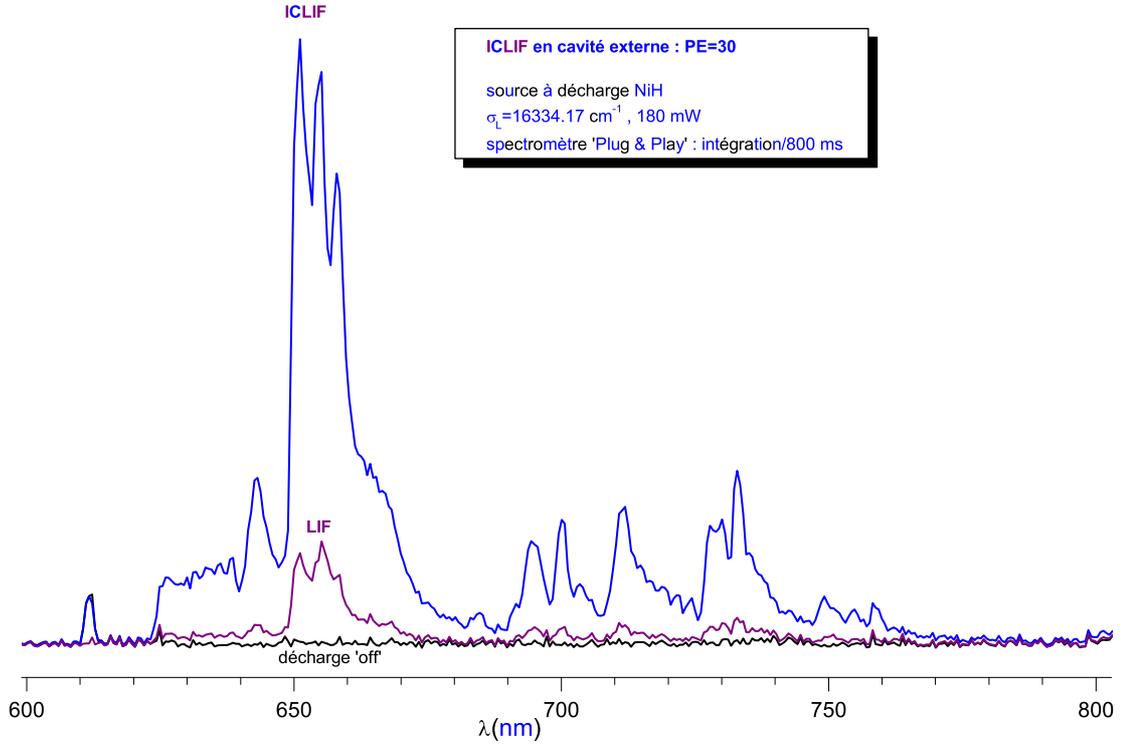


FIG. 1.42: Comparaison des spectres de fluorescence intra et extracavité de la molécule NiH, enregistrés avec un monochromateur. Le facteur de surtension est 30.

Nous pouvons noter que l'intensité absolue n'est pas multipliée par le facteur de surtension dans le cas du spectre enregistré intracavité. Par contre, l'aire sous la courbe de ce spectre est quinze fois supérieure à celle située sous la courbe du spectre extracavité alors que le facteur de surtension PE=30. Ceci est explicable par la saturation de la LIF vis à vis de la puissance laser. Toutefois, lorsque cette émission n'est pas détectable, la méthode ICLIF et son couplage avec la spectrométrie de Fourier deviennent alors très avantageux (figure 1.43).

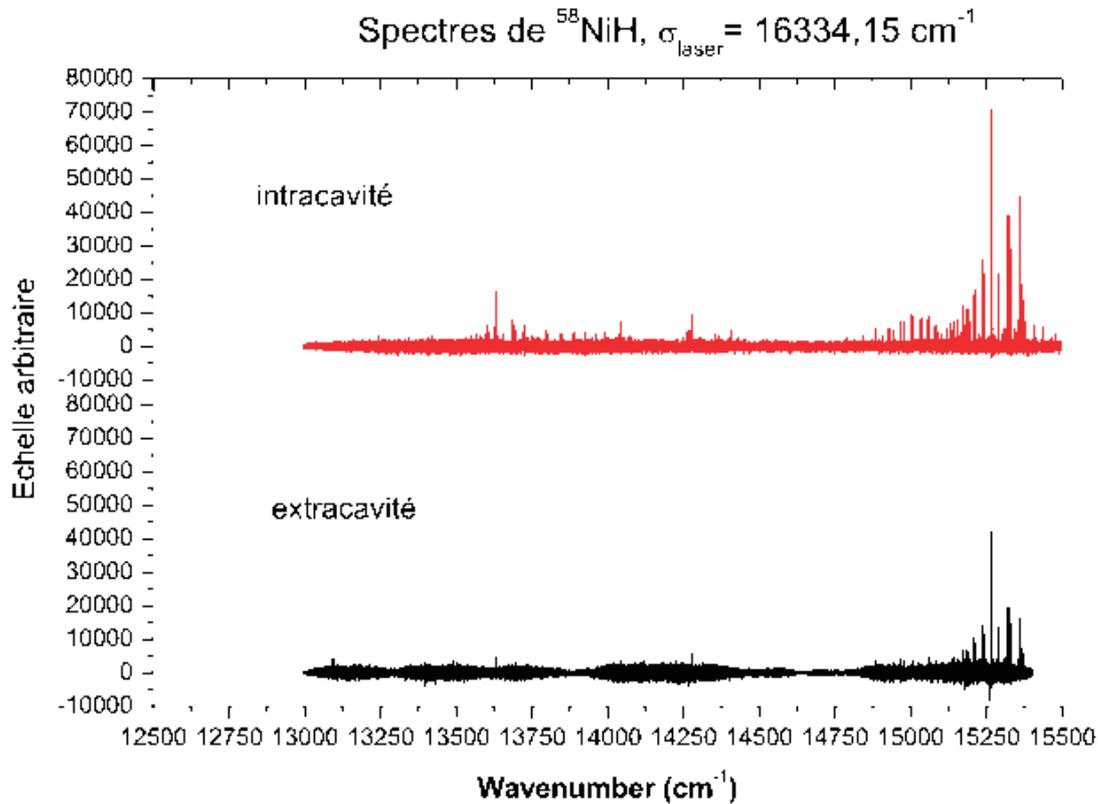


FIG. 1.43: Comparaison des spectres de NiH enregistrés intra et extra-cavité dans les mêmes conditions de détection. Le facteur de surtension est de 21.

#### 1.6.4 Utilisation pour la spectroscopie d'excitation

Nous avons vu que la cavité externe permet d'augmenter la sensibilité des expériences de fluorescence dispersée. Il a été clairement identifié que les performances du dispositif en cavité externe sont limitées par la stabilité en fréquence du laser à colorant. Il est alors intéressant de tirer pleinement parti de la puissance disponible intracavité en réalisant des expériences d'excitation. À l'instar de celles menées en cavité active par Hill *et al.* [Hill 90], il est possible d'enregistrer l'émission de fluorescence globale en fonction de la fréquence de l'onde laser excitatrice. Il est toutefois plus difficile d'utiliser une cavité externe qu'une cavité active. En effet, contrairement à une cavité active, la cavité externe présentée dans ce mémoire n'est pas conçue pour rester asservie sur une onde laser dont la fréquence varie de manière continue sur plusieurs intervalles spectraux.

Le laser à colorant est asservi en fréquence grâce à une cavité Fabry-Pérot basse finesse de référence. Cette dernière dispose, entre ses miroirs, d'une lame galvanométrique qui permet d'ajuster (manuellement) le trajet optique de cette cavité et par là, la fréquence du laser à colorant. Pour réaliser un spectre d'excitation, cette fréquence doit être balayée de manière continue tout en conservant une largeur de raie de l'ordre du mégahertz pour être couplée efficacement avec la cavité externe. Ce balayage est réalisé en appliquant un signal de rampe avec un générateur basse fréquence sur l'électronique de contrôle de la galvoplate du Fabry-Pérot de référence. La plage de fréquence maximale sur laquelle la cavité peut être balayée tout en demeurant en résonance avec l'onde laser incidente, est limitée par le déplacement maximum de la cale piézoélectrique de la cavité externe chargée d'effectuer l'asservissement :  $5 \mu\text{m}$  (donnée constructeur). Compte tenu de la géométrie particulière de la cavité (figure 1.24), un tel déplacement se traduit par une variation de presque  $10 \mu\text{m}$  du trajet optique de la cavité. Pour un nombre d'onde de l'ordre de  $17000 \text{ cm}^{-1}$ , la plage maximale de variation est donc de  $\delta\sigma = \frac{\delta L}{L}\sigma = 0.142 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est la limite supérieure de la plage de variation possible. Néanmoins, cette valeur n'est pas expérimentalement accessible car la cavité externe doit rester asservie, donc la cale doit pouvoir effectuer les corrections de longueur inhérentes à l'asservissement. La plage maximale accessible expérimentalement est de  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour réaliser les déplacements nécessaires au maintien de la résonance, les paramètres de l'asservissement sont modifiés. Le gain de l'amplificateur haute tension qui fournit le signal à la cale piézoélectrique est augmenté de sorte à permettre de grands déplacements. Ce changement a pour conséquence une dégradation de la qualité de l'asservissement qui se traduit par des fluctuations de 50% de l'intensité intracavité en présence de la cellule à cathode creuse. Toutefois, lorsque la cavité est asservie, elle le demeure pendant plus de 15 min tout en balayant la fréquence du laser incident. Cela permet d'enregistrer, grâce à un photomultiplicateur à la place du spectromètre TF figure 1.24, la fluorescence provenant de la transition  $F^2\Phi_{\frac{7}{2}} - X^2\Delta_{\frac{5}{2}}(0,0) R(10.5)$  à  $17074.4 \text{ cm}^{-1}$ . Cet enregistrement révèle les trois isotopologues de  $NiH$  (figure 1.45). Toutefois, nos conditions opératoires (cavité à onde progressive et production de  $NiH$  plus efficace que dans l'expérience du MIT) ne permettent pas d'observer les creux de saturation vu par Hill *et al.* (figure 1.44). En comparaison, la source moléculaire refroidie développée dans notre groupe permet de mieux résoudre les différents isotopologues de  $NiH$ .

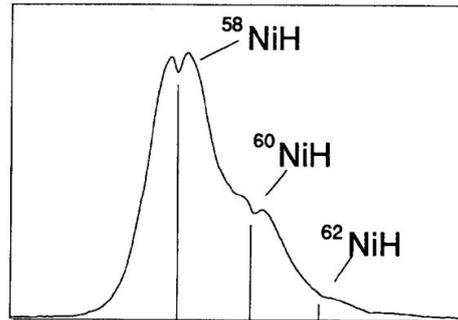


FIG. 1.44: Spectre d'excitation réalisé intracavité (transition  $F^2\Phi_{\frac{7}{2}} - X^2\Delta_{\frac{5}{2}}(0,0) R_e(10.5)$  de  $NiH$  à  $17074.04\text{ cm}^{-1}$ ) [Hill 90].

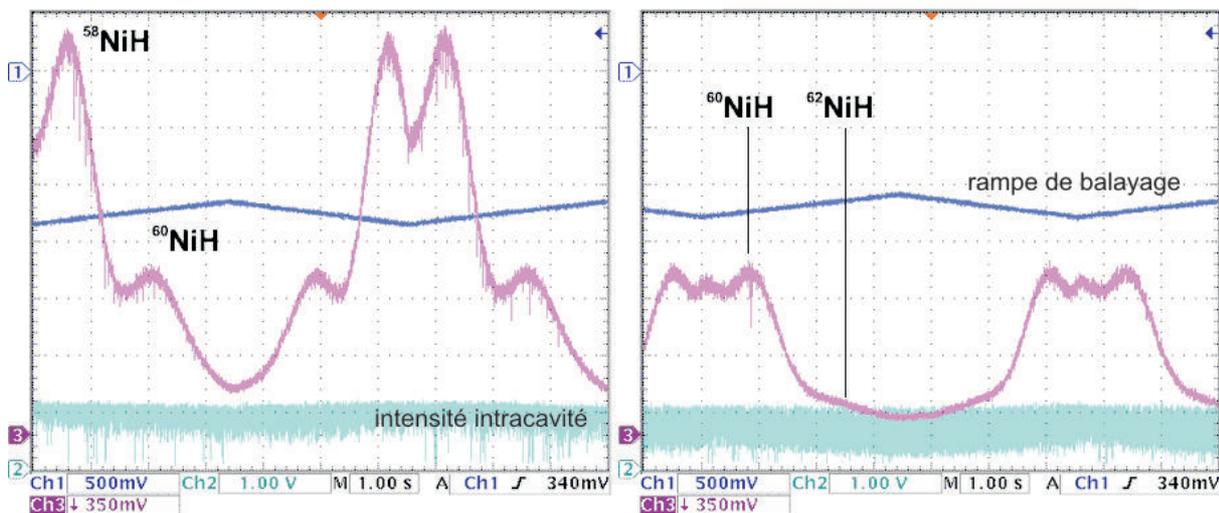


FIG. 1.45: Spectres d'excitation intracavité de la transition  $F^2\Phi_{\frac{7}{2}} - X^2\Delta_{\frac{5}{2}}(0,0) R_e(10.5)$  de  $NiH$  à de  $17074.062\text{ cm}^{-1}$  à  $17074.134\text{ cm}^{-1}$  (à droite) et de  $17074.100\text{ cm}^{-1}$  à  $17074.168\text{ cm}^{-1}$  (à gauche).

## 1.7 Conclusion

L'augmentation de la sensibilité des expériences LIF passe par la mise en place de montages intracavité. La puissance alors disponible est bien plus importante que dans un montage traditionnel extracavité. Les expériences menées intracavité active ont montré qu'il est difficile de contrôler l'émission stimulée d'un laser lorsque un absorbant est placé intracavité. Le domaine spectral de cette émission est alors réduit voir même inexistant lorsque l'absorption devient trop importante. De plus, l'introduction d'éléments supplémentaires à

l'intérieur d'une cavité optique pose le problème de la stabilité de cette dernière. La solution est le développement d'une cavité externe qui est chargée de stocker l'énergie de ce même laser. Les travaux présentés ici ont décrit la mise au point expérimentale et le développement d'une telle cavité. Alors que la cavité d'un laser est encombrée par les éléments optiques indispensables au fonctionnement même du laser, une cavité externe n'est constituée que de ses miroirs. Les pertes intracavité sont alors réduites, permettant ainsi de disposer d'une puissance supérieure tout en conservant les qualités de pureté spectrale et l'accordabilité du laser à colorant injecté. Contrairement à ce dernier, le facteur de surtension n'est pas limité par la saturation du milieu amplificateur. Les performances alors accessibles sont bien supérieures.

Le dispositif expérimental présenté dans ce mémoire a montré son efficacité lors des différentes phases de test, notamment par le faible bruit d'asservissement visible sur l'intensité intracavité (de l'ordre du pour-cent) et la sélectivité de mode avec un laser HeNe d'alignement multi-mode non-stabilisé. L'utilisation de ce dispositif avec le laser à colorant a cependant montré les limites de l'asservissement permettant de maintenir en permanence la cavité en résonance avec l'onde laser incidente. Même si l'amélioration de la méthode de Hänsch & Couillaud par l'ajout d'un circuit diviseur a permis de s'affranchir des variations d'intensité dues au laser argon, les performances alors obtenues n'égalent pas celle atteintes avec un laser à gaz seul. Ceci montre clairement les limites imposées par la simplicité du montage. En effet, la cale piézoélectrique est à la fois chargée d'effectuer les corrections à basse fréquences et grands déplacements et les corrections hautes fréquences, petits déplacements. Si elle remplit parfaitement son rôle avec un laser HeNe, elle ne peut compenser toutes les fluctuations de fréquences dues au jet du laser à colorant. Les améliorations apportées à ce dernier (circulateur, amortisseur pneumatique) sont encore insuffisantes. Le facteur de surtension maximum atteint est de 43 alors que la simulation montre un facteur de l'ordre de 65. La source de cette écart a été clairement identifiée (notamment grâce au remplacement du laser argon par un laser tout solide). Toutefois les avantages procurés par une cavité externe par rapport à un dispositif en cavité active sont indéniables en terme de facilité d'utilisation (pas de perte de l'émission stimulée lorsque l'absorption de l'échantillon est trop grande, espace important pour une source moléculaire) et en terme de performances. Le couplage réussi du laser à colorant-cavité externe et spectromètre à transformée de Fourier a d'ores et déjà permis d'acquérir des données nouvelles alors inaccessibles par les méthodes LIF-

## 1.7. CONCLUSION

---

FTS traditionnelles. L'utilisation de ce système avec un laser plus stable (VECSEL, Ti :Sa) permettrait encore d'augmenter ses performances.

## Bibliographie

- [Amiot 95] C. Amiot, J. Vergès & C. E. Fellows. *The long-range potential of the  $K_2X^1\Sigma_g^+$  ground electronic state up to 15 Å*. Journal of Chemical Physics, vol. 103, pages 3350–3356, 1995.
- [Black 01] E. D. Black. *An introduction to Pound-Drever-Hall laser frequency stabilization*. American Journal of Physics, vol. 69, pages 79–87, 2001.
- [Crozet 05] P. Crozet, R. Vallon, B. Erba, M. Néri & A.J. Ross. *A Build-Up Cavity for Fourier Transform Emission Experiments*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 232, pages 14–25, 2005.
- [Demtroeder 81] W. Demtroeder. *Laser spectroscopy. Basic concepts and instrumentation*. Springer Series in Chemical Physics, Berlin : Springer Verlag, 1981.
- [Divens 82] W. G. Divens & S. M. Jarrett. *Design and performance of a frequency-stabilized ring dye laser*. Review of Scientific Instruments, vol. 53, pages 1363–1368, 1982.
- [Hänsch 80] T. W. Hänsch & B. Couillaud. *Laser Frequency Stabilization by Polarization Spectroscopy of Reflecting Reference Cavity*. Optics Communications, vol. 35, no. 3, pages 441–444, 1980.
- [Hill 90] E.J. Hill & R.W. Field. *Fluorescence-based intracavity laser spectroscopy and the electronic structure of NiH*. Journal of Chemical Physics, vol. 93, no. 1, pages 1–5, 1990.
- [Huard 97] S. Huard. *Polarization of Light*. pp. 348. ISBN 0-471-96536-7. Wiley-VCH., January 1997.
- [Jitschin 79] W. Jitschin & G. Meisel. *Fast frequency control of a cw dye jet laser*. Applied Physics, vol. 19, pages 181–184, 1979.
- [Johnston 82] T. F. Johnston Jr., R. H. Brady & W. Proffitt. *Powerful single-frequency ring dye laser spanning the visible spectrum*. Applied Optics, vol. 21, pages 2307–2316, July 1982.
- [Jungner 97] P. Jungner & L. Halonen. *Laser Induced Vibration-Rotation Fluorescence and Infrared Forbidden Transitions in Acetylene*. Journal of Chemical Physics, vol. 107, page 1680, 1997.
- [Kallenbach 89] R. Kallenbach, C. Zimmermann, D. H. McIntyre, T. W. Hänsch & R. G. Devoe. *A blue dye laser with sub-kilohertz stability*. Optics Communications, vol. 70, pages 56–60, 1989.
- [Nela 00] M. Nela, D. Permogorov, A. Miani & L. Halonen. *Vibration-rotation fluorescence spectra of water in the ground electronic state*. Journal of chemical physics, vol. 113, no. 5, pages 1795–1801, 2000.
- [Rothman 05] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. Y. Mandin, S. T. Massie,

- J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi & G. Wagner. *The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 96, pages 139–204, 2005.
- [Scofield 94] J. H. Scofield. *Frequency-domain description of a lock-in amplifier*. American Journal of Physics, vol. 62, pages 129–133, 1994.
- [Shaddock 99] D. A. Shaddock, M. B. Gray & D. E. McClelland. *Frequency Locking a Laser to an Optical Cavity Using Spatial Mode Interference*, 1999.
- [Shank 75] C. V. Shank. *Physics of dye lasers*. Reviews of Modern Physics, vol. 47, pages 649–657, July 1975.
- [Siegman 86] A. E. Siegman. Lasers. Lasers, by Anthony E. Siegman. Published by University Science Books, ISBN 0-935702-11-3, 1986.
- [Slagmolen 02] B.J. J. Slagmolen, D.A. Shaddock, M.B. Gray & D.E. McClelland. *Frequency Stability of Spatial Mode Interference (Tilt) Locking*. IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 38, no. 11, pages 1521–1528, 2002.
- [von Klitzing 98] W. von Klitzing & R. J. Butcher. *Practical issues in the development of saturation spectroscopy at ultra-high resolution*. Measurement Science and Technology, vol. 9, pages 417–421, 1998.

## Chapitre 2

# Source à pulvérisation cathodique

### 2.1 Motivations

Les métaux de transition de la quatrième ligne du tableau périodique sont les premiers atomes dont la couche  $d$  est occupée par des électrons. Les électrons sont distribués en électrons de cœur et électrons de valence. Seuls les électrons de valence participent à la liaison chimique. Ils appartiennent ici aux couches  $3d$  et  $4s$ . Leur arrangement donne alors lieu à trois orbitales atomiques distinctes, dont les comportements sont très différents :  $d^{n+2}$ ,  $d^{n+1}s^1$  et  $d^n s^2$ . Dans le cas du nickel ( $[Ar] + 3d^8 s^2$ ), les états atomiques  ${}^3F(d^8 s^2)$  et  ${}^3D(d^9 s^1)$  sont quasi-dégénérés et l'état  ${}^1S(d^{10})$  se situe à une énergie 1.7 eV supérieure [Marian 89]. Ces différences d'énergie se traduisent sur les propriétés chimiques de l'atome. Pour l'état  ${}^3F$ , les électrons de la couche  $d$  sont très proches du noyau, la couche  $s$  est fermée, l'atome doit alors être excité pour former une liaison covalente. L'état  ${}^3D$  dispose quant à lui d'un seul électron dans sa couche  $s$ . L'atome sera donc plus réactif mais ne formera pas de liaison aussi forte que dans le cas précédent. Enfin, une configuration  $d^{10}$  sera inerte chimiquement car sa dernière couche est totalement fermée. La connaissance des propriétés chimiques des métaux de transition et plus particulièrement du nickel est intéressante du point de vue des réactions catalytiques. Les réactions de chimisorption de l'hydrogène à la surface de nickel en sont un exemple [Upton 84]. Ces réactions sont analogues à un échange d'atomes en phase gazeuse ( $AB + MM \rightarrow AM + BM$ ) et peuvent participer à la dissociation de l'hydrogène. Les molécules composées de nickel présentent souvent une liaison issue du mélange des états atomiques précédemment cités. Par exemple, l'hydruure de nickel peut se former avec l'électron situé sur la couche  $4s$  de l'atome de nickel ou en faisant intervenir une hybridation des orbitales  $sp$ . Dans les hydruures à base de métaux de transition les couplages entre les différents moments sont forts et ne peuvent plus être considérés comme des perturbations, les états électroniques interagissent entre eux. Les spectres de ces molécules sont donc souvent très

complexes et difficiles à interpréter.

La molécule  $NiH$  a été observée dans les taches solaires dès 1971 par Lambert et Millia [Lambert 71]. L'identification a été effectuée par comparaison du spectre solaire avec les spectres enregistrés en laboratoire dans la région comprise entre 620 nm et 670 nm, pour les isotopes 58 et 60 du nickel. Les autres isotopes n'ont alors pas pu être détectés. Les enregistrements solaires ont permis de mettre en évidence pour la première fois un rapport isotopique  $\frac{^{58}Ni}{^{60}Ni}$  compris entre 2.4 et 2.8. Le rapport isotopique terrestre est 2.59, semblable à celui mesuré pour le soleil. Toutefois, à l'occasion de cette expérience, des rapports isotopiques différents ont été mesurés pour le magnésium. L'étude de cette molécule a connu un grand essor au cours des années quatre-vingt avec la mise au point par Trkula *et al.* d'une source à pulvérisation cathodique [Trkula 82]. Les molécules sont fabriquées dans une décharge en présence d'un mélange de gaz argon/hydrogène. La température des molécules n'est alors que de l'ordre de la centaine de degrés Celcius contre plus de mille Kelvin pour les sources traditionnelles du type four de King. Le groupe de R.W. Field a grandement participé à la mise en évidence de nouveaux niveaux d'énergie de cette molécule qui constitue le modèle le plus simple pour l'étude *ab initio* des liaisons chimiques faisant intervenir les électrons de la couche  $d$  [Bagus 81]. La principale difficulté provient du fait que les états électroniques ne possèdent pas une symétrie pure. En ce sens, ils présentent d'un caractère mélangé pour les nombres quantiques  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  et  $S$  [Marian 89]. Aussi la compréhension de l'interaction des différents couplages entre eux et leurs effets sur les niveaux d'énergie n'est pas aisée. C'est pourquoi, ont été menées des expériences très sélectives faisant intervenir l'effet Stark [Gray 85] ou Zeeman [Gray 86], aussi bien en absorption [Li 87] qu'en émission [Hill 90]. Dans ce dernier cas, une version miniaturisée de la source à pulvérisation cathodique de Trkula *et al.* a été placée à l'intérieur de la cavité d'un laser. L'émission de fluorescence est alors dispersée à l'aide d'un monochromateur. L'ensemble de ces expériences a conduit à remettre en question le modèle de Hund au profit d'un modèle qui prend en compte directement les interactions telle que l'interaction spin-orbite au lieu d'effectuer un traitement par perturbations [Gray 91] ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction. L'utilisation de ce modèle pour  $NiH$  dans les ajustements numériques avec les données expérimentales nécessite une plus grande précision que celle avec laquelle ont été enregistrés les seuls tableaux de raies par exemple sur la transition  $B \ ^2\Delta_{\frac{5}{2}} - X \ ^2\Delta_{\frac{5}{2}}$  dans les années trente. Ces données ont d'ailleurs été publiées récemment par O'Brien *et al.* [O'Brien 05] suite à des

expériences d'absorption intracavité (ICLAS). En effet, le radical  $NiH$  est une molécule faiblement absorbante, de l'ordre de  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  [Hill 90], requérant la haute sensibilité des expériences intracavité et donc formant un candidat idéal pour le couplage FTS-ICLIF.

La première génération de source moléculaire à pulvérisation cathodique que j'ai développée durant ma thèse est inspirée de la source utilisée au MIT par le groupe de R.W. Field. Elle est destinée à s'insérer entre les miroirs de la cavité externe.

## 2.2 Principe des décharges luminescentes

Une décharge a lieu lorsque la tension entre deux électrodes dépasse un certain seuil au delà duquel le milieu gazeux intermédiaire n'est plus isolant. Suivant la tension et le courant mis en jeu lors de cette décharge, nous parlerons de décharge lumineuse ou luminescente, anormale ou de régime d'arc (figure 2.1).

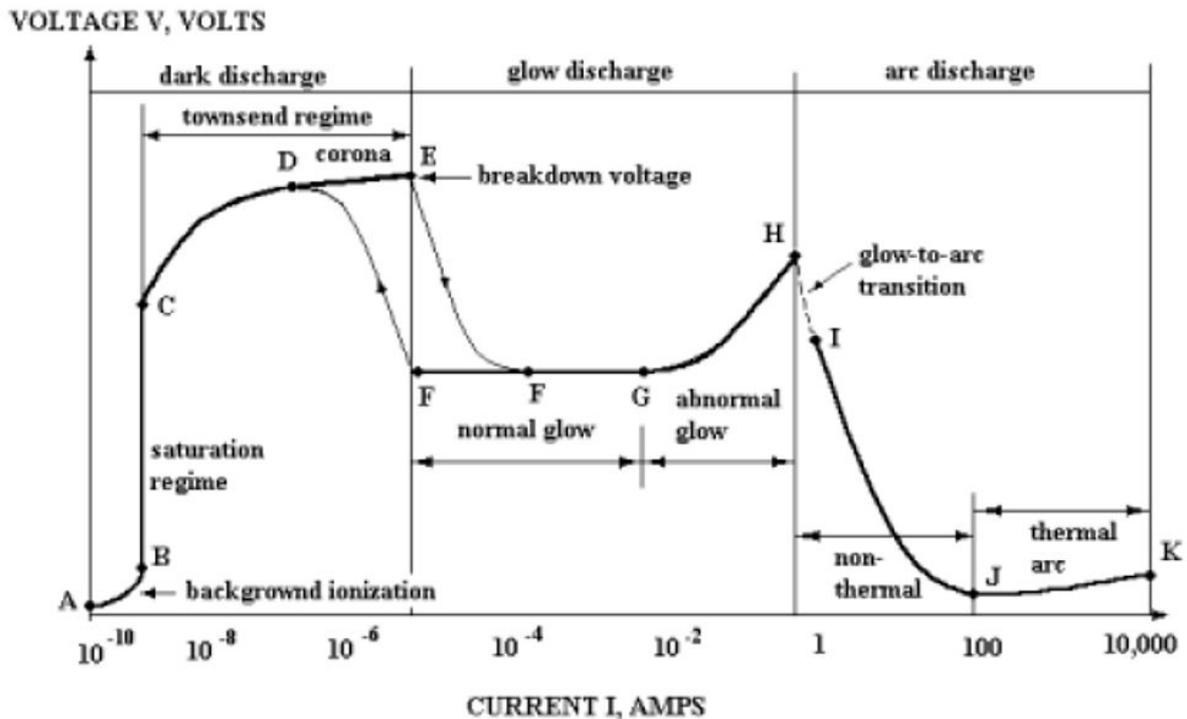


FIG. 2.1: Différents régimes de décharge en fonction du courant et de la tension.

L'augmentation progressive de la tension se traduit dans un milieu tel qu'un gaz par exemple, par un micro courant entre les électrodes. Cette décharge sombre n'émet

généralement pas de rayonnement visible alors que le milieu s'ionise peu à peu. Le courant demeure alors quasi constant avec l'accroissement de la tension. Passé un certain seuil, les électrons ont une énergie suffisante pour circuler entre les électrodes en ionisant les atomes neutres du milieu. Le courant varie alors de manière exponentielle avec la tension jusqu'au point où il est suffisamment élevé pour que les ions du milieu rayonne dans le domaine visible. Il s'agit alors d'une décharge lumineuse. Cette lumière provient de la relaxation collisionnelle des ions présents dans le plasma. Si le courant continu à croître, alors la décharge change de comportement pour un régime d'arc où la cathode atteint une température assez élevée pour émettre des électrons thermiquement.

Le régime qui nous intéresse ici est le régime de décharge lumineuse. Dans ce régime il est possible de pulvériser, de manière contrôlée, le métal de la cathode qui servira à produire l'hydrure de nickel.

### 2.2.1 Décharge en cathode creuse

Une décharge lumineuse entre deux électrodes est le siège de variations du champ électrique qui divisent l'espace en trois grandes zones : un espace lumineux entouré de part et d'autre d'un espace obscur [Gerstenkorn 69]. L'espace d'Aston, la gaine cathodique et l'espace obscur cathodique (figure 2.2) correspondent à la "chute cathodique" où le champ électrique varie fortement. Il se stabilise ensuite entre la zone de la colonne positive et de la lumière négative où se situe le plasma. La valeur du champ augmente ensuite à l'approche de l'anode.

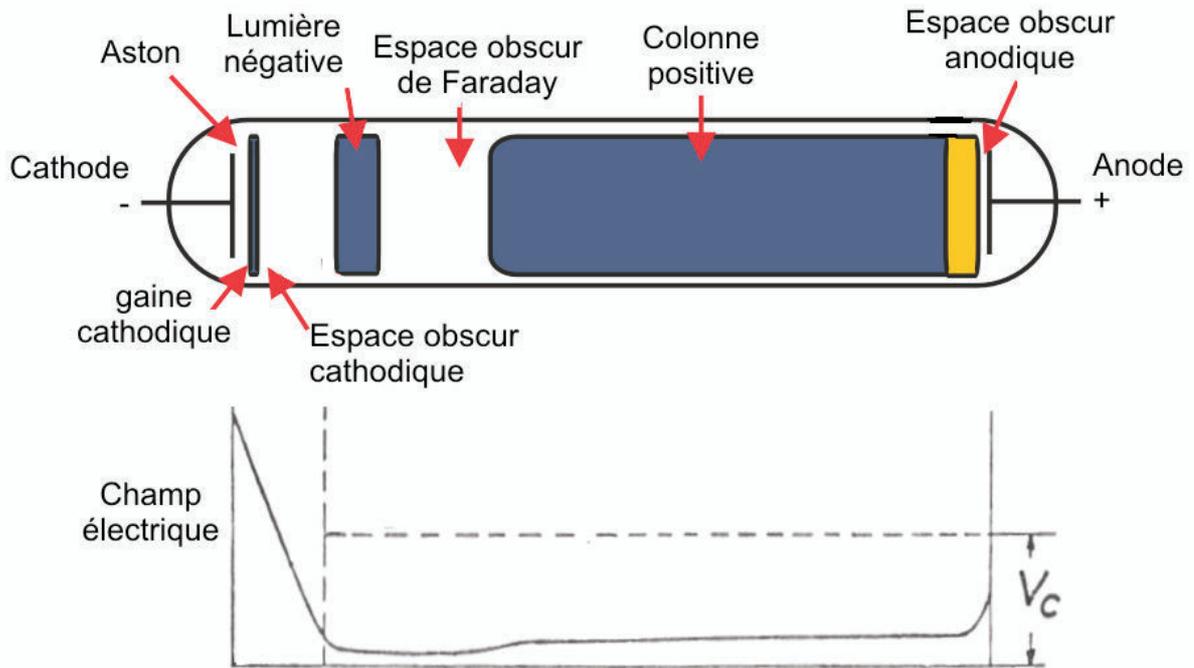


FIG. 2.2: Répartition du champ électrique à l'intérieur d'une décharge.

Le partie la plus lumineuse se situe au niveau de la lumière négative. La colonne positive émet quant à elle moins de lumière visible. Lorsque la distance entre les électrodes diminue, c'est tout d'abord la colonne positive qui rétrécit. Dans un dispositif à cathode creuse la distance entre les électrodes est si faible, que la colonne positive disparaît complètement. La cathode est percée d'un trou qui peut laisser passer un gaz porteur. La région du plasma (lumière négative) est alors confinée à proximité de la cathode. L'étendue de cette région varie de concert avec la diminution de la pression. Lorsque la différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, un plasma est créé dans la zone de la lumière négative par les électrons primaires de la décharge [Arslanbekov 97]. Ces électrons sont issus de la cathode et ionisent le gaz environnant par collision. L'énergie de ces électrons provient de l'accélération générée par la brusque variation du champ électrique dans la zone de la "chute cathodique". Nous pouvons classer les électrons en deux groupes distincts suivant leur énergie : les électrons rapides et les électrons lents. Les premiers ont une énergie supérieure à  $E^*$ , où  $E^*$  est l'énergie à partir de laquelle les collisions ne peuvent plus être considérées comme élastiques. Les seconds sont les électrons qui ont perdu de l'énergie lors de l'ionisation du gaz. La majorité de ces électrons se trouvant dans le plasma constitue les électrons du "solide". Ils ne

participent pas à la conduction du courant électrique mais assurent la quasi neutralité du plasma. L'équilibre de celui-ci est maintenu grâce aux échanges et recombinaisons des ions et des électrons qui le composent. Les ions positifs qui ont une énergie suffisamment élevée pour s'échapper du plasma, sont violemment accélérés dans la zone de la "chute cathodique" et heurtent la cathode en produisant des électrons secondaires et des atomes vaporisés. Les électrons et les ions négatifs qui s'échappent vers l'anode ne voient pas une variation du champ électrique aussi importante que du côté de la cathode. Leur énergie n'est alors pas suffisante pour provoquer la vaporisation des atomes de l'anode. Ceci explique pourquoi les atomes pulvérisés dans un dispositif à cathode creuse proviennent uniquement de la cathode et non de l'anode.

Lorsque la décharge a lieu dans de l'argon, ce sont les ions  $Ar^+$  et les atomes d'argon métastables  $Ar_m^*$  qui sont responsables de la vaporisation de la cathode [Hopstock 95]. Toutefois, l'énergie des ions  $Ar^+$  est limitée par un mécanisme de transfert symétrique de charge (SCT) [Davis 63] [Budtz-Jørgensen 00] :



Ce mécanisme est assez efficace pour limiter l'énergie des ions  $Ar^+$ . En effet, après ce transfert de charge, l'accélération a lieu sur une faible distance avant que l'ion soit à nouveau neutralisé. Les atomes d'argon métastable sont des atomes se trouvant dans des niveaux excités respectivement à 11.55 eV et 11.72 eV [Hodoroaba 00b]. Ils participent directement à la pulvérisation lorsqu'ils s'échappent du plasma. Leur énergie cinétique provient de l'agitation qui règne au sein du plasma.

### 2.2.2 Effet de l'hydrogène dans une décharge luminescente

L'introduction d'hydrogène en faible quantité dans une décharge luminescente modifie de façon radicale les paramètres de cette dernière. Le courant chute quasiment de moitié (à tension et pression constantes) par rapport à une décharge dans l'argon seul avec des concentrations en hydrogène de l'ordre du pour-cent [Hodoroaba 00a]. Lorsque la tension est de l'ordre du kilovolt, l'augmentation de la concentration d'hydrogène dans le mélange  $Ar/H_2$  se traduit par une diminution de la vaporisation du métal. En effet la vaporisation des atomes constituant la cathode, nécessaire à la fabrication de  $NiH$ , est produite par les

ions  $Ar^+$  et les atomes d'argon métastables. Ces derniers présentent des niveaux d'énergie  $^2P_2$  et  $^3P_0$  en quasi résonance avec l'état  $^3\Sigma_g$  de  $H_2$  (figure 2.3).

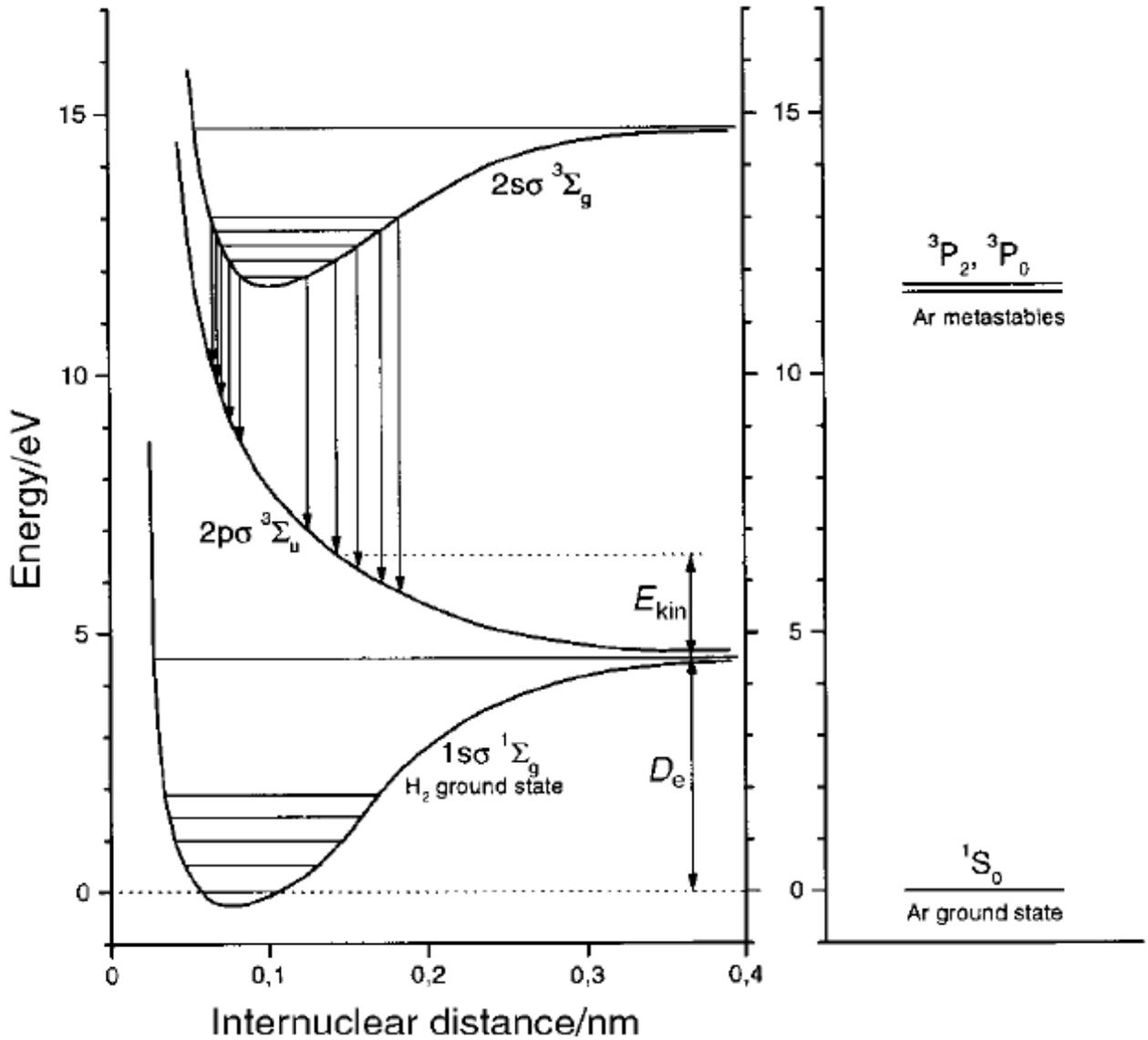


FIG. 2.3: Niveaux d'énergie intervenant dans l'émission d'un continuum dû à l'hydrogène dans l'argon et niveaux d'énergie de l'argon [Hodoroaba 00b].

Cette quasi résonance facilite le transfert d'énergie entre les atomes d'argon et la molécule de dihydrogène. La densité d'atome d'argon métastable diminue alors par une

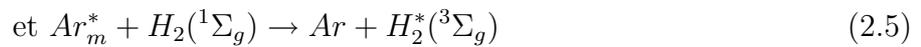
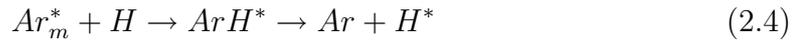
réaction de "quenching" [Bogaerts 00] :



ou par ionisation Penning :



ou bien encore par excitation :



La baisse du taux de vaporisation de la cathode dû au bombardements par les atomes d'argon est directement liée aux interactions entre l'argon et l'hydrogène présent dans la décharge. Ces interactions n'ont pas lieu avec un gaz porteur tel que le Néon [Hodoroaba 01] (l'émission d'un continuum dû à la désexcitation de  $H_2(^3\Sigma_g)$  n'est pas observée). Toutefois, si la densité des atomes d'argon diminue en présence d'hydrogène, les réactions à l'intérieur du plasma produisent des espèces plus efficaces pour la vaporisation du métal composant la cathode [Bogaerts 00]. Dans un mélange  $Ar/H_2$ , l'ion  $ArH^+$  est plus énergétique, donc plus efficace pour arracher les atomes de la cathode que les ions et atomes d'argon. De plus, lorsque la tension entre les électrodes est de l'ordre la centaine de volts, l'ajout d'hydrogène dans la décharge ne fait pas diminuer la pulvérisation cathodique, mais au contraire, la fait augmenter [Bogaerts 02]. En effet, avec un champ plus faible, l'agitation à l'intérieur du plasma est moins grande et la densité des atomes d'argon métastable qui s'en échappent diminue. La part des ions d'argon dans la vaporisation de la cathode devient prépondérante par rapport aux atomes métastables. Dans ce cas, les ions  $ArH^+$  ont une énergie supérieure aux ions  $Ar^+$  [Budtz-Jørgensen 99]. L'énergie de ces derniers est représentée figure 2.4 a) pour plusieurs concentrations d'hydrogène dans le gaz porteur.

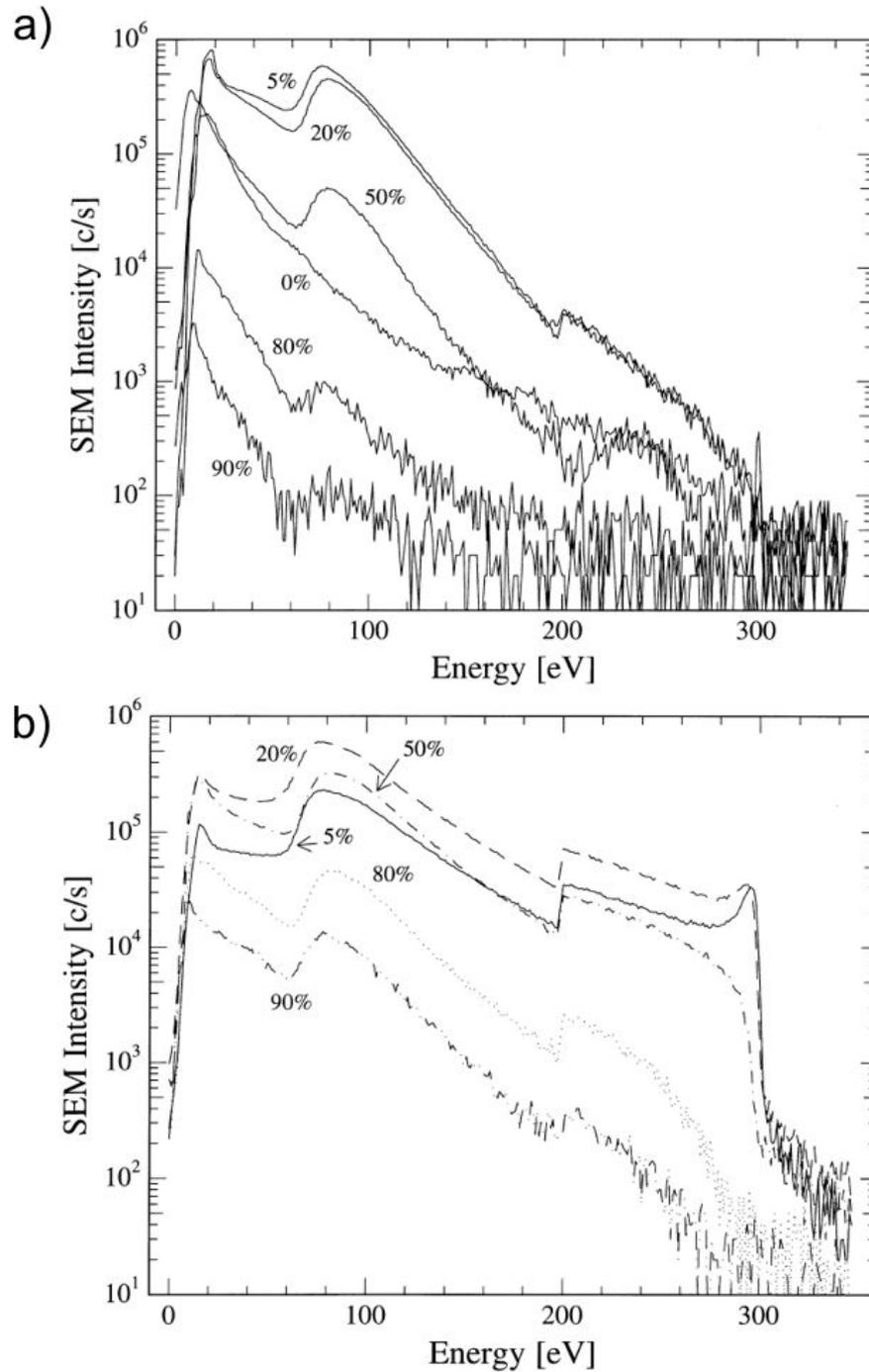


FIG. 2.4: Distribution énergétique des ions  $Ar^+$  (a) et  $ArH^+$  (b) pour différentes concentrations d'hydrogène. [Budtz-Jørgensen 99]

Nous pouvons noter une augmentation de l'énergie des ions  $Ar^+$  lorsque la concentration en hydrogène augmente. La valeur de l'énergie de ces ions est centrée autour de 80 eV.

## 2.2. PRINCIPE DES DÉCHARGES LUMINESCENTES

Pour les ions  $ArH^+$  (figure 2.4 b)), l'énergie est bien plus élevée car il n'y a pas de limitation par un mécanisme de transfert symétrique de charge comme celui qui a lieu entre les ions et atomes d'argon. Budtz-Jørgensen *et al.* observent expérimentalement une diminution de l'énergie globale des ions  $ArH^+$  lorsque la concentration d'hydrogène dépasse 20%. Cette baisse d'énergie moyenne se traduit directement sur la quantité d'atomes pulvérisés de la cathode (figure 2.5).

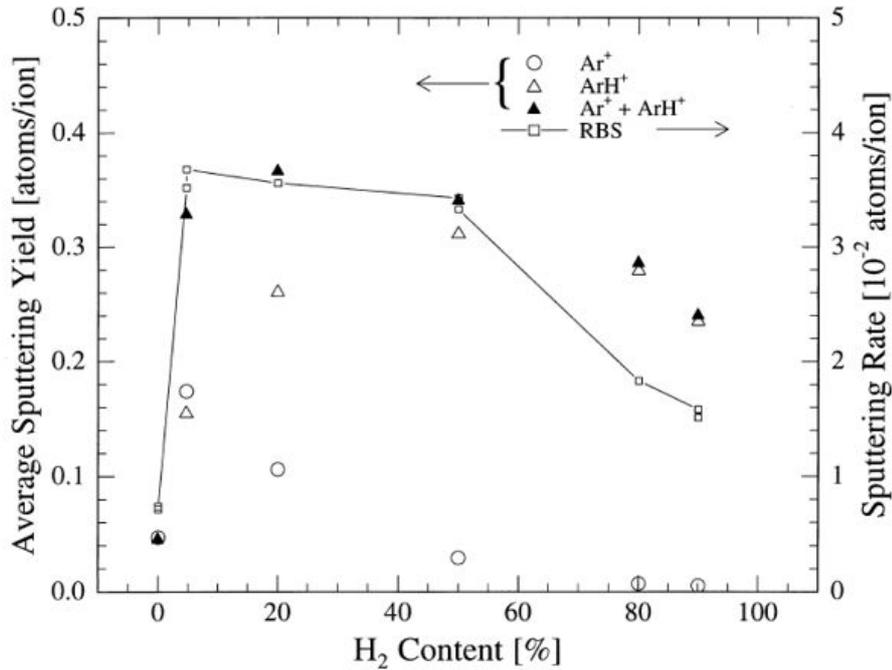


FIG. 2.5: Mesures du coefficient de pulvérisation cathodique en fonction de la concentration de dihydrogène dans le gaz porteur (ligne continue et axe de droite) [Budtz-Jørgensen 99].

L'expérience menée par Budtz-Jørgensen *et al.* utilise une cathode en or de sorte que le phénomène de pulvérisation étudié ne soit pas influencé par des réactions chimiques à la surface de la cathode. Nous pouvons donc considérer que le mécanisme de vaporisation n'a lieu que par le bombardement de la surface de la cathode. Lorsque la cathode est en aluminium par exemple, les réactions chimiques entre l'hydrogène et le métal favorisent l'abrasion de la cathode [Budtz-Jørgensen 01]. Le mélange optimal  $Ar/H_2$  passe alors de 20% à 80% d'hydrogène. Nous verrons plus loin, que la production de l'hydruide de nickel est maximale pour une concentration de 10% d'hydrogène. Le phénomène d'abrasion "chimique" est pour l'instant assez mal compris bien que des expériences soient menées avec différents

matériaux et gaz porteurs [Kringhøj 01]. L'introduction d'hydrogène, même en faible quantité se traduit par une modification de l'état de surface de la cathode [Hodoroaba 01]. Dans le cas de l'or, la chute de l'efficacité d'arrachage du métal à la surface de la cathode peut s'expliquer par une concentration relative trop importante en gaz léger, qui diminue alors la pulvérisation. Un phénomène d'auto-adsorption du métal à la surface de la cathode est aussi possible.

Les décharges luminescentes sont couramment utilisées dans les industries de traitement des surfaces que ce soit pour le dépôt contrôlé ou au contraire pour le nettoyage par abrasion. Le plasma est le siège de créations d'espèces instables ou dont les températures de formation sont très élevées. Cette technique est utilisée ici pour fabriquer l'hydrure de nickel. Ce processus est directement conditionné par la quantité d'atomes de nickel pulvérisé.

### 2.3 Source à pulvérisation cathodique type "MIT"

La première génération de source moléculaire à pulvérisation cathodique est fortement inspirée de la source développée par E.J. Friedman-Hill [Hill 90]. Ce dispositif est constitué d'une cathode cylindrique de 10 mm de longueur percée d'un trou d'un diamètre de 1.2 mm suivant son axe de révolution (figure C.1 en annexe). La partie inférieure présente une coupole dont le rayon est 3.8 mm. La partie haute est vissée sur un tube de cuivre qui permet d'acheminer le mélange gazeux  $Ar/H_2$ . L'anode est composée d'une simple tige de cuivre de 2 mm de diamètre et qui se termine en forme de pointe. La distance entre les deux électrodes est variable et couramment utilisée à 5 mm de la cathode. Le gaz utilisé est un mélange de 10% d'hydrogène dans de l'argon. La zone de production et d'étude moléculaire se situe quelques centimètres au-dessous des électrodes figure 2.6.

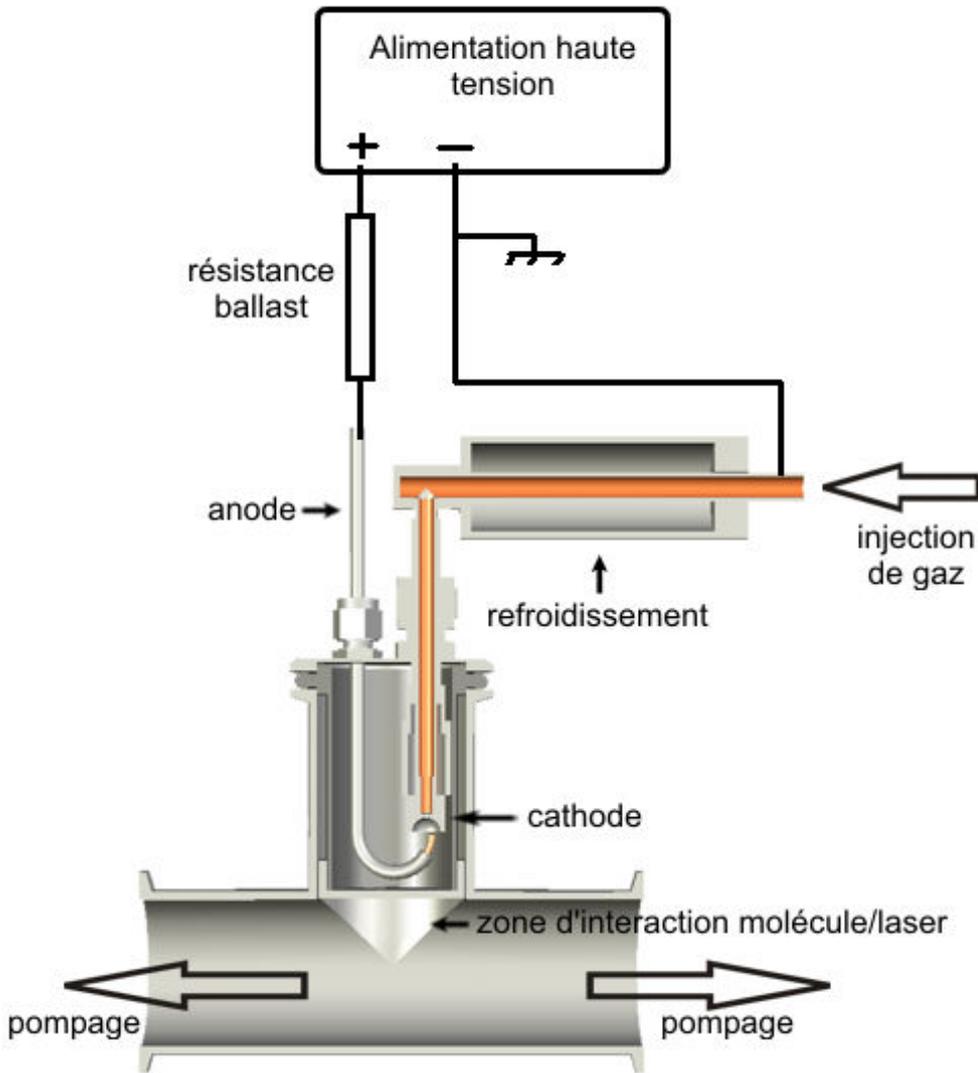


FIG. 2.6: Dispositif expérimental à cathode creuse inspiré des travaux de J.A. Gray et E.J. Friedman-Hill.

### 2.3.1 Fonctionnement du dispositif

L'alimentation électrique utilisée est une alimentation haute tension dont la borne négative est reliée à la terre du réseau électrique. Les dimensions de la source ne doivent pas excéder 40 cm pour pouvoir l'insérer sans difficulté entre les miroirs de la cavité externe. Avec cette configuration, les parois extérieures du dispositif sont très proches des électrodes. Un phénomène d'arc peut alors avoir lieu entre l'anode et le bâti du dispositif. En plus de déstabiliser la décharge, ceci constitue un risque pour les personnes qui manipulent le

système. Aussi, le choix a été fait de disposer d'électrodes aux potentiels flottant. Il est alors important de garder à l'esprit que l'eau de refroidissement qui circule dans l'échangeur est à un potentiel différent de la terre. Les risques électriques sont alors réduits en utilisant une grande longueur de tuyaux en plastique. L'alimentation est utilisée à une tension de 480 V, 100 mA avec une résistance de ballast de 2.5 k $\Omega$ .

Les paramètres contrôlables du dispositif sont la pression de gaz en amont et aval de la cathode ainsi que le courant ou la tension entre les électrodes suivant le mode d'utilisation de l'alimentation haute tension stabilisée. Le gaz est injecté avec une pression de l'ordre de plusieurs dizaines de torrs alors que la pression dans la chambre en-dessous des électrodes est de l'ordre du torr. Il est alors en aucun cas question d'obtenir un refroidissement important du gaz moléculaire car la différence de pression est bien trop faible. En revanche, lors de l'enregistrement des spectres de fluorescence, des phénomènes collisionnels ont pu être mis en évidence. Ces derniers diminuent lorsque la pression dans la chambre décroît (figure 2.7).

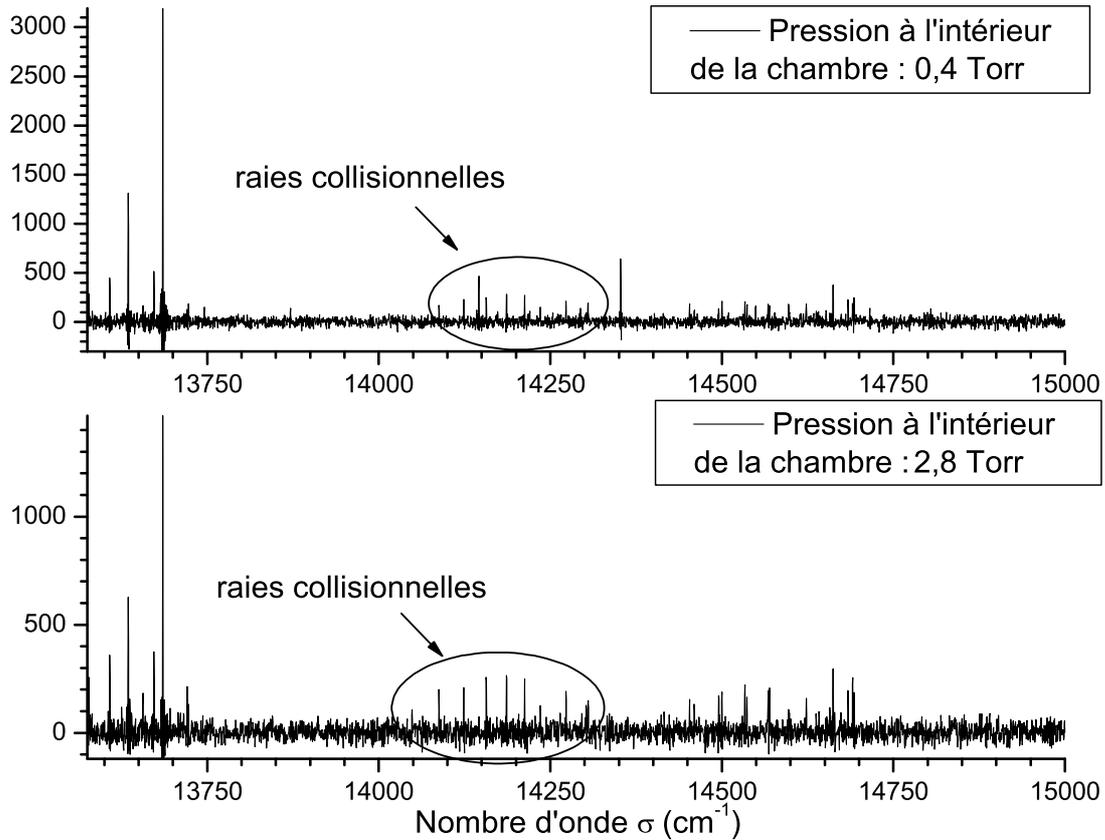


FIG. 2.7: Spectres de fluorescence extra-cavité de  $^{58}\text{NiH}$  excité par  $\sigma_{laser} = 17462 \text{ cm}^{-1}$ . L'échelle en ordonnée est normée par rapport à l'intensité de la raie à  $13747 \text{ cm}^{-1}$ .

L'enregistrement de la fluorescence de la molécule  $\text{NiH}$  nous renseigne de manière qualitative sur la quantité de molécule produite (sauf cas de saturation). Les divers essais ont permis d'optimiser les paramètres de pression de gaz amont-aval de la cathode. La pression de fonctionnement amont est de 55 torr et la pression à l'intérieur de la chambre est de 1.3 torr. Avec ces pressions, le débit de gaz mesuré à l'aide d'un volume connu est de  $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit un débit volumique de  $0.3901 \cdot \text{min}^{-1}$  dans les conditions standard de température et de pression. Pour optimiser de façon dynamique le signal de fluorescence en fonction de la pression, il est nécessaire d'utiliser un groupe de pompage de type roots, capable d'évacuer rapidement de grandes quantités de gaz..

### 2.3.2 Améliorations du dispositif

Les conditions de travail du dispositif à cathode creuse sont très similaires à celle utilisées par Hill *et al.* [Hill 90]. L'observation directe de la décharge montre une fluorescence verte du jet libre formé par le dispositif. Après dispersion de cette fluorescence à l'aide d'un monochromateur basse résolution, la couleur verte provient de la désexcitation de l'atome d'hydrogène et plus particulièrement de la raie  $H_\beta$  à 486 nm de la série de Balmer. Cela signifie que tout l'hydrogène ne réagit pas pour former la molécule  $NiH$ . Toutefois, comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.2, l'introduction d'hydrogène dans la décharge a pour effet de faciliter la pulvérisation des atomes de la cathode. Bien que des raies d'hydrures soient observées à l'occasion de ces expériences [Hodoroaba 03], le fait d'optimiser la pulvérisation cathodique ne signifie pas que tout l'hydrogène réagit pour former l'hydrure. L'émission de fluorescence verte nous renseigne alors sur l'écoulement du jet moléculaire après la cathode. L'usage d'une pointe comme anode freine considérablement l'écoulement du flux de gaz. Aussi, pour augmenter la concentration de molécules dans la zone d'interaction avec le laser, j'ai mis en place une anode annulaire (figure 2.8) qui canalise le flux de gaz issu de la cathode.

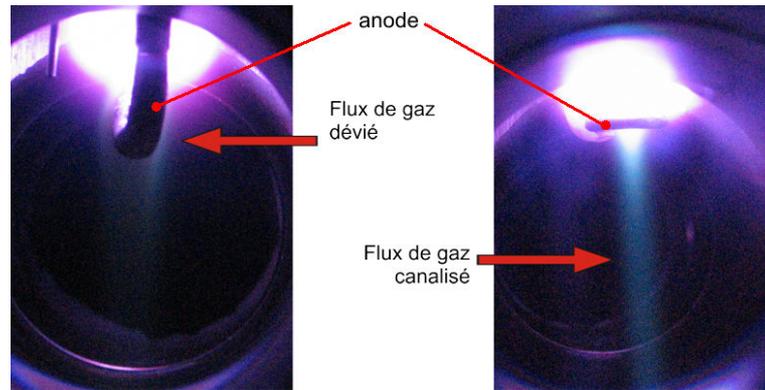


FIG. 2.8: Comparaison d'une décharge avec une anode en pointe (gauche) et une anode annulaire (droite).

De cette manière, la concentration de molécule dans le jet augmente. Toutefois, le maximum de densité du radical  $NiH$  est obtenu à 1 cm de la cathode. Pour enregistrer les spectres, un cache lumière est disposé sous les électrodes de façon à bloquer le rayonnement de la décharge tout en laissant passer le jet de gaz.

Lors d'un enregistrement, nous avons remarqué une baisse du signal de fluorescence d'un facteur 2 sans qu'aucun des paramètres de tension, courant et pressions amont aval

n'ait changé de façon significative. Seule la température évolue au cours de l'expérience, à partir de l'ambiante jusqu'à 180 °C. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple dont l'extrémité est placée à 1 cm de la cathode. L'augmentation de la température de la cathode se traduit par une augmentation de la température du gaz porteur est donc une baisse de sa densité. Dans le même temps, l'énergie moyenne des électrons augmente [Bogaerts 04] [Cvetanović 06]. Avec cette interprétation, les molécules d'hydrures seraient moins susceptibles de se former du fait de l'agitation thermique plus grande. Cet inconvénient a été pris en compte dès la conception de la seconde génération de source à hydrure.

### 2.4 Source à pulvérisation cathodique "LASIM"

Les inconvénients de la source à pulvérisation cathodique inspirée des travaux effectués au MIT et notamment la baisse du signal de fluorescence avec la température de la cathode, ont conduit notre équipe à développer une nouvelle source à pulvérisation cathodique. L'atout principal de cette nouvelle source est le système de refroidissement de la cathode et son système de potentiel flottant.

Cette seconde génération se présente sous la forme d'une enceinte de 89 mm de diamètre et de 200 mm de haut avec quatre manchons répartis sur une croix dans la partie basse de l'enceinte (figure 2.9).

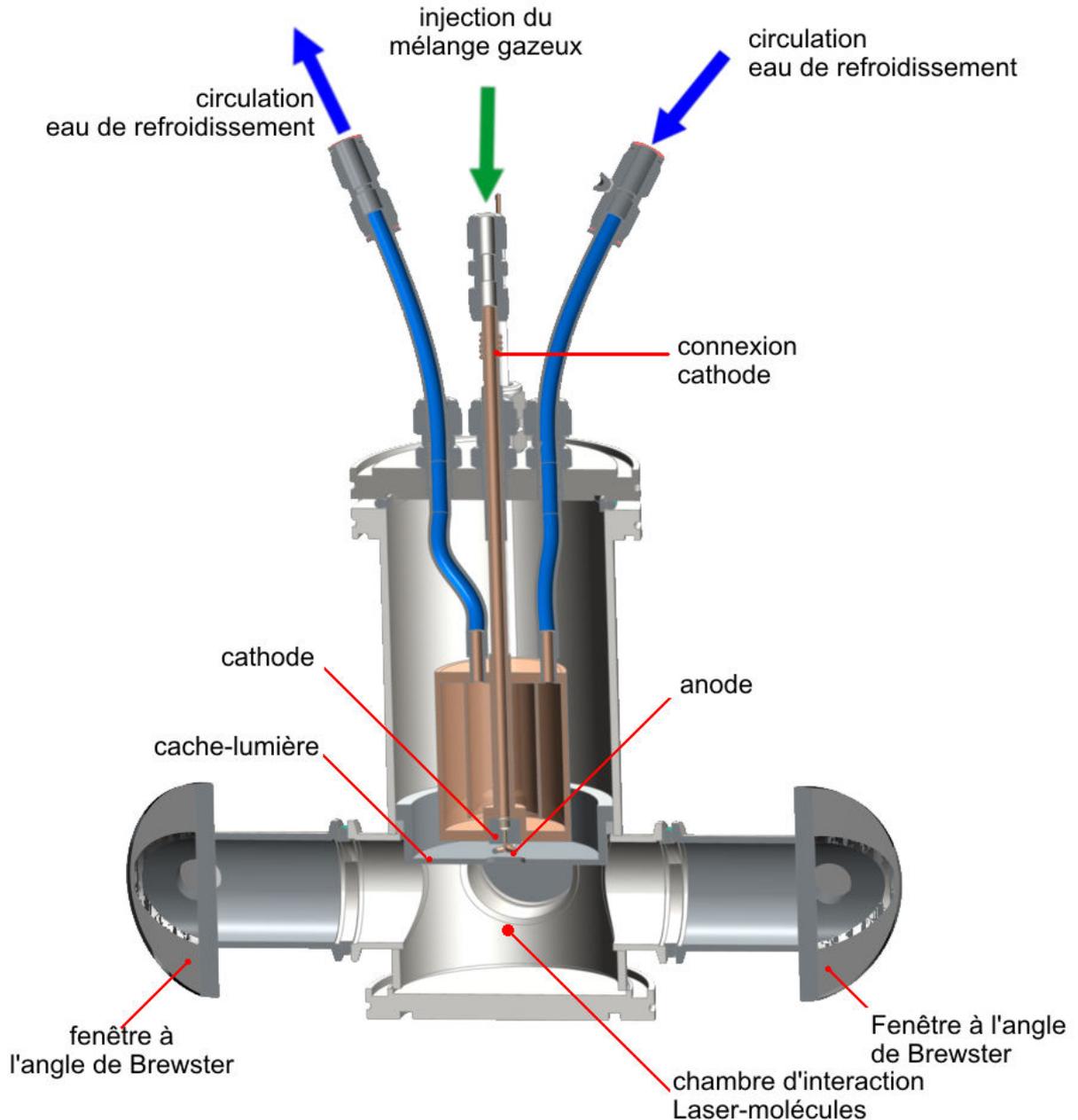


FIG. 2.9: Vue en coupe du dispositif à cathode creuse de seconde génération (connexions électriques fig 2.11)

Ces derniers ont été mis en place au laboratoire et soudés par soudage TIG (Tungstène Inert Gas). Une partie des plans d'exécution est présentée en annexe. Deux des manchons ont permis de fixer les fenêtres à l'angle de Brewster de part et d'autre de la source pour son introduction à l'intérieur de la cavité. De plus, les deux autres manchons permettent de fixer soit un bouchon soit un hublot. De cette manière la mise en place d'une détection

de la fluorescence perpendiculairement au faisceau du laser est possible. Cette technique de détection présente l'avantage de ne pas renvoyer la diffusion du laser incident vers le détecteur. Néanmoins, dans le cas de l'interféromètre Michelson du laboratoire, un dispositif de détection dans l'axe du faisceau permet de recueillir plus de photons de fluorescence. Comme pour la source précédente, le pompage est effectué à proximité des fenêtres. La partie centrale accueille quant à elle le dispositif de décharge composé de la cathode en nickel et du système de refroidissement, l'anode isolée à l'aide d'un tube en téflon, ainsi qu'un thermocouple (non indiqué figure 2.9) pour mesurer la température à proximité de la décharge. Cet ensemble est entièrement fixé, en haut de l'enceinte, par une bride qui assure l'étanchéité du montage. La cathode est donc centrée par construction. La distance entre cette dernière et la zone d'interaction avec le laser est fixée à 19 mm, cette mesure est identique à la source de première génération. De même, un cache-lumière est disposé de sorte à bloquer le rayonnement directe de la décharge lumineuse. Les dimensions globales du dispositif présentent toutefois l'inconvénient, lors de l'insertion à l'intérieur de la cavité externe, de fonctionner obligatoirement avec la boîte d'isolation acoustique ouverte.

Le dispositif de refroidissement, amovible, se présente sous la forme d'un tube de cuivre à l'intérieur duquel est disposée une chicane (figure 2.10).

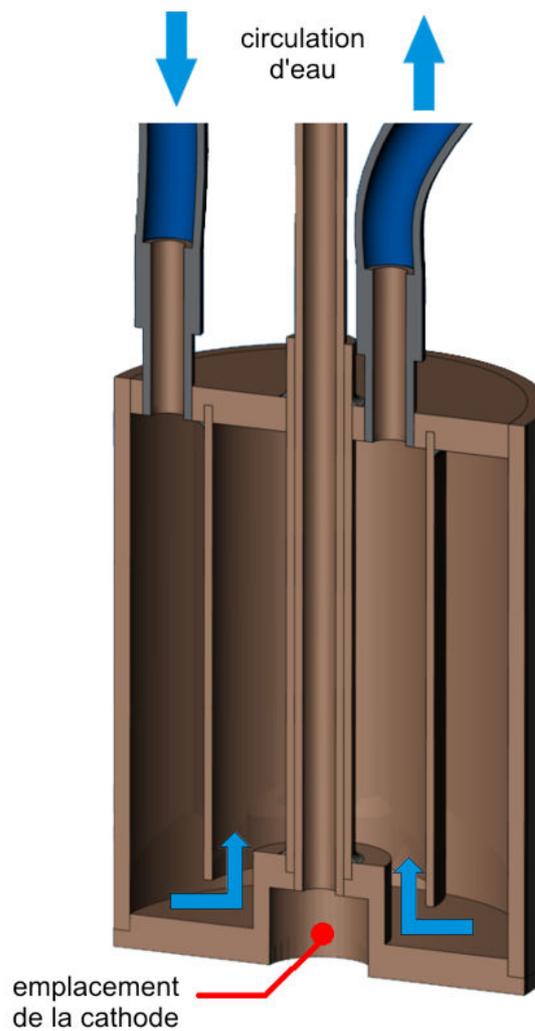


FIG. 2.10: Système de refroidissement de la cathode vu en coupe.

Il est entièrement constitué en cuivre et toutes les pièces sont soudées à l'argent. Ce système glisse le long d'un tube en cuivre sur lequel est vissée la cathode. Le contact thermique entre la cathode et le système de refroidissement est assuré par une graisse thermique. La cathode en nickel est interchangeable et ces dimensions sont compatibles avec les cathodes de la première génération de source.

Plusieurs géométries de cathode ont été essayées de sorte à mettre en évidence la nécessité éventuelle d'une coupole. Cette dernière a été remplacée par un cône avec différents angles au sommet. Des essais ont été entrepris pour augmenter l'effet de pointe à l'intérieur du cône. La meilleure géométrie est finalement une cathode cylindrique avec un conduit de

1.6 mm de diamètre sur une longueur de 5 mm. La réalisation mécanique de ce conduit correspond aux limites couramment admises pour effectuer un perçage (longueur inférieure ou égale à trois fois le diamètre). La modification de la géométrie de la cathode se traduit par une augmentation du signal de fluorescence de 40%. De plus, la fluorescence verte due à la raie  $H_\beta$  de l'hydrogène est quasiment absente. En d'autres termes, cette géométrie permet d'optimiser la fabrication de la molécule  $NiH$ . Quant à la forme du jet, elle est moins divergente et il n'y a pas de variation significative du signal de fluorescence, et donc de la densité de la molécule  $NiH$ , le long de l'axe du jet et ceci sur toute la longueur accessible par le laser.

### 2.4.1 Paramètres de fonctionnement de la source moléculaire

Les paramètres de fonctionnement électriques sont peu différents des paramètres de la première génération de source moléculaire. Une tension flottante de 465 V est appliquée entre les électrodes du montage via une résistance de ballast (figure 2.11).

Le courant est fixé à 150 mA. Le maximum de signal de fluorescence est alors obtenu pour une pression dans la chambre comprise entre 1 torr et 1.3 torr. Toutefois, le débit mesuré à l'aide d'un débitmètre massique n'est que de  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Soit un débit près de huit fois inférieur à la valeur mesurée dans le précédent dispositif. Cette baisse du débit du mélange de gaz  $Ar/H_2$  ne s'accompagne pas d'une baisse du signal de fluorescence et donc d'une baisse de la production de  $NiH$ . Cette optimisation est due uniquement au changement de la géométrie de la cathode. Cette dernière a d'ailleurs été placée sur le dispositif précédent et confirme cette hypothèse. Toutefois, lors des enregistrements, il a été noté la présence de décharges d'arc à l'intérieur du dispositif. Ce phénomène disparaît lorsque la pression à l'intérieur de chambre augmente. Mais cette augmentation de pression se traduit directement par une perte de signal. Une observation directe de la décharge montre une instabilité en haut du système de refroidissement (figure 2.12).

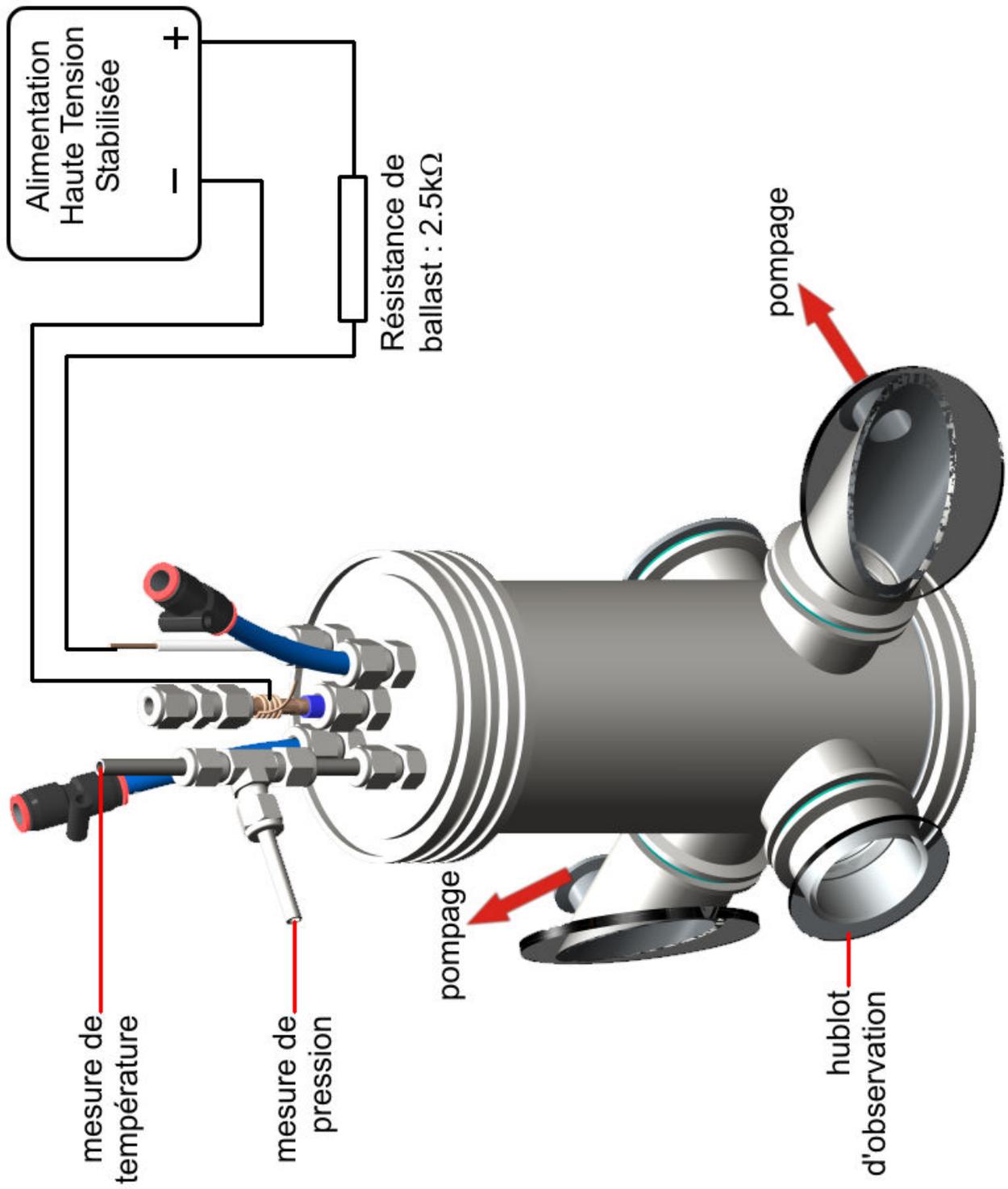


FIG. 2.11: Seconde génération de source à cathode creuse.

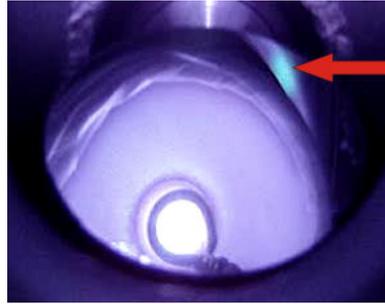


FIG. 2.12: Photo vue de dessous de la décharge et du système de refroidissement. La lueur verte (en haut à droite) correspond à une instabilité du gaz ionisé sur le haut du système de refroidissement.

En effet, les rayons de courbure des éléments sur lesquels sont fixés les tuyaux du circuit d'eau sont petits par rapport au rayon de courbure des autres éléments du montage. Puisque le dispositif de refroidissement est en contact électrique avec la cathode, le champ électrique est réparti sur ce dernier. Localement, l'effet de pointe occasionné par les éléments de petites dimensions est plus important que sur le reste du dispositif. Le gaz ionisé présent dans l'enceinte émet alors localement des éclairs de lumière visible. Ces instabilités locales ne sont a priori pas responsables des pics d'intensité lumineuse enregistrés par l'interféromètre. Toutefois, elles mettent en évidence un déséquilibre de la décharge qui peut être résolu en augmentant la pression du gaz dans la chambre. Un autre moyen pour augmenter la pression à l'intérieur de la chambre sans perte du signal de fluorescence est d'augmenter le diamètre du conduit à l'intérieur de la cathode. Avec un diamètre de 1.8 mm, le débit donnant le maximum de signal est de  $55 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  et la pression à l'intérieur de la chambre est de 1.1 torr. Après plusieurs heures de fonctionnement, le diamètre du conduit augmente légèrement et il est alors nécessaire d'ajuster le débit de gaz et la pression à l'intérieur de la chambre.

La concentration en hydrogène du mélange  $Ar/H_2$  avec lequel a lieu la décharge est optimisée à 10% pour la source utilisée par J.A. Gray [Gray 88]. Une série d'expérience a donc été menée pour déterminer la concentration idéale d'hydrogène dans l'argon pour optimiser la production de  $NiH$  de la source développée au L.A.S.I.M.. Les mélanges de gaz ont eu lieu à partir de bouteilles d'argon et d'hydrogène sous pression. Le mélange a été effectué à l'intérieur d'une bouteille de 0.3l sous une pression de 1000 torr absolu. Avec de telles quantités de gaz, il n'est plus possible de négliger la variation de pression dans le réservoir

durant l'expérience. Aussi, nous avons utilisé un débitmètre massique qui maintient un débit constant de gaz quelque soit la pression du gaz en amont. Pour cela, il utilise la capacité calorifique du gaz. Dans le cas d'un mélange, il est nécessaire d'introduire un coefficient correctif suivant le pourcentage de chaque gaz du mélange. Les manipulations consistent à enregistrer des spectres à une résolution  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  de la fluorescence de  $NiH$  dans les mêmes conditions de courant électrique, de débit en amont de la cathode et de pression dans le chambre. Nous avons choisit la transition situé à  $17462.93 \text{ cm}^{-1}$  qui permet d'obtenir une émission de fluorescence assez forte pour ne pas avoir de problèmes dus à la faiblesse du signal. Les résultats sont représentés figure 2.13.

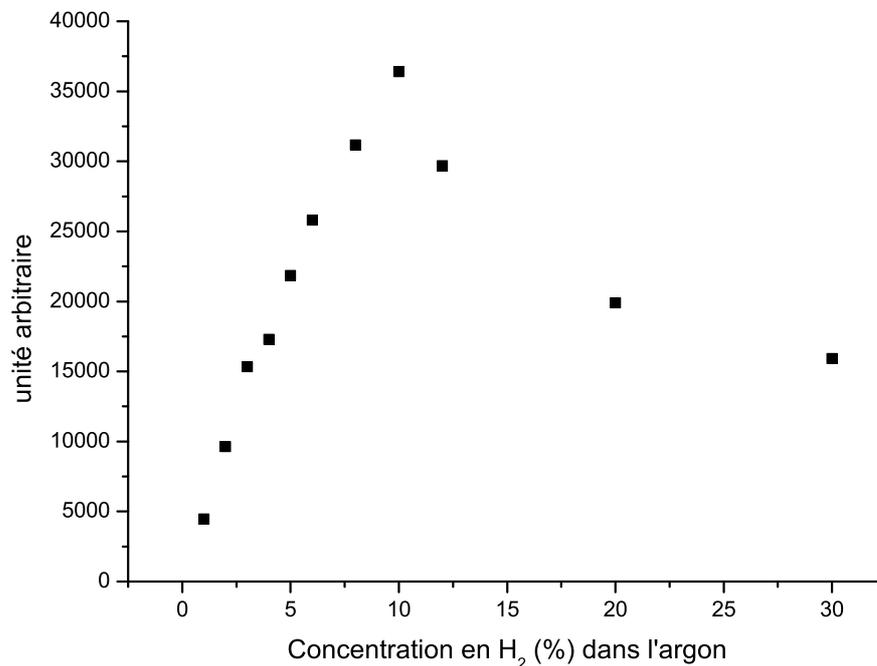


FIG. 2.13: Mesure du signal de fluorescence et de  $NiH$  à pression et débit constant en fonction de la concentration de dihydrogène dans le gaz porteur.

L'évolution du signal de fluorescence passe par un maximum pour une concentration de 10% de dihydrogène. Cette concentration est identique à celle utilisée par J.A. Gray alors que la géométrie de sa cathode est complètement différente. L'optimisation de la concentration de dihydrogène pour la production d'hydrure de nickel semble donc être indépendante de la géométrie de la cathode utilisée, mais dépend du matériau de cette cathode.

Dans ces conditions, et en utilisant directement de l'eau à température ambiante, la température mesurée à quelques centimètres de la cathode n'excède pas les  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , soit près de

## 2.4. SOURCE À PULVÉRISATION CATHODIQUE "LASIM"

150 degrés inférieur à la source de première génération. Le fait de maintenir cette température à ce niveau a pour conséquence une grande stabilité du niveau du signal de fluorescence. Ce dernier ne diminue pas au cours de l'expérience. Ainsi, la production de molécule et le niveau du signal de fluorescence sont bien plus élevés qu'avec la précédente source (figure 2.14). Il est tout à fait envisageable d'abaisser encore la température de la cathode, toutefois, le changement de fluide impose un circuit de refroidissement fermé contrairement au circuit d'eau actuel.

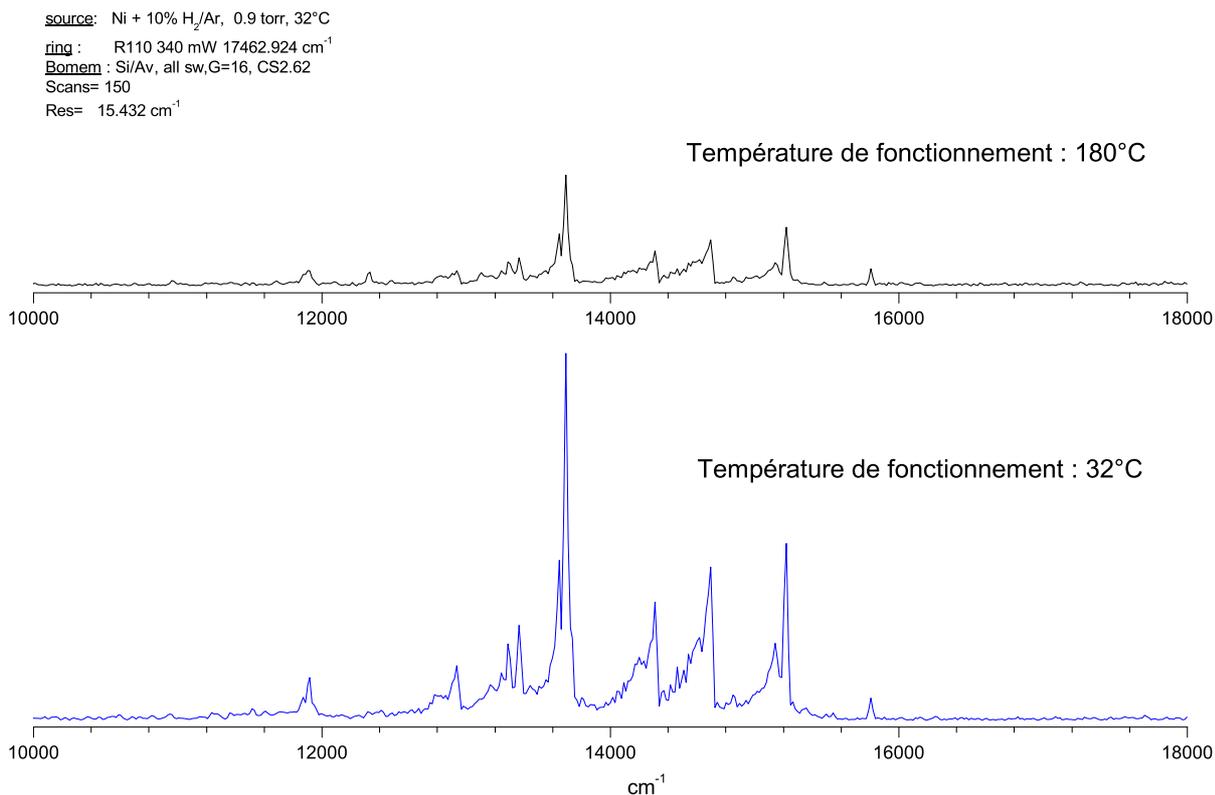


FIG. 2.14: Comparaison des spectres TF de fluorescence obtenus avec le même dispositif de détection avec la source de première génération à une température de 180°C (en haut) et avec la source de deuxième génération à une température de 32°C (en bas). L'échelle en ordonnée est identique sur les deux spectres.

### 2.4.2 Spectre de la décharge

Le spectre de la décharge a été enregistré à l'aide d'un monochromateur basse résolution (Avantes AvaSpec-2048 Fiber Optic Spectrometer). La prise de signal est effectuée à l'aide d'une fibre optique dont l'extrémité est placée face au hublot latéral d'observation. Lorsque

le cache-lumière est oté, l'ensemble de la décharge lumineuse est visible. Les spectres alors acquis sont représentés figure 2.15 et 2.16 respectivement pour les régions allant de 200 nm à 550 nm et de 500 nm à 1100 nm.

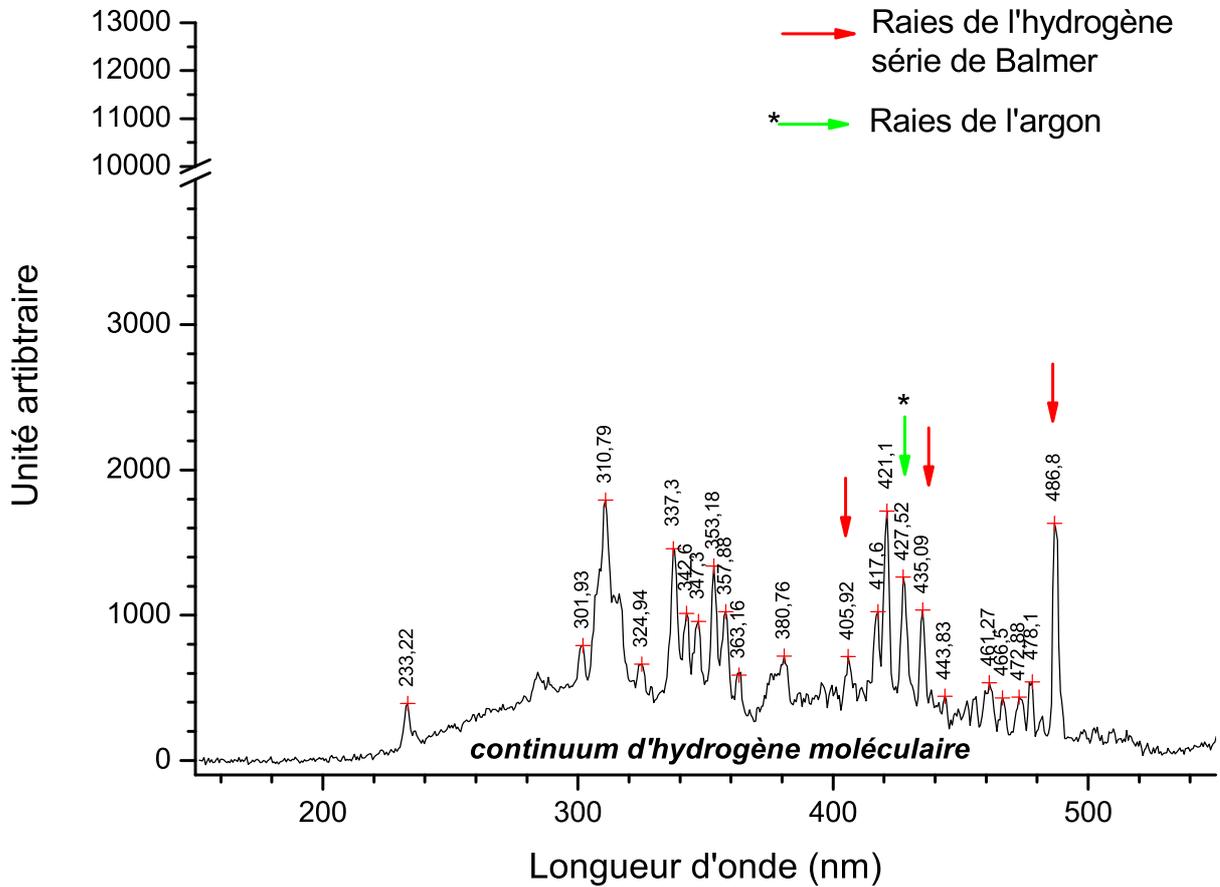


FIG. 2.15: Spectre de décharge lumineuse de 200 nm à 550 nm. Les raies repérées par des flèches proviennent des atomes Ar I et H I. Les raies non-marquées sont issues de l'atome Ni I.

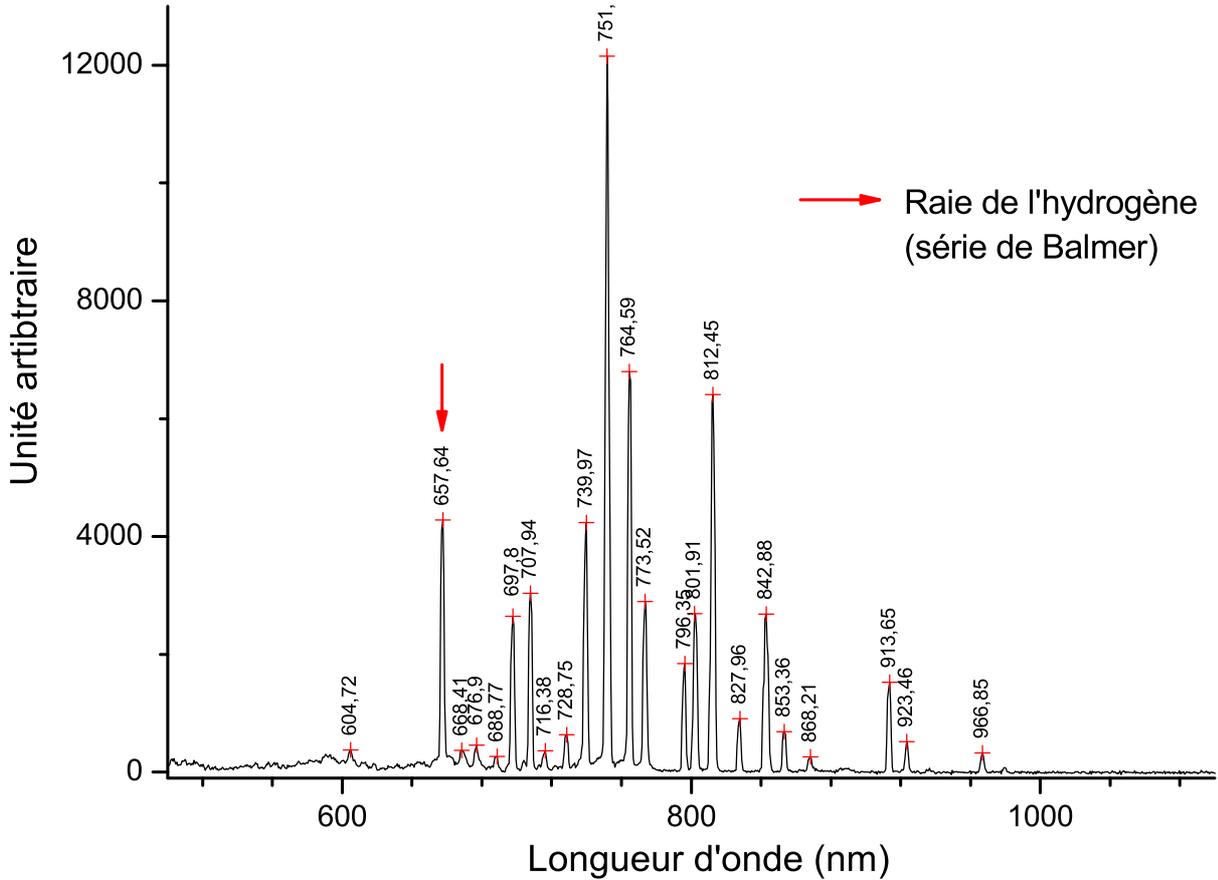


FIG. 2.16: Spectre de la décharge lumineuse de 500 nm à 1100 nm. La raie repérée par une flèche provient de l'atome d'hydrogène. Les raies non-marquées sont issues de l'atome Ar I.

Les raies présentes dans les spectres de décharge proviennent de désexcitations atomiques. Elles ont pu être identifiées grâce à la base de données des raies atomiques du N.I.S.T. (National Institute of Standards and Technology). Nous pouvons remarquer sur la figure 2.15, la présence d'un continuum de fluorescence entre 200 nm et 500 nm. Ce continuum est le résultat de la désexcitation de la molécule d'hydrogène entre l'état  $2s\sigma^3\Sigma_g$  et l'état dissociatif  $2p\sigma^3\Sigma_u$  [Hodoroaba 00b]. Cette émission n'est toutefois possible que par la présence d'argon dont les états métastables à 11.55 eV et 11.72 eV sont en quasi-résonance avec le premier niveau vibrationnel de l'état  $2s\sigma^3\Sigma_g$  (figure 2.3).

## 2.5 Résultats obtenus avec la source à cathode creuse

### 2.5.1 Préliminaire

Une expérience préliminaire a consisté à savoir si la molécule  $NiH$  était bien produite à l'intérieur de la cathode creuse. Pour cela, nous avons utilisé un monochromateur basse résolution pour enregistrer l'émission de fluorescence aux fréquences identifiées par McCarthy *et al.* [McCarthy 92]. Le signal le plus important est obtenu pour l'excitation  $Q(\frac{5}{2}) B^2\Delta_{\frac{5}{2}} - X^2\Delta_{\frac{5}{2}} (1 - 0)$ . Le spectre enregistré est représenté figure 2.17.

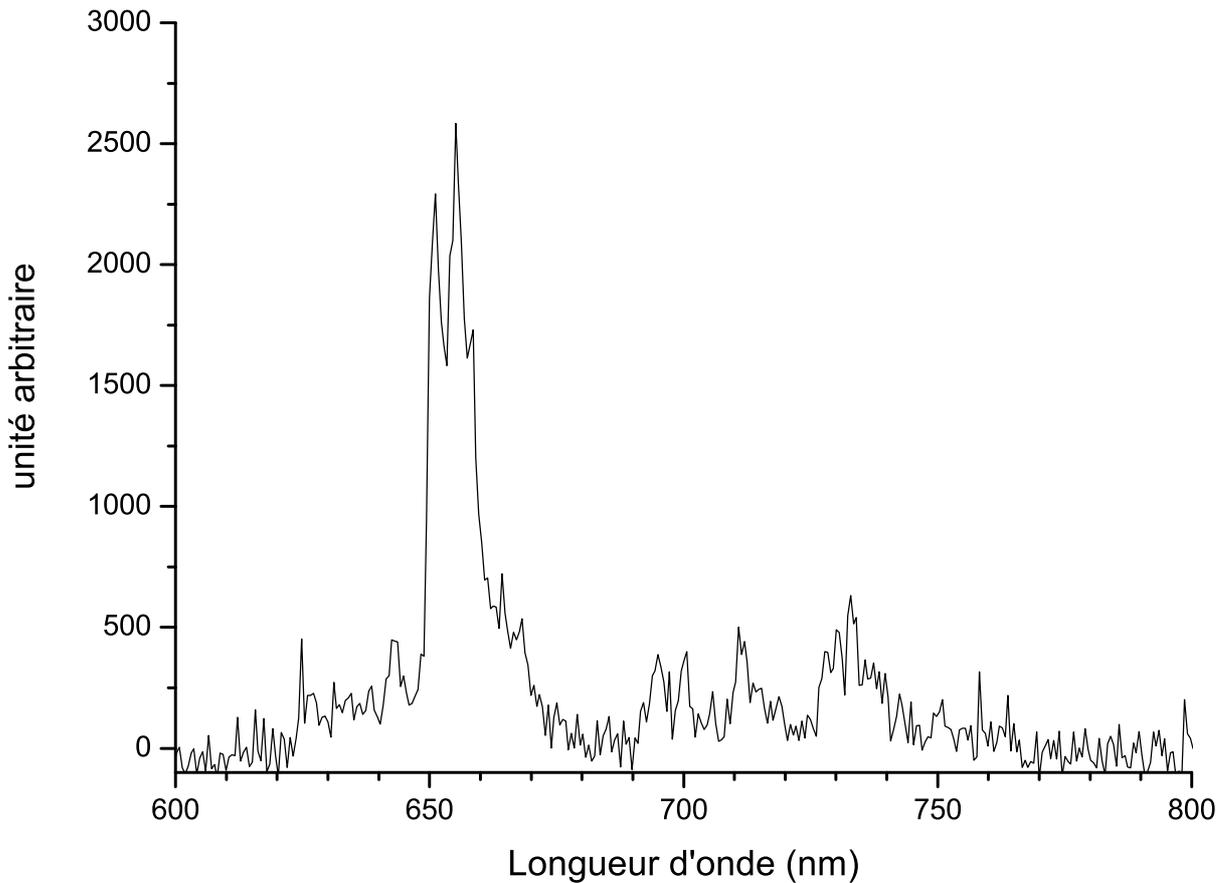


FIG. 2.17: Spectre de fluorescence de  $^{58}NiH$ , basse résolution obtenu grâce au dispositif à cathode creuse. Fréquence du laser d'excitation :  $17462.93 \text{ cm}^{-1}$ .

Lorsque le laser n'est plus en résonance, le signal de fluorescence disparaît, ce qui confirme la présence de la molécule  $NiH$  formée par pulvérisation cathodique.

### 2.5.2 Spectroscopie d'excitation

La spectroscopie d'excitation est une technique complémentaire de la spectroscopie de fluorescence dispersée. Elle consiste à enregistrer le signal de fluorescence globale de la molécule en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Les informations alors obtenues concernent principalement les niveaux excités de la molécule. Le dispositif expérimental est détaillé figure 2.18.

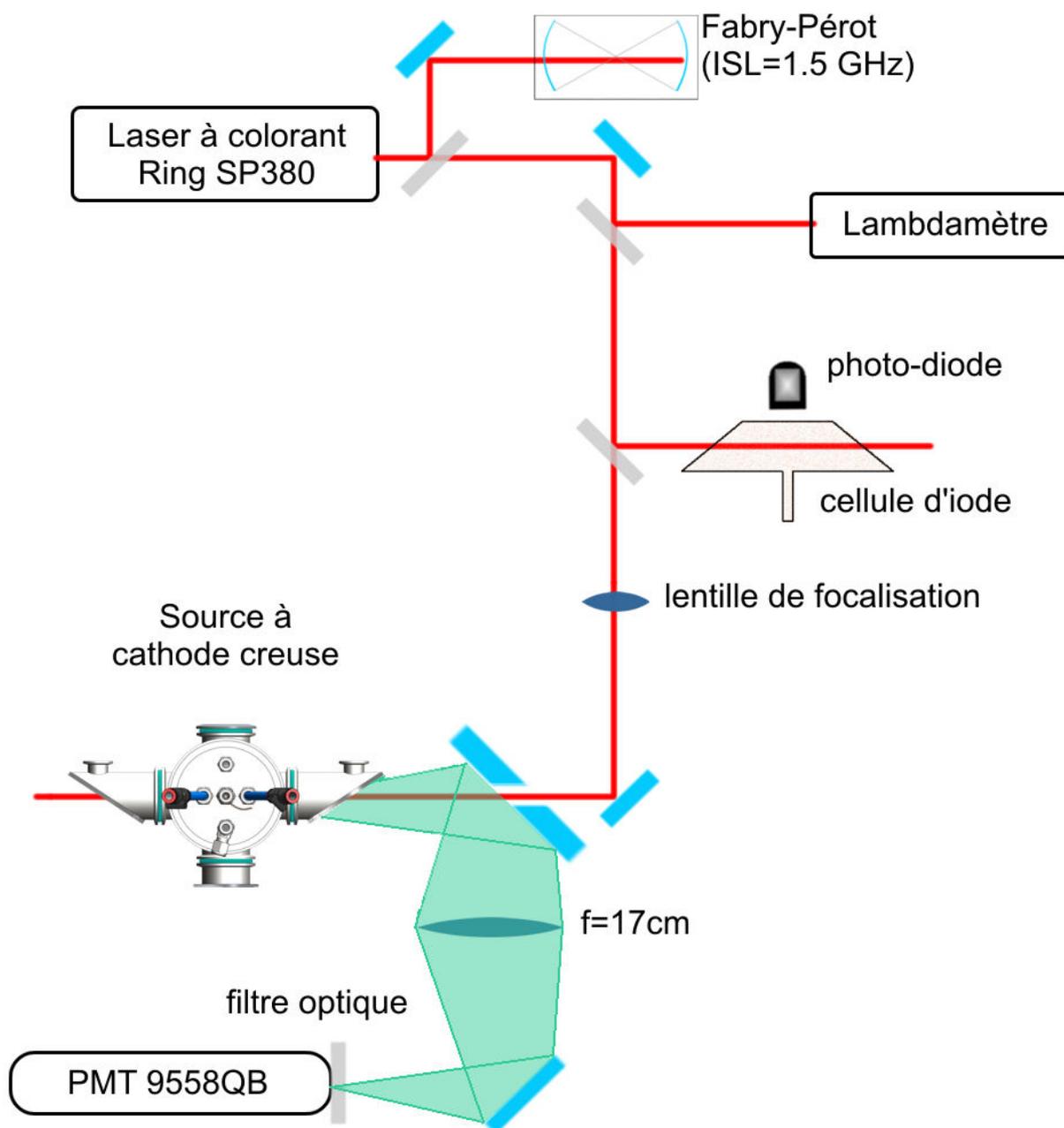


FIG. 2.18: Dispositif expérimental permettant l'enregistrement de spectres d'excitation

L'émission de fluorescence est détectée par un photo-multiplicateur. En parallèle du signal de fluorescence, sont enregistrés la transmission d'un Fabry-Pérot, non stabilisé, d'intervalle spectrale 1.5 GHz, la fluorescence de la molécule d'iode et l'intensité du laser excitateur. La fluorescence de l'iode est détectée par une photo-diode. Son signal, ainsi que les pics de Fabry-Pérot enregistrés pendant le balayage en fréquence du laser sont ensuite

utilisés pour étalonner les spectres en longueur d'onde. Les spectres ont été enregistrés de  $17207\text{ cm}^{-1}$  à  $17516\text{ cm}^{-1}$  avec le laser SP380, dont le balayage mono-mode asservi s'effectue sur  $1\text{ cm}^{-1}$ . Cette région couvre plusieurs états excités de la molécule NiH et principalement la bande (1-0) de la transition  $B^2\Delta_{\frac{5}{2}} - X^2\Delta_{\frac{5}{2}}$ . De plus, la sensibilité de notre dispositif permet une détection des différents isotopologues de la molécule (figure 2.19). La résolution du laser permet aussi de mesurer facilement la largeur Doppler des raies moléculaires, dans ce cas de 1 GHz. Cette valeur confirme celle issue du calcul, en appliquant la formule  $\delta\sigma_D = 7.162 \cdot 10^{-7} \sigma_0 \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ , où  $\sigma_0 \simeq 17000\text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 400\text{ K}$  et  $M = 59$ . Nous pouvons remarquer sur le spectre que seule la raie de  $^{61}\text{Ni}$  est élargie ; cet élargissement est dû à la structure hyperfine, puisque seul l'isotope 61 du nickel possède un spin nucléaire.

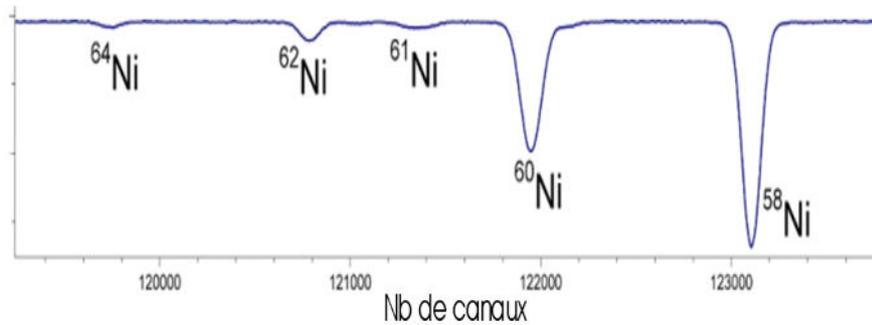


FIG. 2.19: Spectre d'excitation de  $\text{NiH}$  (système  $B - X$ , bande 1-0) vers 575 nm. On observe les différents isotopologues de la molécule avec l'abondance naturelle du nickel ( $^{58}\text{Ni}$  (68%),  $^{60}\text{Ni}$  (26%),  $^{61}\text{Ni}$  (1%),  $^{62}\text{Ni}$  (3%) et  $^{64}\text{Ni}$  (1%).

L'étalonnage complet de ces spectres qui couvrent  $300\text{ cm}^{-1}$  du système de la bande considérée est actuellement l'objet du développement d'un programme informatique dans notre équipe.

### 2.5.3 Spectroscopie de fluorescence dispersée

La spectroscopie d'excitation nous renseigne sur les niveaux d'énergie des états excités et permet de connaître précisément les fréquences pour lesquelles la fluorescence doit être dispersée, donnant ainsi accès aux informations des états de basses énergies. Les spectroscopies LIF et ICLIF forment alors un système complet capable d'obtenir un signal de fluorescence même dans des conditions peu favorables. Le dispositif expérimental des expériences ICLIF-

FTS a été présenté dans le chapitre précédent, la figure 2.20 montre le dispositif pour une expérience réalisée extracavité.

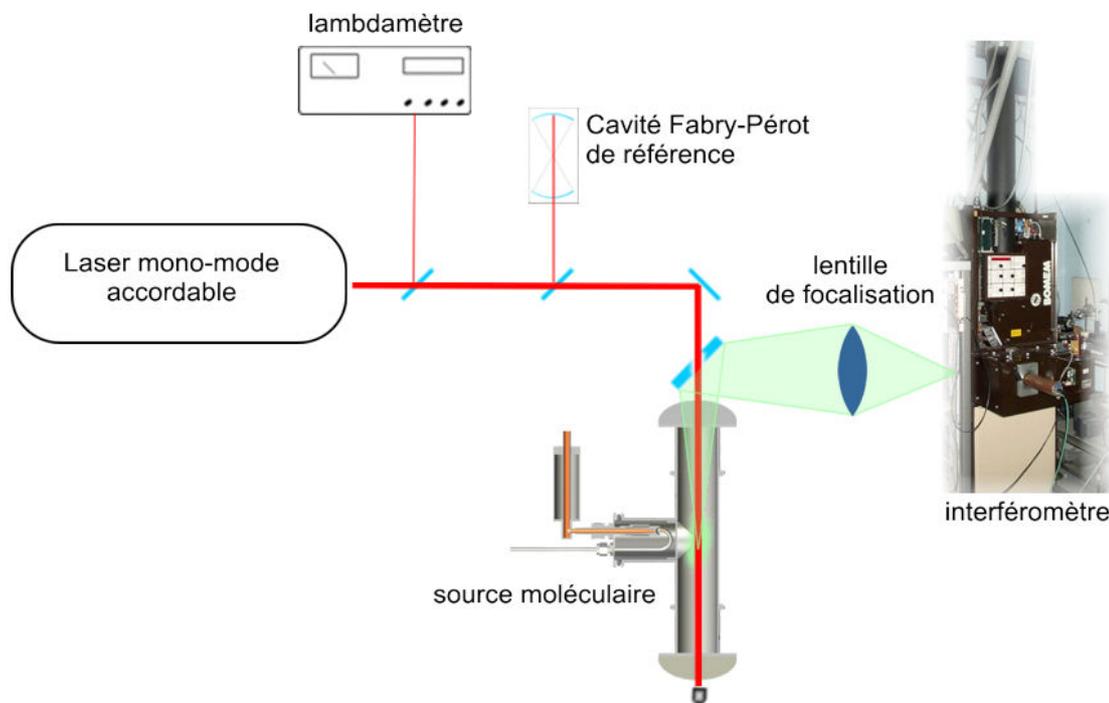


FIG. 2.20: Dispositif expérimental LIF-FTS.

Ces deux dispositifs ont permis l'acquisition de nombreux spectres de fluorescence dispersée dont l'analyse fera l'objet d'une prochaine publication. La figure 2.21 présente la synthèse des observations de la transition  $B^2\Delta_{5/2} \leftarrow X_1^2\Delta_{5/2} [1-0]$  pour  $^{58}\text{NiH}$ . Cette figure est la somme de deux spectres, l'un enregistré dans le proche infra-rouge, l'autre dans la région proche de la raie laser excitatrice. Les données résultantes de l'analyse des spectres à la fois obtenus intra et extracavité permettent d'affiner le modèle des supermultiplets proposé par Gray *et al.* au début des années quatre vingt dix pour la molécule  $\text{NiH}$  [Gray 91].

Lorsque un atome d'hydrogène est présent dans une molécule diatomique, cette dernière ne peut pas être traitée dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans le cas contraire, l'hamiltonien moléculaire peut être séparé en sa partie électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Dans cette optique l'interaction spin-orbite est suffisamment faible pour être traitée comme une perturbation. Un modèle correspondant aux cas de Hund peut alors être utilisé. Le traitement perturbatif des diverses interactions induit alors une diagonalisation

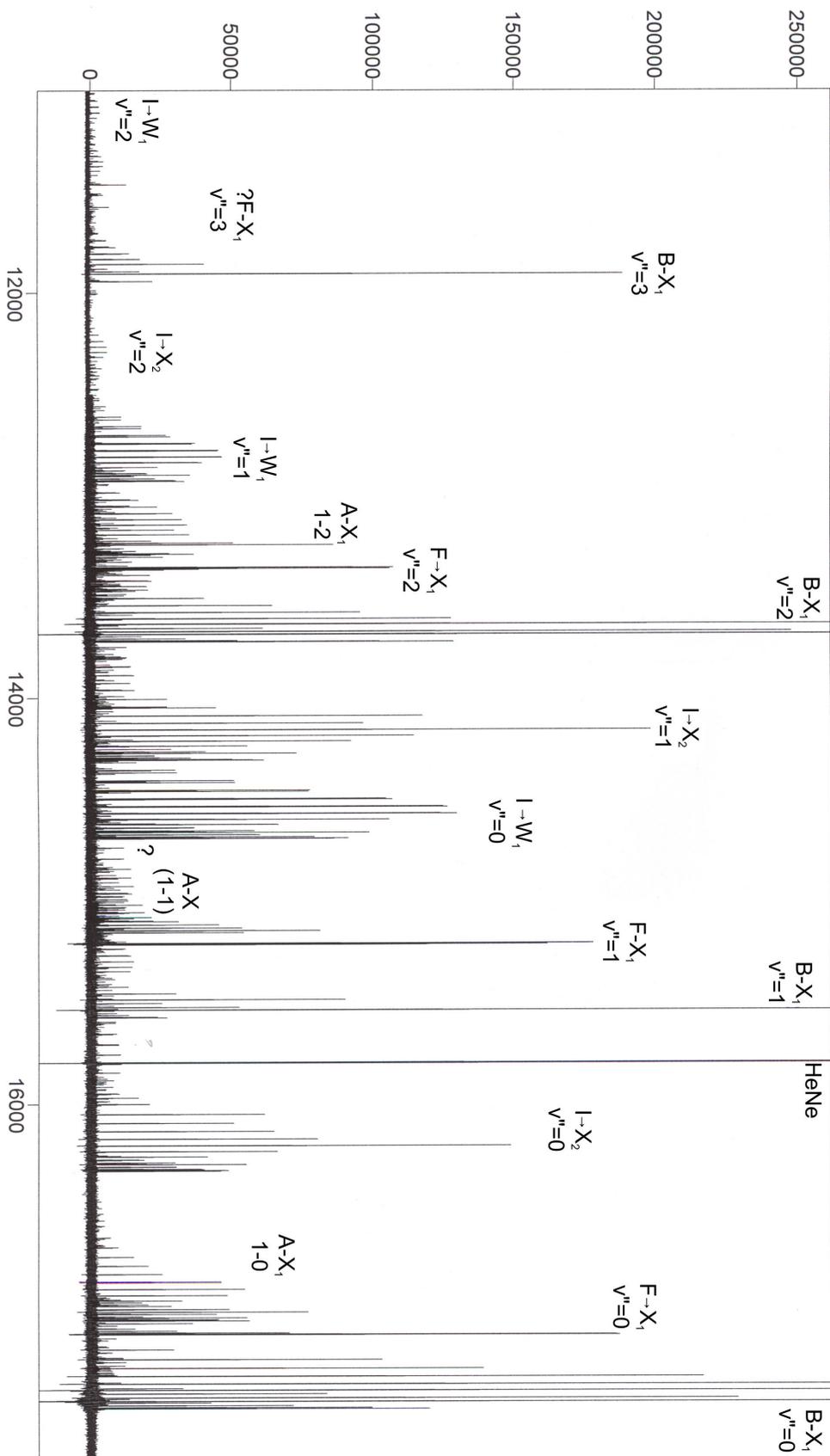


FIG. 2.21: Somme des spectres de la transition  $B^2\Delta_g^2 \leftarrow X_1^2\Delta_g^2 [1-0]$  de  $^{58}\text{NiH}$  dans le proche infra-rouge et à proximité de la raie laser excitatrice. Excitation de la raie  $Q(2,5)$  à  $17462.937 \text{ cm}^{-1}$ .

par bloc de la matrice représentant les états moléculaires, ces blocs étant regroupés autour des "bons" nombres quantiques de la molécule. Dans le cas de  $NiH$ , l'approche perturbative des différentes interactions n'est plus valable. Les interactions doivent donc être traitées de manière globale. La méthode proposée par Gray *et al.* utilise comme base de départ des états moléculaires, les états atomiques de l'ion  $Ni^+$  et de l'hydrogène. L'ion nickel possède donc un moment orbital  $l = 2$  qui se traduit par 5 états dégénérés en énergie, provenant chacun d'une projection de moment orbital sur l'axe internucléaire. Lorsque le ligand  $H^-$  est en interaction avec l'ion, il se produit une levée de dégénérescence entre chaque composante  $|m_l|$  de l'ion donnant lieu à trois états moléculaires différents. Lorsque l'interaction spin-orbite est prise en compte, il y a une levée de dégénérescence supplémentaire entre les composantes de la projection  $\Omega$  du moment angulaire total. Avec un tel modèle, la résolution de l'équation de Schrödinger ne peut avoir lieu en diagonalisant par bloc la matrice des états moléculaires. Le couplage entre les différents états vibroniques induit des termes extradiagonaux non-nuls pour chaque nombre quantique de vibration. Le calcul des paramètres moléculaires à partir des états observés expérimentalement sera d'autant plus précis que le nombre d'observations sera important. Néanmoins, ce calcul en sera aussi d'autant plus difficile puisque la taille de la matrice à diagonaliser était de 15 par 15 pour Gray *et al.* qui n'observaient que les niveaux vibrationnels  $v = 0, 1, 2$  de l'état fondamental, elle déjà de 25 par 25 avec les niveaux supplémentaires  $v = 3, 4$  observés lors des expériences LIF/ICLIF-FTS menée dans notre équipe. Un modèle supermultiplet est d'ailleurs en cours de développement dans le groupe pour intégrer ces nouvelles données.

## 2.6 Conclusion

Les hydrures métalliques et notamment  $NiH$  sont des molécules dont les différents états interagissent entre eux. Leur compréhension nécessite des données expérimentales précises pour nourrir les modèles moléculaires. Au cours de mes travaux, j'ai développé une source à pulvérisation cathodique inspirée des travaux réalisés au MIT sur l'hydrures de nickel. Ce radical a donc naturellement été utilisé comme molécule test du couplage des techniques ICLIF et FTS. L'optimisation de cette source et la recherche d'une meilleure stabilité m'ont conduit à développer une deuxième génération de source à hydrures. Au cours de ce développement, j'ai optimisé la géométrie de la cathode et la concentration en hydrogène dans le gaz porteur pour obtenir le maximum de molécules susceptibles d'interagir avec le faisceau laser

## 2.6. CONCLUSION

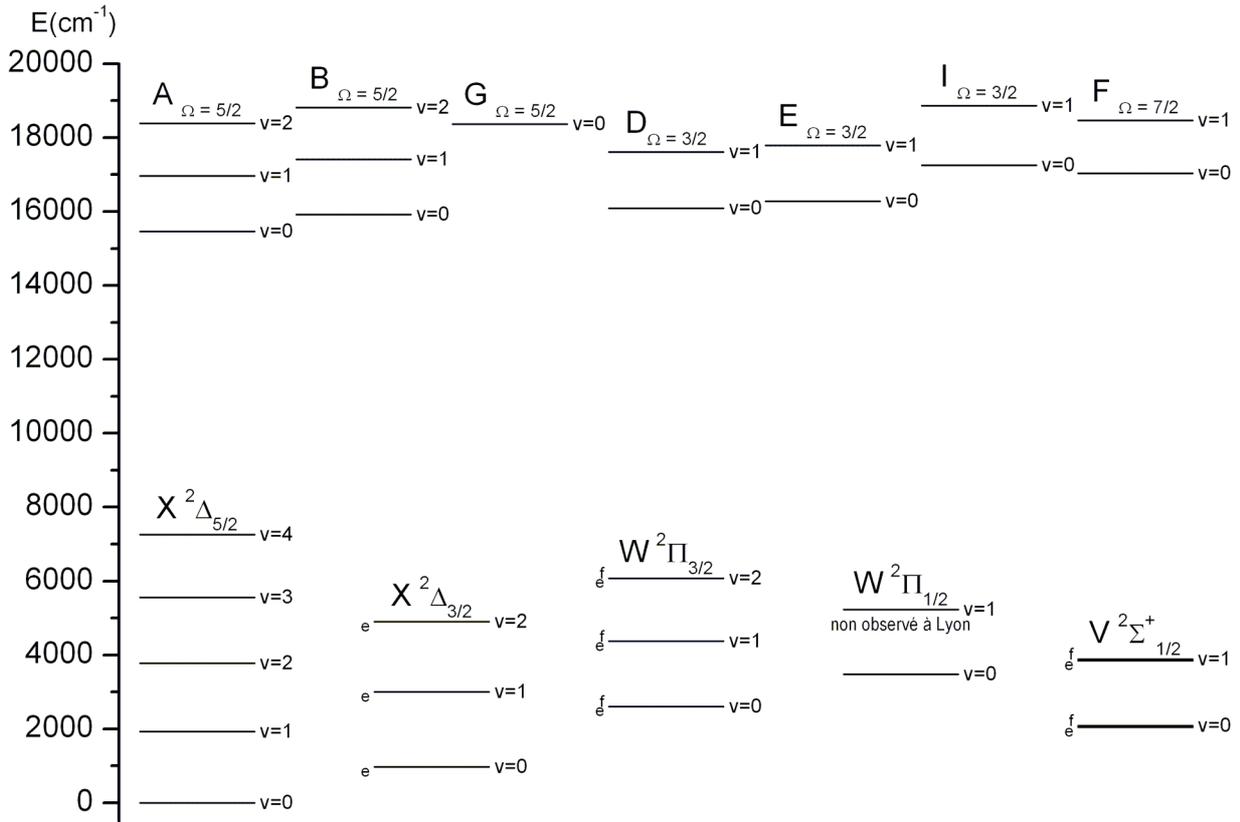


FIG. 2.22: Synthèse des niveaux moléculaires observés de NiH

des expériences ICLIF. L'abaissement de la température de fonctionnement a notamment permis d'acquérir un grand nombre de spectres que ce soit en LES ou en spectroscopie de fluorescence dispersée (intra et extracavité). Ces données, dont certaines sont entièrement nouvelles, sont en cours d'analyse et d'interprétation. Elles viendront enrichir le modèle de supermultiplet actuellement développé dans notre équipe.

## Bibliographie

- [Arslanbekov 97] R.R. Arslanbekov, R.C. Tobin & A.A. Kudryavtsev. *Self-Consistent Model of High Current Density Segmented Hollow Cathode Discharges*. Journal of Applied Physics, vol. 81, page 554, 1997.
- [Bagus 81] Paul S. Bagus & Cecilia Björkman. *Electronic structure of transition-metal hydrides : NiH and PdH*. Phys. Rev. A, vol. 23, no. 2, pages 461–472, Feb 1981.
- [Bogaerts 00] A. Bogaerts & R. Gijbels. *Effect of Adding Hydrogen to an Argon Glow Discharge : Overview of Revelant Processes and some Qualitative Explanations*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 15, pages 441–449, 2000.
- [Bogaerts 02] A. Bogaerts. *Hydrogen Addition to an Argon Glow Discharge : A Numerical Simulation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 17, pages 768–779, 2002.
- [Bogaerts 04] A. Bogaerts & R. Gijbels. *Calculation of Cathode Heating in Analytical Glow Discharges*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 19, pages 1206–1212, 2004.
- [Budtz-Jørgensen 99] C.V. Budtz-Jørgensen, P. Kringhøj & J. Bøttiger. *The Critical Role of Hydrogen for Physical Sputtering with Ar-H<sub>2</sub> Glow Discharges*. Surface and Coatings Technology, vol. 116, pages 938–943, 1999.
- [Budtz-Jørgensen 00] C.V. Budtz-Jørgensen, J. Bøttiger & P. Kringhøj. *Energy Spectra of Particules Bombarding the Cathode in Glow Discharges*. Vacuum, vol. 56, pages 9–13, 2000.
- [Budtz-Jørgensen 01] C.V. Budtz-Jørgensen, P. Kringhøj, J.F. Nielsen & J. Bøttiger. *Chemical and Physical Sputtering of Aluminium and Gold Samples Using Ar-H<sub>2</sub> DC-Glow Discharges*. Surface and Coatings Technology, vol. 135, pages 299–306, 2001.
- [Cvetanović 06] N. Cvetanović, B.M. Obradović & M.M. Kuraica. *Influence of Cathode Temperature on Abnormal Glow Discharge Properties*. Czechoslovak Journal of Physics, vol. 56, page B678, 2006.
- [Davis 63] W. D. Davis & T. A. Vanderslice. *Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge*. Physical Review, vol. 131, pages 219–228, July 1963.
- [Gerstenkorn 69] S. Gerstenkorn. *Etude Des Propriété Des Lampes À Cathode Creuse, Leur Utilisation En Absorption Atomique*. Méthodes Physiques d'Analyse, vol. 5, page 315, 1969.
- [Gray 85] J. A. Gray, S.F. Rice & R. W. Field. *The Electric Dipole Moment of NiH X <sup>2</sup>Δ<sub>5/2</sub> and B <sup>2</sup>Δ<sub>5/2</sub>*. Journal of Chemical Physics, vol. 82, page 4717, 1985.
- [Gray 86] J.A. Gray & R.W. Field. *The Zeeman Effect as an Aid to Electronic Assignment : The NiH A <sup>2</sup>Δ<sub>5/2</sub> State*. Journal of chemical physics, vol. 84, page 1041, 1986.

- [Gray 88] J. A. Gray. *Laser Spectroscopy and Supermultiplet Structure Model for Nickel Hydride*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1988.
- [Gray 91] J. A. Gray, M. Li, T. Nelis & R. W. Field. *The Electronic Structure of NiH : The Ni<sup>+</sup> 3d<sup>9</sup> 2D Supermultiplet*. Journal of Chemical Physics, vol. 95, page 7164, 1991.
- [Hill 90] E.J. Hill & R.W. Field. *Fluorescence-based intracavity laser spectroscopy and the electronic structure of NiH*. Journal of Chemical Physics, vol. 93, no. 1, pages 1–5, 1990.
- [Hodoroaba 00a] V.D Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers & K. Wetzig. *Emission Spectra of Copper and Argon in an Argon Glow Discharge Containing Small Quantities of Hydrogen*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 15, pages 951–958, 2000.
- [Hodoroaba 00b] V.D Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers & K. Wetzig. *Investigations of the Effect of Hydrogen in an Argon Glow Discharge*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 15, pages 1075–1080, 2000.
- [Hodoroaba 01] V.D Hodoroaba, E. B. M. Steers, V. Hoffmann & K. Wetzig. *The Effect of Small Quantities of Hydrogen on a Glow Discharge in Neon. Comparison with Argon Case*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 16, pages 43–49, 2001.
- [Hodoroaba 03] V.D. Hodoroaba, E.B.M. Steers, V. Hoffmann, W. E.S. Unger, W. Paatsch & K. Wetzig. *Influence of Hydrogen on the Analytical Figures of Merit of Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy - Friend or Foe ?* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 18, pages 521–526, 2003.
- [Hoppstock 95] K. Hoppstock & W.W. Harrisson. *Spatial Distribution of Atoms in a Dc Glow Discharge*. Analytical Chemistry, vol. 67, pages 3167–3171, 1995.
- [Kringhøj 01] P. Kringhøj, C.V. Budtz-Jørgensen, J.F. Nielsen, J. Böttiger, S.S. Eskildsen & C. Mathiasen. *On Glow-Discharge Sputtering of Iron and Steels in a Commercial Deposition Plant*. Surface and Coatings Technology, vol. 137, pages 277–283, 2001.
- [Lambert 71] D.L. Lambert & E.A. Mallia. *Identification of NiH in Sunspot Spectrum*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, vol. 151, page 437, 1971.
- [Li 87] M. Li, A. Gray & R.W. Field. *A Multipass, Magnetically Confined Sputter Source for Absorption-Based Spectroscopy of Transient Molecules : The Spectrum of NiH*. Chemical Physics, vol. 117, pages 171–176, 1987.
- [Marian 89] C. M. Marian, M. R.A. Blomberg & P.E.M. Siegbhan. *Multireference and Relativistic Effect in NiH*. Journal of Chemical Physics, vol. 91, page 3589, 1989.

- [McCarthy 92] M. C. McCarthy & R. W. Field. *The use of magnetic rotation spectroscopy to simplify and presort spectra : An application to NiH and CeF*. Journal of Chemical Physics, vol. 96, no. 10, pages 7237–7244, May 1992.
- [O’Brien 05] L. C. O’Brien & J. J. O’Brien. *Laboratory Measurement of NiH by Intracavity Laser Absorption Spectroscopy*. The Astrophysical Journal, vol. 621, pages 554–556, 2005.
- [Trkula 82] M. Trkula, D. O. Harris & R. C. Hilborn. *Hollow-Cathode Sputtering Source for the Production of Gas-Phase Metal Atoms of Refractory Elements*. Chemical Physics Letters, vol. 93, pages 345–349, 1982.
- [Upton 84] T.H. Upton. *Activation of Single-Bond Cleavage Processes on Metal Surfaces : A Comparison of Dissociative Hydrogen Adsorption with Simple Gas-Phase Exchange Reactions*. Journal of American Chemical Society, vol. 106, no. 6, pages 1561–1571, 1984.



# Conclusion et Perspectives

Les travaux réalisés sur le couplage ICLIF-FTS ont été principalement motivés au sein de l'équipe par les limitations rencontrées lors des expériences de fluorescence dispersée en cavité active. Les expériences en cavité externe s'adressent particulièrement à l'étude des molécules présentant un faible coefficient d'absorption ou pour rendre détectables des transitions faibles par exemple proches de la limite de dissociation moléculaire.

Les contraintes imposées principalement par le mode d'acquisition des données de l'interféromètre (acquisition "au vol") ont nécessité la mise en place d'un dispositif d'asservissement pour maintenir en permanence la cavité externe en résonance avec l'onde laser incidente. La méthode choisie devait être simple, utilisable avec un laser à colorant. Parmi ces méthodes, celle qui donne assurément les meilleurs performances est la méthode Pound-Drever-Hall. Toutefois, celle-ci présente l'inconvénient de ne pas être simple à mettre en place. Au contraire, la méthode proposée par Hänsch & Couillaud utilise peu d'éléments optiques et permet d'obtenir un signal d'erreur sans moduler la longueur de la cavité, mais elle ne peut pas différencier une fluctuation de fréquence d'une fluctuation d'intensité du laser. Son amélioration, par l'ajout d'un circuit diviseur, est indispensable pour son utilisation avec un laser présentant une modulation de son intensité (à la fréquence de 300 Hz). De plus, utilisation d'un seul actuateur pour réaliser l'asservissement rend cette méthode attractive par sa simplicité. Néanmoins, si les performances obtenues avec un laser HeNe sont satisfaisantes, le couplage avec un laser à colorant montre les limites de l'utilisation d'un seul actuateur. L'ensemble du dispositif est notamment limité par la stabilité en fréquence de ce laser, principalement à cause de fluctuations du jet de colorant. Toutefois, l'asservissement mis en place a permis de valider le dispositif avec une molécule test produite dans une source à pulvérisation cathodique elle aussi développée au cours de ces travaux. L'amélioration de la cette source moléculaire est passée par de nombreux développements qui se sont traduit par une augmentation significative de la production de l'hydruure de nickel tout en consommant près de dix fois moins de gaz et avec une plus grande stabilité dans le temps.

Les développements futurs de ce travail sont à court terme le couplage de la cavité externe avec le laser à colorant par une fibre optique, rendant du même coup la cavité facilement transportable. Les perspectives à plus long terme sont l'augmentation de la finesse de la cavité et l'utilisation d'un laser tout solide intrinsèquement plus stable à l'instar d'un laser saphir-titane. Le domaine de longueur d'onde est alors compatible avec l'absorption dans la bande de Wing-Ford de la molécule  $FeH$  qui pourra être produite grâce au dispositif à pulvérisation cathodique. Cette molécule présente un intérêt tout particulier dans le domaine de l'astrophysique puisque le fer est le produit ultime de la nucléosynthèse stellaire mais aussi parce que l'hydrure de fer a été observé dans les atmosphères d'étoiles où il peut nous renseigner sur la topographie du champ magnétique à la surface de celles-ci. Le montage de la source à décharge fait d'ailleurs actuellement l'objet d'un développement dans l'équipe pour inclure un dispositif magnétique permettant l'étude moléculaire par effet Zeeman.

# Abréviations

<b>CRDS</b>	Cavity Ring-Down Spectroscopy (Spectroscopie par mesure des pertes d'une cavité optique via la durée de vie du photon intracavité)
<b>DFS</b>	Dispersed Fluorescence Spectroscopy (Spectroscopie de fluorescence dispersée)
<b>EOM</b>	Electro-Optical Modulator (Modulateur électro-optique)
<b>FM</b>	Frequency Modulated (Modulation de la Fréquence)
<b>FSR</b>	Free Spectral Range (Intervalle Spectral Libre)
<b>FTS</b>	Fourier Transform Spectroscopy (Spectroscopie par Transformation de Fourier)
<b>ICLAS</b>	Intra-Cavity Laser Absorption Spectroscopy (Spectroscopie d'Absorption Intra-Cavité Laser)
<b>ICLIF</b>	Intra-Cavity Laser Induced Fluorescence (Fluorescence Induite par Laser Intra-Cavité)
<b>LES</b>	Laser Excitation Spectroscopy (Spectroscopie d'excitation laser)
<b>LIF</b>	Laser Induced Fluorescence (Fluorescence Induite par Laser)
<b>MRS</b>	Magnetic Rotation Spectroscopy (Polarisation Rotatoire Magnétique)
<b>OODR</b>	Optical-Optical Double Resonance (Double Résonance Optique-Optique)
<b>PE</b>	Power Enhancement (Facteur de Surtension)
<b>PID</b>	Proportionnel Intégral Différentiel
<b>SCT</b>	Symmetrical Charge Transfer (Transfert symétrique de charge)
<b>TIG</b>	Tungsten Inert Gas (soudure sous gaz inerte)
<b>TF</b>	Transformée de Fourier



# Bibliographie

- [Amiot 95] C. Amiot, J. Vergès & C. E. Fellows. *The long-range potential of the  $K_2X^1\Sigma_g^+$  ground electronic state up to 15 Å*. Journal of Chemical Physics, vol. 103, pages 3350–3356, 1995.
- [Arslanbekov 97] R.R Arslanbekov, R.C. Tobin & A.A. Kudryavtsev. *Self-Consistent Model of High Current Density Segmented Hollow Cathode Discharges*. Journal of Applied Physics, vol. 81, page 554, 1997.
- [Bacis 90] R. Bacis, A.J. Ross & J. Vergès. SPIE Proceedings, vol. 1341, pages 226–232, 1990.
- [Baev 99] V.M. Baev, T. Latz & P.E. Toschek. *Laser Intracavity Absorption Spectroscopy*. Applied Physics B : Lasers and Optics, vol. 69, pages 171–202, 1999.
- [Bagus 81] Paul S. Bagus & Cecilia Björkman. *Electronic structure of transition-metal hydrides : NiH and PdH*. Phys. Rev. A, vol. 23, no. 2, pages 461–472, Feb 1981.
- [Black 01] E. D. Black. *An introduction to Pound-Drever-Hall laser frequency stabilization*. American Journal of Physics, vol. 69, pages 79–87, 2001.
- [Bogaerts 00] A. Bogaerts & R. Gijbels. *Effect of Adding Hydrogen to an Argon Glow Discharge : Overview of Revelant Processes and some Qualitative Explanations*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 15, pages 441–449, 2000.
- [Bogaerts 02] A. Bogaerts. *Hydrogen Addition to an Argon Glow Discharge : A Numerical Simulation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 17, pages 768–779, 2002.

- [Bogaerts 04] A. Bogaerts & R. Gijbels. *Calculation of Cathode Heating in Analytical Glow Discharges*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 19, pages 1206–1212, 2004.
- [Budtz-Jørgensen 99] C.V. Budtz-Jørgensen, P. Kringhøj & J. Bøttiger. *The Critical Role of Hydrogen for Physical Sputtering with Ar-H<sub>2</sub> Glow Discharges*. Surface and Coatings Technology, vol. 116, pages 938–943, 1999.
- [Budtz-Jørgensen 00] C.V. Budtz-Jørgensen, J. Bøttiger & P. Kringhøj. *Energy Spectra of Particles Bombarding the Cathode in Glow Discharges*. Vacuum, vol. 56, pages 9–13, 2000.
- [Budtz-Jørgensen 01] C.V. Budtz-Jørgensen, P. Kringhøj, J.F. Nielsen & J. Bøttiger. *Chemical and Physical Sputtering of Aluminium and Gold Samples Using Ar-H<sub>2</sub> DC-Glow Discharges*. Surface and Coatings Technology, vol. 135, pages 299–306, 2001.
- [Crozet 05] P. Crozet, R. Vallon, B. Erba, M. Néri & A.J. Ross. *A Build-Up Cavity for Fourier Transform Emission Experiments*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 232, pages 14–25, 2005.
- [Cvetanović 06] N. Cvetanović, B.M. Obradović & M.M. Kuraica. *Influence of Cathode Temperature on Abnormal Glow Discharge Properties*. Czechoslovak Journal of Physics, vol. 56, page B678, 2006.
- [Davis 63] W. D. Davis & T. A. Vanderslice. *Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge*. Physical Review, vol. 131, pages 219–228, July 1963.
- [Dembroeder 81] W. Demtroeder. *Laser spectroscopy. Basic concepts and instrumentation*. Springer Series in Chemical Physics, Berlin : Springer Verlag, 1981.
- [Divens 82] W. G. Divens & S. M. Jarrett. *Design and performance of a frequency-stabilized ring dye laser*. Review of Scientific Instruments, vol. 53, pages 1363–1368, 1982.
- [Engeln 96] R. Engeln & G. Meijer. *A Fourier transform cavity ring down spectrometer*. Review of Scientific Instruments, vol. 67, pages 2708–2713, 1996.

- [Gaydon 35] A.G. Gaydon & R.W.B. Pearse. *Band Spectrum of Nickel Hydride : Bands at  $\lambda = 5713$ ,  $\lambda = 6246$  and  $\lambda = 6424$* . Proceeding of the Royal Society of London A, vol. 148, page 312, 1935.
- [Gerstenkorn 69] S. Gerstenkorn. *Etude Des Propriété Des Lampes À Cathode Creuse, Leur Utilisation En Absorption Atomique*. Méthodes Physiques d'Analyse, vol. 5, page 315, 1969.
- [Gray 85] J. A. Gray, S.F. Rice & R. W. Field. *The Electric Dipole Moment of NiH X  $^2\Delta_{\frac{5}{2}}$  and B  $^2\Delta_{\frac{5}{2}}$* . Journal of Chemical Physics, vol. 82, page 4717, 1985.
- [Gray 86] J.A. Gray & R.W. Field. *The Zeeman Effect as an Aid to Electronic Assignment : The NiH A  $^2\Delta_{\frac{5}{2}}$  State*. Journal of chemical physics, vol. 84, page 1041, 1986.
- [Gray 88] J. A. Gray. *Laser Spectroscopy and Supermultiplet Structure Model for Nickel Hydride*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1988.
- [Gray 90] J. A. Gray, M. Li & R. W. Field. *Zeeman Spectroscopy and Deperturbation of Low-Lying States of NiH*. Journal of Chemical Physic, vol. 92, pages 4651–4659, 1990.
- [Gray 91] J. A. Gray, M. Li, T. Nelis & R. W. Field. *The Electronic Structure of NiH : The Ni<sup>+</sup> 3d<sup>9</sup>  $^2D$  Supermultiplet*. Journal of Chemical Physic, vol. 95, page 7164, 1991.
- [Hänsch 80] T. W. Hänsch & B. Couillaud. *Laser Frequency Stabilization by Polarization Spectroscopy of Reflecting Reference Cavity*. Optics Communications, vol. 35, no. 3, pages 441–444, 1980.
- [Hill 90] E.J. Hill & R.W. Field. *Fluorescence-based intracavity laser spectroscopy and the electronic structure of NiH*. Journal of Chemical Physics, vol. 93, no. 1, pages 1–5, 1990.
- [Hodoroaba 00a] V.D Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers & K. Wetzig. *Emission Spectra of Copper and Argon in an Argon Glow Discharge Containing Small Quantities of Hydrogen*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 15, pages 951–958, 2000.

- [Hodoroaba 00b] V.D Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers & K. Wetzig. *Investigations of the Effect of Hydrogen in an Argon Glow Discharge*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 15, pages 1075–1080, 2000.
- [Hodoroaba 01] V.D Hodoroaba, E. B. M. Steers, V. Hoffmann & K. Wetzig. *The Effect of Small Quantities of Hydrogen on a Glow Discharge in Neon. Comparaison with Argon Case*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 16, pages 43–49, 2001.
- [Hodoroaba 03] V.D. Hodoroaba, E.B.M. Steers, V. Hoffmann, W. E.S. Unger, W. Paatsch & K. Wetzig. *Influence of Hydrogen on the Analytical Figures of Merit of Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy - Friend or Foe ?* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 18, pages 521–526, 2003.
- [Hoppstock 95] K. Hoppstock & W.W. Harrison. *Spatial Distribution of Atoms in a Dc Glow Discharge*. Analytical Chemistry, vol. 67, pages 3167–3171, 1995.
- [Huard 97] S. Huard. *Polarization of Light*. pp. 348. ISBN 0-471-96536-7. Wiley-VCH., January 1997.
- [Jitschin 79] W. Jitschin & G. Meisel. *Fast frequency control of a cw dye jet laser*. Applied Physics, vol. 19, pages 181–184, 1979.
- [Johnston 82] T. F. Johnston Jr., R. H. Brady & W. Proffitt. *Powerful single-frequency ring dye laser spanning the visible spectrum*. Applied Optics, vol. 21, pages 2307–2316, July 1982.
- [Jungner 97] P. Jungner & L. Halonen. *Laser Induced Vibration-Rotation Fluorescence and Infrared Forbidden Transitions in Acetylene*. Journal of Chemical Physics, vol. 107, page 1680, 1997.
- [Kachanov 95] A. Kachanov, A. Charvat & F. Stoeckel. *Intracavity Laser Spectroscopy with Vibronic Solid-State Lasers : II. Influence of Nonlinear Mode Coupling on the Maximum Sensitivity of Ti :Sapphire Laser*. Journal of Optical Society of America, vol. 12, page 970, 1995.

- [Kadavathu 91] S. A. Kadavathu, R. Scullman, R.W. Field, J.A. Gray & M. Li. *Excited States of NiH and NiD in the 15500 – 19000cm<sup>-1</sup> Region : Rotational Analysis with Aid of Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 147, pages 448–470, 1991.
- [Kallenbach 89] R. Kallenbach, C. Zimmermann, D. H. McIntyre, T. W. Hänsch & R. G. Devoe. *A blue dye laser with sub-kilohertz stability*. Optics Communications, vol. 70, pages 56–60, 1989.
- [Kringhøj 01] P. Kringhøj, C.V. Budtz-Jørgensen, J.F. Nielsen, J. Bøttiger, S.S. Eskildsen & C. Mathiasen. *On Glow-Discharge Sputtering of Iron and Steels in a Commercial Deposition Plant*. Surface and Coatings Technology, vol. 137, pages 277–283, 2001.
- [Lambert 71] D.L. Lambert & E.A. Mallia. *Identification of NiH in Sunspot Spectrum*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, vol. 151, page 437, 1971.
- [Li 87] M. Li, A. Gray & R.W. Field. *A Multipass, Magnetically Confined Sputter Source for Absorption-Based Spectroscopy of Transient Molecules : The Spectrum of NiH*. Chemical Physics, vol. 117, pages 171–176, 1987.
- [Li 89] M. Li & R.W. Field. *Sideband Optical-Optical Double Resonance Zeeman Spectroscopy of NiH : A New Diagnostic for Electronic and Rotational Assignment*. Journal of Chemical Physic, vol. 90, page 2967, 1989.
- [Marian 89] C. M. Marian, M. R.A. Blomberg & P.E.M. Siegbhan. *Multireference and Relativistic Effect in NiH*. Journal of Chemical Physics, vol. 91, page 3589, 1989.
- [Marian 90] C.M. Marian. *Quasirelativistic Calculation of Vibronic Spectra of NiH and NiD*. Journal of chemical physics, vol. 93, page 1176, 1990.
- [McCarthy 92] M. C. McCarthy & R. W. Field. *The use of magnetic rotation spectroscopy to simplify and presort spectra : An application to NiH*

- and CeF*. Journal of Chemical Physics, vol. 96, no. 10, pages 7237–7244, May 1992.
- [McCarthy 94] M. C. McCarthy & R. W. Field. *Frequency-Modulation Enhanced Magnetic Rotation Spectroscopy of PdH, PdD, NiH, CuH*. Journal of Chemical Physics, vol. 100, page 6347, 1994.
- [Metsala 02] M. Metsala, S. Yang, O. Vaittinen & L. Halonen. *Laser-induced dispersed vibration-rotation fluorescence of acetylene : Spectra of ortho and para forms and partial trapping of vibrational energy*. Journal of Chemical Physics, vol. 117, pages 8686–8693, 2002.
- [Nela 00] M. Nela, D. Permogorov, A. Miani & L. Halonen. *Vibration-rotation fluorescence spectra of water in the ground electronic state*. Journal of chemical physics, vol. 113, no. 5, pages 1795–1801, 2000.
- [Nelis 91] T. Nelis, S.P. Beaton, K.M. Evenson & J.M. Brown. *A Determination of Molecular Parameters for NiH in its  $^2\Delta$  Ground State by Laser Magnetic Resonance*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 148, pages 462–478, 1991.
- [O'Brien 05] L. C. O'Brien & J. J. O'Brien. *Laboratory Measurement of NiH by Intracavity Laser Absorption Spectroscopy*. The Astrophysical Journal, vol. 621, pages 554–556, 2005.
- [O'Keefe 88] A. O'Keefe & D. A. G. Deacon. *Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources*. Review of Scientific Instruments, vol. 59, pages 2544–2551, 1988.
- [Olmo 91] A.D. Olmo, C. Domingo, J.M. Orza & D. Bermejo. *FT Intracavity Laser Spectroscopy : The B-X Transition of Cl<sub>2</sub>*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 145, pages 323–330, 1991.
- [Picqué 02] N. Picqué. *Sensitive Instrumental Developments in High-Resolution Laser and Fourier Transform Spectroscopies*. Vibrational Spectroscopy, vol. 29, pages 83–88, 2002.
- [Rothman 05] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. M. Flaud, R. R. Gamache,

- A. Goldman, J. M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi & G. Wagner. *The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 96, pages 139–204, 2005.
- [Scofield 94] J. H. Scofield. *Frequency-domain description of a lock-in amplifier*. American Journal of Physics, vol. 62, pages 129–133, 1994.
- [Shaddock 99] D. A. Shaddock, M. B. Gray & D. E. McClelland. *Frequency Locking a Laser to an Optical Cavity Using Spatial Mode Interference*, 1999.
- [Shank 75] C. V. Shank. *Physics of dye lasers*. Reviews of Modern Physics, vol. 47, pages 649–657, July 1975.
- [Siegman 86] A. E. Siegman. Lasers. Lasers, by Anthony E. Siegman. Published by University Science Books, ISBN 0-935702-11-3, 1986.
- [Slagmolen 02] B.J. J. Slagmolen, D.A. Shaddock, M.B. Gray & D.E. McClelland. *Frequency Stability of Spatial Mode Interference (Tilt) Locking*. IEEE Journal or Quantum Electronics, vol. 38, no. 11, pages 1521–1528, 2002.
- [Trkula 82] M. Trkula, D. O. Harris & R. C. Hilborn. *Hollow-Cathode Sputtering Source for the Production of Gas-Phase Metal Atoms of Refractory Elements*. Chemical Physics Letters, vol. 93, pages 345–349, 1982.
- [Upton 84] T.H. Upton. *Activation of Single-Bond Cleavage Processes on Metal Surfaces : A Comparison of Dissociative Hydrogen Adsorption with Simple Gas-Phase Exchange Reactions*. Journal of American Chemical Society, vol. 106, no. 6, pages 1561–1571, 1984.
- [Vergès 95] J. Vergès, C. Amiot, R. Bacis & A.J. Ross. *Laser Induced Fluorescence and High Resolution Fourier Transform Spectroscopy*. Spectrochimical Acta, vol. 51A, pages 1191–1215, 1995.
- [von Klitzing 98] W. von Klitzing & R. J. Butcher. *Practical issues in the development of saturation spectroscopy at ultra-high resolution*. Measurement Science and Technology, vol. 9, pages 417–421, 1998.

# Annexe A

## Cavités optiques

### A.1 Couplage temporel avec une raie laser "large"

Le couplage temporel d'une raie laser infiniment fine avec une cavité optique correspond à la fonction de transfert de cette cavité uniquement. Il s'agit d'un interféromètre de Fabry-Pérot. L'intensité alors présente à l'intérieur de la cavité est donnée par :

$$I_c = \frac{t_1^2 I_i}{(1-r)^2 + 4r \sin^2 \frac{\phi}{2}} = t_1^2 I_i A(r, \phi) \quad (\text{A.1})$$

où  $I_c$  est l'intensité intra-cavité,  $t_1$  est le coefficient de transmission en amplitude du coupleur d'entrée,  $\phi$  la phase,  $r = \prod_i r_i$  le produit des coefficients de réflexion en amplitude des miroirs constituant la cavité,  $A(r, \phi)$  est la fonction d'Airy.

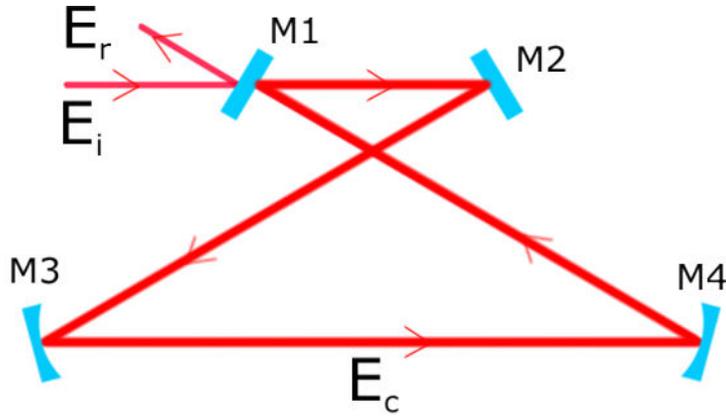


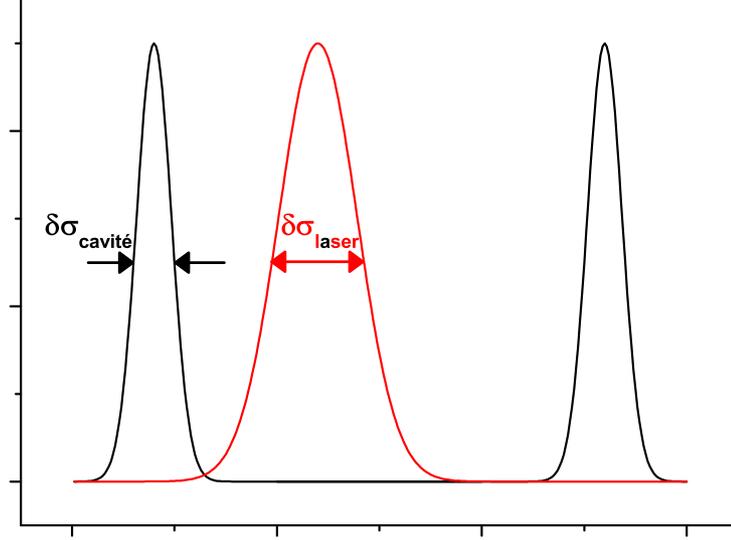
FIG. A.1: Cavité optique en anneau à 4 miroirs. Les champs électriques incident, réfléchi et intra-cavité sont respectivement  $E_i, E_r, E_c$ . Les intensités sont données par le produit du champ par son conjugué.

Dans le cas où la largeur de la raie du laser n'est pas négligeable devant celle de la cavité, l'équation (A.1) est modifiée. On choisit une raie laser dont le profil est gaussien

normalisé  $g$  :

$$I_i(\sigma) = I_i \frac{g(\sigma - \sigma_{laser})}{\int g(\sigma - \sigma_{laser}) d\sigma} \quad (A.2)$$

avec  $g(\sigma - \sigma_{laser}) = \exp\left(-\alpha \left(\frac{\sigma - \sigma_{laser}}{\delta\sigma_{laser}}\right)^2\right)$  où  $\alpha = 4 \ln 2$  pour que  $g\left(\frac{\delta\sigma_{laser}}{2}\right) = \frac{1}{2}$ .



L'intensité intra-cavité est donnée par :

$$\begin{aligned} dI_c &= t_1^2 A(r, \phi) dI_i(\sigma) \\ &= t_1^2 A(r, \phi) I_i(\sigma) d\sigma \end{aligned} \quad (A.3)$$

On sait que  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$  donc après le changement de variable  $x = \frac{\sigma - \sigma_{laser}}{\delta\sigma_{laser}}$ , on

a :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \left(\frac{\sigma - \sigma_{laser}}{\delta\sigma_{laser}}\right)^2} \frac{d\sigma}{\delta\sigma_{laser}} &= \frac{1}{\delta\sigma_{laser}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ &= \int g(\sigma - \sigma_{laser}) d\sigma \end{aligned}$$

on a alors :

$$I_i(\sigma) = I_i \frac{g(\sigma - \sigma_{laser})}{\delta\sigma_{laser} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}} \quad (A.4)$$

L'intensité intra-cavité vaut donc :

$$I_c = \int dI_c = \int t_1^2 A(r, \phi) \frac{I_i}{\delta\sigma_{laser}} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} g(\sigma - \sigma_{laser}) d\sigma$$

après le changement de variable  $x = \frac{\sigma - \sigma_{laser}}{\delta\sigma_{laser}}$ , l'intensité  $I_c$  s'écrit :

$$I_c = \int_{x_1}^{x_2} t_1^2 A(r, \phi) I_i \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \tilde{g}(x) dx \quad (\text{A.5})$$

Cette équation est résolue numériquement. On introduit la largeur relative du laser  $\beta = \frac{\delta\sigma_{laser}}{FSR}$  et le désaccord de fréquence  $\delta x = \frac{\sigma_{laser} - \sigma_k}{FSR}$ , où  $\sigma_k$  est une des fréquences propres de la cavité. Le facteur de surtension (rapport entre l'intensité intra et extracavité) s'écrit :

$$PE = \frac{I_c}{I_i} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} t_1^2 \int \frac{\exp(-\alpha x^2)}{(1-r)^2 + 4r \sin^2(\pi(x\beta + \delta x))} dx \quad (\text{A.6})$$

avec  $r = \sqrt{1-T}\sqrt{1-L} = r_1 r_2 r_3 r_4 = \sqrt{1-t_1^2} \sqrt{1 - \text{pertes de cavité}}$ .

L'intégrale est calculée par la méthode des rectangles d'ordre 0 grâce à un programme Fortran interfacé avec Scilab.

## A.2 Couplage de mode transverse

Le couplage de mode transverse entre le laser et la cavité externe consiste à faire coïncider le profil d'intensité transverse du faisceau laser avec celui de la cavité externe. Cela est généralement réalisé avec plusieurs lentilles. Les tailles de waist  $w_1$ ,  $w_2$  et leurs positions respectives  $d_1$ ,  $d_2$  suivent les équations [Demtroeder 81] :

$$d_1 = f + \frac{w_1}{w_2} \sqrt{f^2 - f_0^2} \quad (\text{A.7})$$

$$d_2 = f + \frac{w_2}{w_1} \sqrt{f^2 - f_0^2} \quad (\text{A.8})$$

où  $f$  est la distance focale de la lentille,  $f_0 = \pi \frac{w_1 w_2}{\lambda}$  et  $\lambda$  la longueur d'onde. Le laser à injecter possède un waist tangentiel  $w_t = 178 \mu\text{m}$  et un waist sagittal  $w_s = 220 \mu\text{m}$ , situés à 10 cm environ de son coupleur de sortie. Le waist de la cavité externe est  $335 \mu\text{m}$  dans le plan tangentiel et de  $332 \mu\text{m}$  dans le plan sagittal. L'application des équations précédentes pour

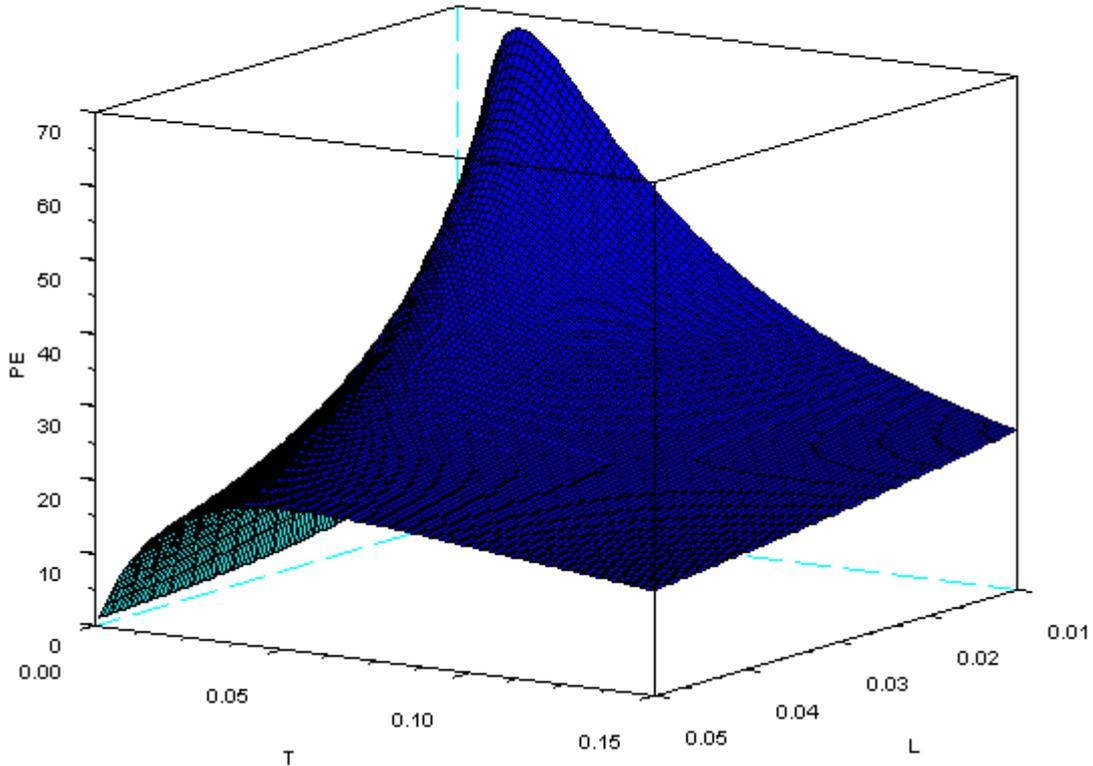


FIG. A.2: Exemple de calcul du facteur de surtension d'une cavité de bande passante 1 MHz en fonction des pertes  $L$  et de la transmission du coupleur d'entrée  $T$ .

une seule lentille de 70 cm de longueur focale dans le plan tangential donne à  $\lambda = 620$  nm :

$$d_1 = 1.035 \text{ m et } d_2 = 1.888 \text{ m}$$

En conservant la même distance  $d_1$  pour le plan sagittal, la taille du waist formé est de  $371 \mu\text{m}$  à une distance  $d_2 = 1.65$  m de la lentille. Les distances sont compatibles avec l'agencement du laboratoire (distance entre le laser et la cavité externe de l'ordre de 3 m) mais l'utilisation d'une seule lentille pour réaliser le couplage du mode transverse limite les possibilités de réglages ultérieurs.

### A.3 Coefficient de transmission des miroirs de cavité

Le coefficient de transmission des miroirs de cavité est directement mesuré en faisant le rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente. Seuls sont représentés ici les coefficients pour les miroirs M2 et M4, le coupleur ayant une transmission plus grande (97%) et le miroir M3 étant inaccessible. Le revêtement de ce dernier et du miroir M4 a été déposé lors de la même opération, nous pouvons donc considérer leurs coefficients comme identiques.

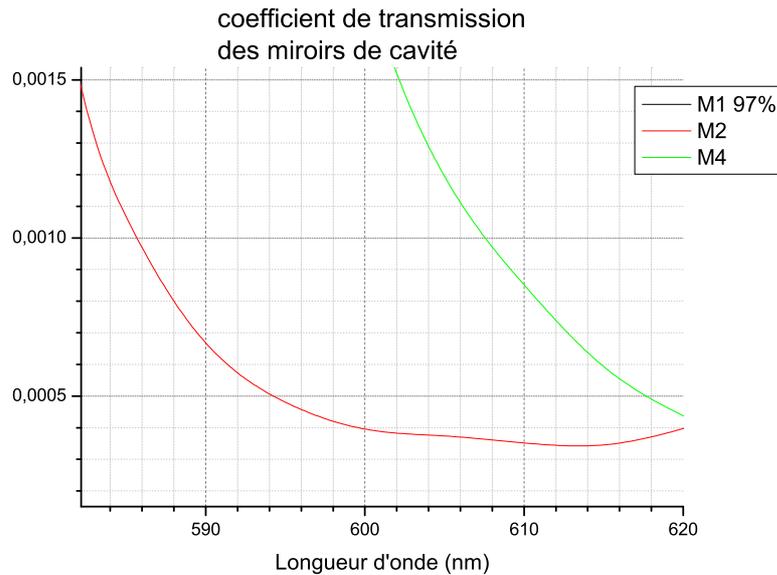


FIG. A.3: Mesures du coefficient de transmission des miroirs M2 et M4 de cavité dans la région 590nm - 620nm.

### A.4 Calcul du signal d'erreur de la méthode Hänsch & Couillaud

Le formalisme de Jones est très bien adapté au traitement des faisceaux cohérents parfaitement polarisés. Le dispositif expérimental permettant de créer un signal d'erreur avec la méthode proposée par Hänsch et Couillaud [Hänsch 80] est composé d'une lame demi-onde, d'une lame quart d'onde, d'un résonateur optique et d'un cube polarisant. La fonction de transfert du résonateur optique est donnée par l'équation 1.5 en négligeant la

composante de polarisation perpendiculaire au plan de la cavité :

$$\begin{bmatrix} \frac{r_1^2 - re^{j\phi}}{r(1 - re^{j\phi})} & 0 \\ 0 & r_1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Pour faciliter le calcul, les axes du cube polarisant sont choisis parallèles aux axes du laboratoire. De cette manière, la valeur des champs  $E_a$  et  $E_b$  séparés par le cube sont directement les composantes  $E_x$  et  $E_y$  après la lame quart d'onde. Cette dernière aura donc ses axes à  $45^\circ$ . L'orientation de l'ellipsomètre, constitué de la lame quart d'onde et du cube polarisant, n'a alors plus d'importance. L'expression du signal d'erreur est inchangée par rotation de l'ellipsomètre. Les matrices de Jones des autres éléments optiques sont [Huard 97] :

Lame $\lambda/2$ dont l'axe est orienté suivant un angle $\alpha$	$\begin{bmatrix} \cos 2\alpha & \sin 2\alpha \\ \sin 2\alpha & -\cos 2\alpha \end{bmatrix}$
Lame $\lambda/4$ à $45^\circ$	$\frac{e^{-j\frac{\pi}{4}}}{2} \begin{bmatrix} 1+j & 1-j \\ 1-j & 1+j \end{bmatrix}$

TAB. A.1: Matrices de Jones des lames demi et quart d'onde

Soit  $E^i, E^r$  les champs incident et réfléchi par la cavité externe, alors le champ après le cube polarisant vaut :

$$\begin{aligned} E_{a/b} &= \begin{bmatrix} 1+j & 1-j \\ 1-j & 1+j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel}^r \\ E_{\perp}^r \end{bmatrix} \frac{e^{-j\frac{\pi}{4}}}{2} \\ &= \frac{e^{-j\frac{\pi}{4}}}{2} \begin{bmatrix} \frac{r_1^2 - re^{j\phi}}{r(1 - re^{j\phi})} (1+j)E_{\parallel}^i + r_1(1-j)E_{\perp}^i \\ \frac{r_1^2 - re^{j\phi}}{r(1 - re^{j\phi})} (1-j)E_{\parallel}^i + r_1(1+j)E_{\perp}^i \end{bmatrix} \end{aligned}$$

où  $r_1$  est le coefficient de réflexion en amplitude du miroir M1,  $r = r_1 r_2 r_3 r_4$  le produit des coefficients des miroirs de la cavité externe. La valeur des intensités  $I_a$  et  $I_b$  mesurées à

la sortie du cube polarisant est donnée par :

$$I_a = \frac{1}{2} c \varepsilon E_a E_a^* \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{1}{2} c \varepsilon \times \frac{1}{4} \left[ \begin{array}{c} 2 \left( \frac{r_1^2 - r e^{j\phi}}{r(1 - r e^{j\phi})} \right) \left( \frac{r_1^2 - r e^{j\phi}}{r(1 - r e^{j\phi})} \right)^* E_{\parallel}^i E_{\parallel}^{i*} \\ + 2r_1^2 E_{\perp}^i E_{\perp}^{i*} + 2jr_1 \left( \frac{r_1^2 - r e^{j\phi}}{r(1 - r e^{j\phi})} \right) E_{\parallel}^i E_{\perp}^{i*} - 2jr_1 \left( \frac{r_1^2 - r e^{j\phi}}{r(1 - r e^{j\phi})} \right)^* E_{\perp}^i E_{\parallel}^{i*} \end{array} \right] \quad (\text{A.11})$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité du vide, et de même pour  $I_b$ .

La différence des intensités vaut alors :

$$I_a - I_b = \frac{1}{2} c \varepsilon r_1 j \left[ \left( \frac{r_1^2 - r e^{j\phi}}{r(1 - r e^{j\phi})} \right) E_{\parallel}^i E_{\perp}^{i*} - \left( \frac{r_1^2 - r e^{j\phi}}{r(1 - r e^{j\phi})} \right)^* E_{\perp}^i E_{\parallel}^{i*} \right] \quad (\text{A.12})$$

Le laser incident est polarisé linéairement, l'expression du champ  $E^i$  est donnée par :

$$E^i = \begin{bmatrix} \cos 2\alpha & \sin 2\alpha \\ \sin 2\alpha & -\cos 2\alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} E_0 \quad (\text{A.13})$$

On note que le champ incident est réel, l'expression (A.12) se simplifie sous la forme :

$$I_a - I_b = I_0 \frac{\sin(4\alpha) r T_1 \sin \phi}{(1 - r)^2 + 4r \sin^2(\frac{\phi}{2})} \quad (\text{A.14})$$

où  $I_0 = \frac{1}{2} c \varepsilon E_0^2$  est l'intensité du laser,  $T_1 = t_1^2$  le coefficient de transmission en intensité du miroir M1,  $\phi$  le déphasage de l'onde. On note que le signal d'erreur  $I_a - I_b$  est proportionnel à  $I_0$ , ce qui implique l'utilisation d'un ratiomètre pour "gommer" les fluctuations en intensité du laser injecté.

## A.5 Schéma électronique auxiliaire

Le schéma électronique de contrôle et de mise en forme du signal d'erreur est représenté figure A.4.

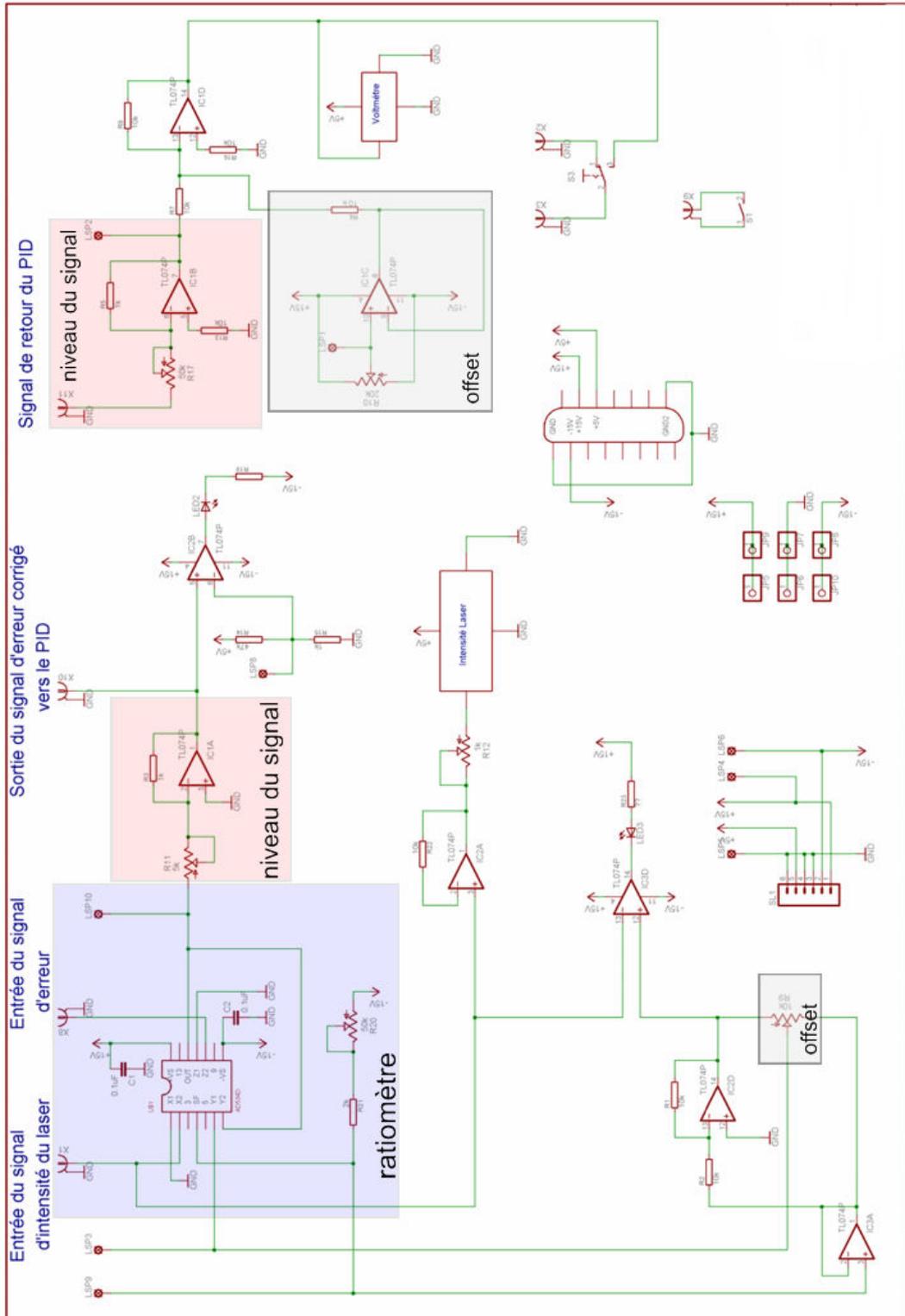


FIG. A.4: Schéma du circuit électronique de mise en forme du signal d'asservissement.

Il a pour rôle d'adapter le niveau du signal d'erreur donné par l'amplificateur à bas bruit et de diviser l'amplitude par l'intensité du laser avant d'être utilisé par le circuit PID commercial. À la suite duquel, il adapte le niveau et la composante continu du signal de correction.

## A.6 Documentation PID SRS

[www.thinkSRS.com](http://www.thinkSRS.com)

## Small Instrumentation Modules

*SIM960 — 100 kHz analog PID controller*

- **Analog signal path / digital control**
- **100 kHz bandwidth**
- **Low-noise front end**
- **P, I, D and Offset settable to 0.5 %**
- **Anti-windup (fast saturation recovery)**
- **Bumpless transfer, manual to PID**
- **Analog setpoint with smooth ramping**
- **Smooth upper/lower limit clamping**

• **SIM960 ... \$1750 (U.S. list)**



### SIM960 Analog PID Controller

The SIM960 Analog PID Controller is a unique instrument intended for the most demanding control applications. It combines analog signal handling with digital control, giving you the best of both worlds. High bandwidth (100 kHz) control loops may be implemented without discrete time or quantization artifacts.

The low-noise front end brings better performance to noise sensitive applications including laser power and wavelength stabilization, cryogenics, scanning probe microscopy, and others. User-settable gain of up to 1000× means greater flexibility, reducing the need for input preamplification. The unit can be used together with the SIM921 AC Resistance Bridge, providing a flexible and cost-effective temperature control solution.

An internal ramp generator can control voltage slew rate between predefined start and stop setpoints. The output is clamped within upper and lower user limits to guard against

system overload. The conditional integration electronics provide anti-windup on the integrating capacitors, leading to faster recovery from saturation conditions.

Front-panel control enables easy modification of system parameters and convenient monitoring of input and output signals. Power and serial communication are via a 15-pin D-sub connector which mates with the SIM900 mainframe. All instrument parameters can be set and queried via the serial interface.

The amplified error signal ( $P \times \epsilon$ ) and the output may be monitored with an LED bar display or via the millivolt resolution numeric display. The Setpoint and Measure input signals can also be monitored on the numeric display.

**SIM960 Specifications**

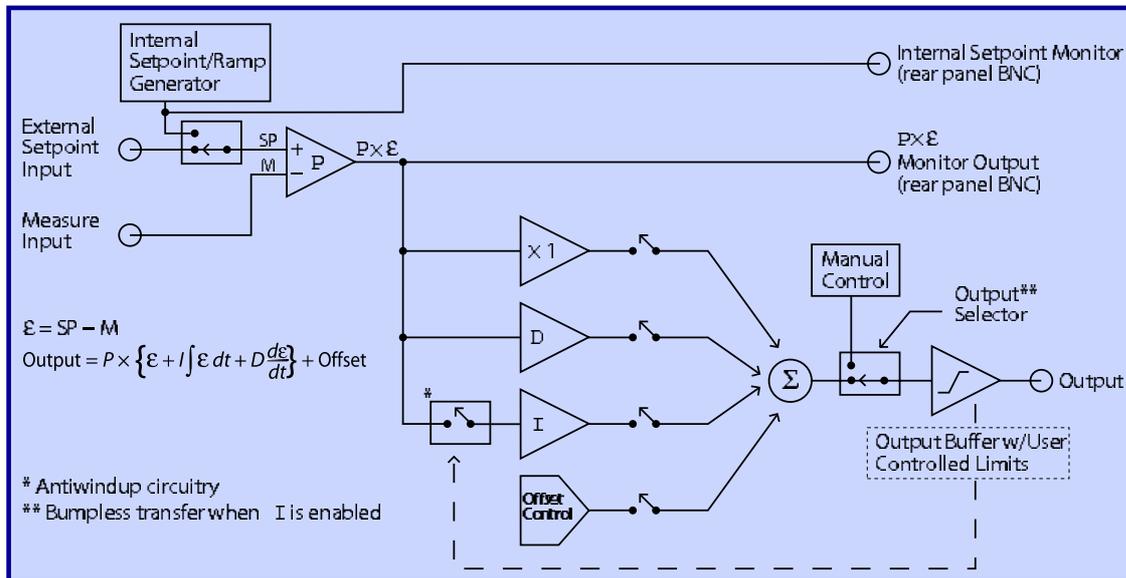
Control type	Analog, PID + Offset
Input range	±10 V Common Mode ±1 V Differential
Proportional gain	10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>3</sup>
Integral gain	10 <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> to 10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup> (effective time constant 10 <sup>-5</sup> s to 10 s)
Derivative gain	10 <sup>-7</sup> s to 1 s
Offset	±10 V, 1 mV resolution
Bandwidth	100 kHz
Propagation delay	1 μs (typ.)
Noise (typ.)	8 nV/√Hz above 10 Hz (ref. to input)
Parameter control	Digital
Parameter accuracy	1 %
Stability	200 ppm/°C
Setpoint	
External	Front BNC input
Internal	±10 V range with 1 mV resolution
Setpoint noise	20 nV/√Hz above 100 Hz
Ramp	Internal setpoint linear ramping from 10 <sup>-3</sup> to 10 <sup>4</sup> V/s
Amplifier output	±10 V with adj. upper/lower limits
Display resolution	4 digits
Units	s <sup>-1</sup> , s, V, V/s
Operating temperature	0 °C to 40 °C, non-condensing
Interface	Serial via SIM interface
Connectors	BNC (3 front, 2 rear) DB15 (male) SIM Interface
Power	Supplied by SIM900 Mainframe, or optionally by a user-supplied DC power supply (±15 V and +5 V)
Dimensions	3.0" × 3.6" × 7.0" (WHD)
Weight	2.1 lbs.
Warranty	One year parts and labor on defects in materials and workmanship



*SIM960 rear panel*

**Ordering Information**

SIM960	Analog PID controller	\$1750
--------	-----------------------	--------



*SIM960 block diagram*

## Annexe B

# Etude vibro-acoustique du dispositif expérimental

Les mesures vibro-acoustiques consistent à enregistrer les oscillations d'un cristal de quartz (figure B.1). Nous avons, pour réaliser les mesures décrites figure B.2 et B.3, établi une collaboration avec un spécialiste acousticien, M Charles PEZERAT, maître de conférence au Laboratoire Vibrations Acoustique de l'I.N.S.A. Différents capteurs ont été disposés aux positions critiques du montage. Le bruit de fond lorsque tous les instruments sont hors tension est représenté figure B.2, les vibrations mécaniques de l'alimentation du laser argon sont représentées figure B.3.

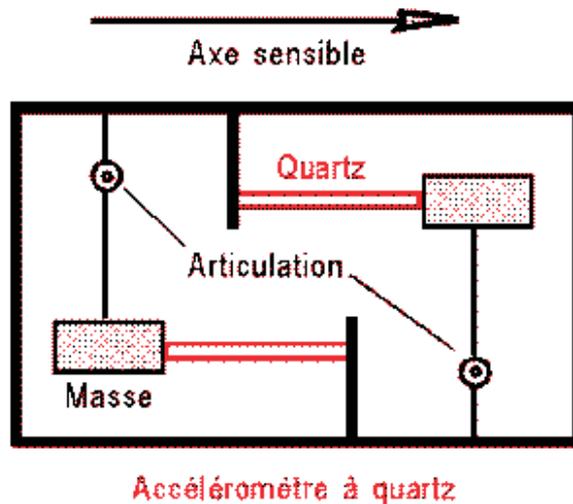


FIG. B.1: Schéma de principe d'un accéléromètre à quartz.

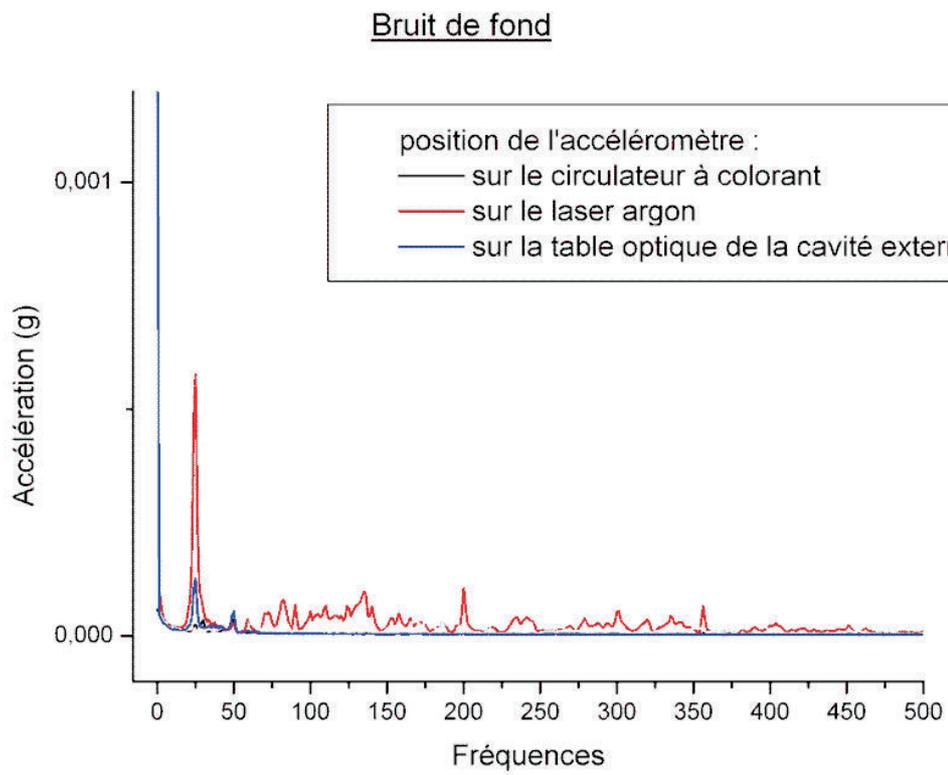


FIG. B.2: Enregistrement du bruit de fond, tous les appareils étant hors tension

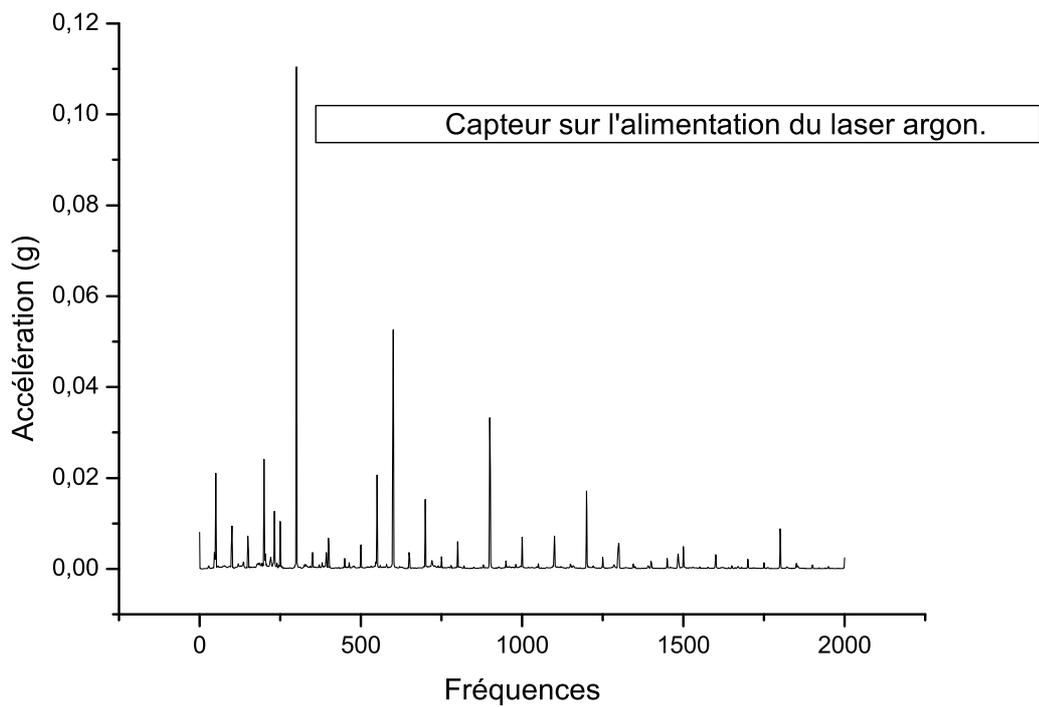


FIG. B.3: Enregistrement des vibrations mécaniques émises par l'alimentation du laser argon. Les composantes les plus fortes sont le 300Hz et ses harmoniques.

## Annexe C

# Source à cathode creuse

Une partie des plans d'exécution de la source à pulvérisation cathodique est présentée ici.

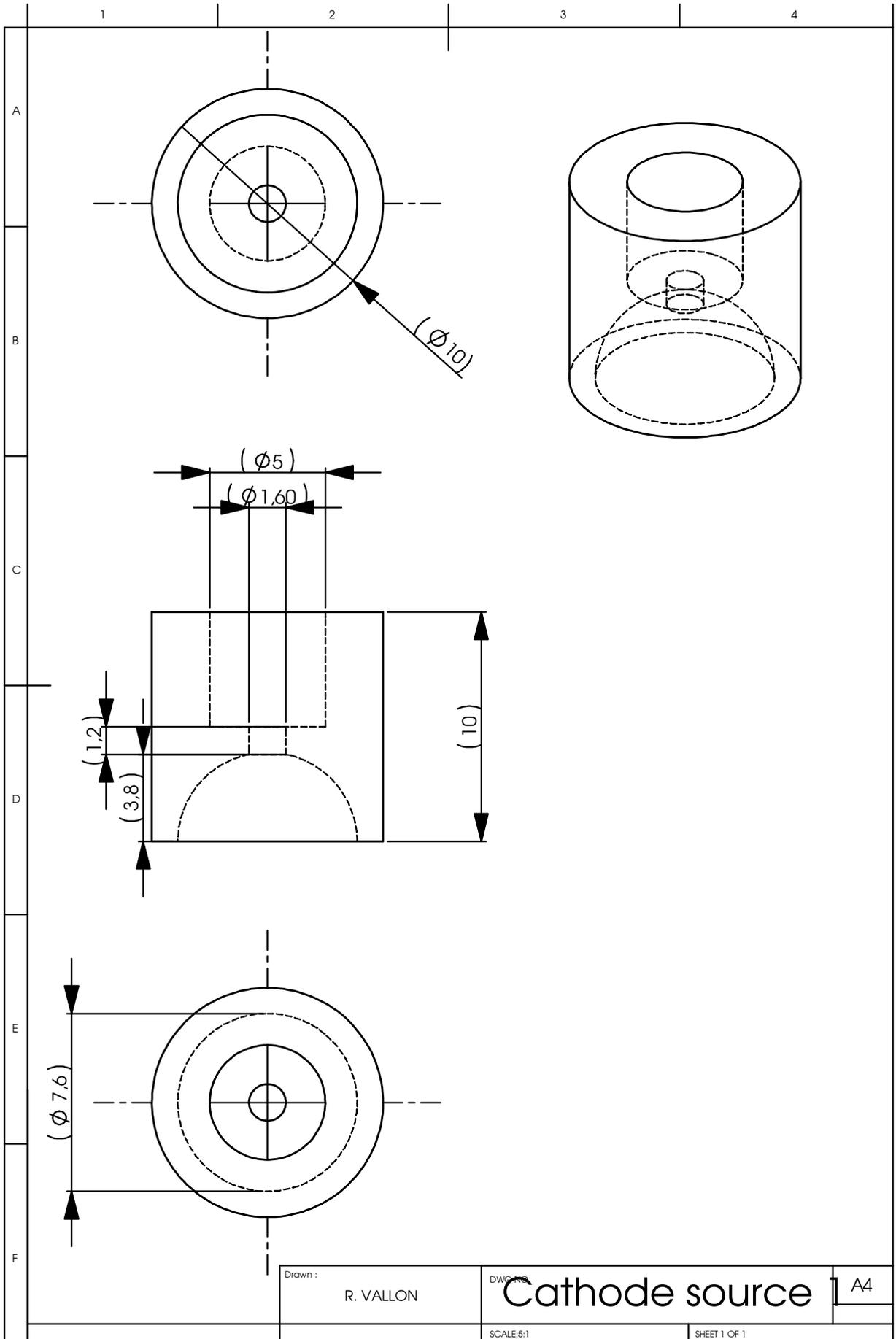


FIG. C.1: Plan de la cathode de première génération

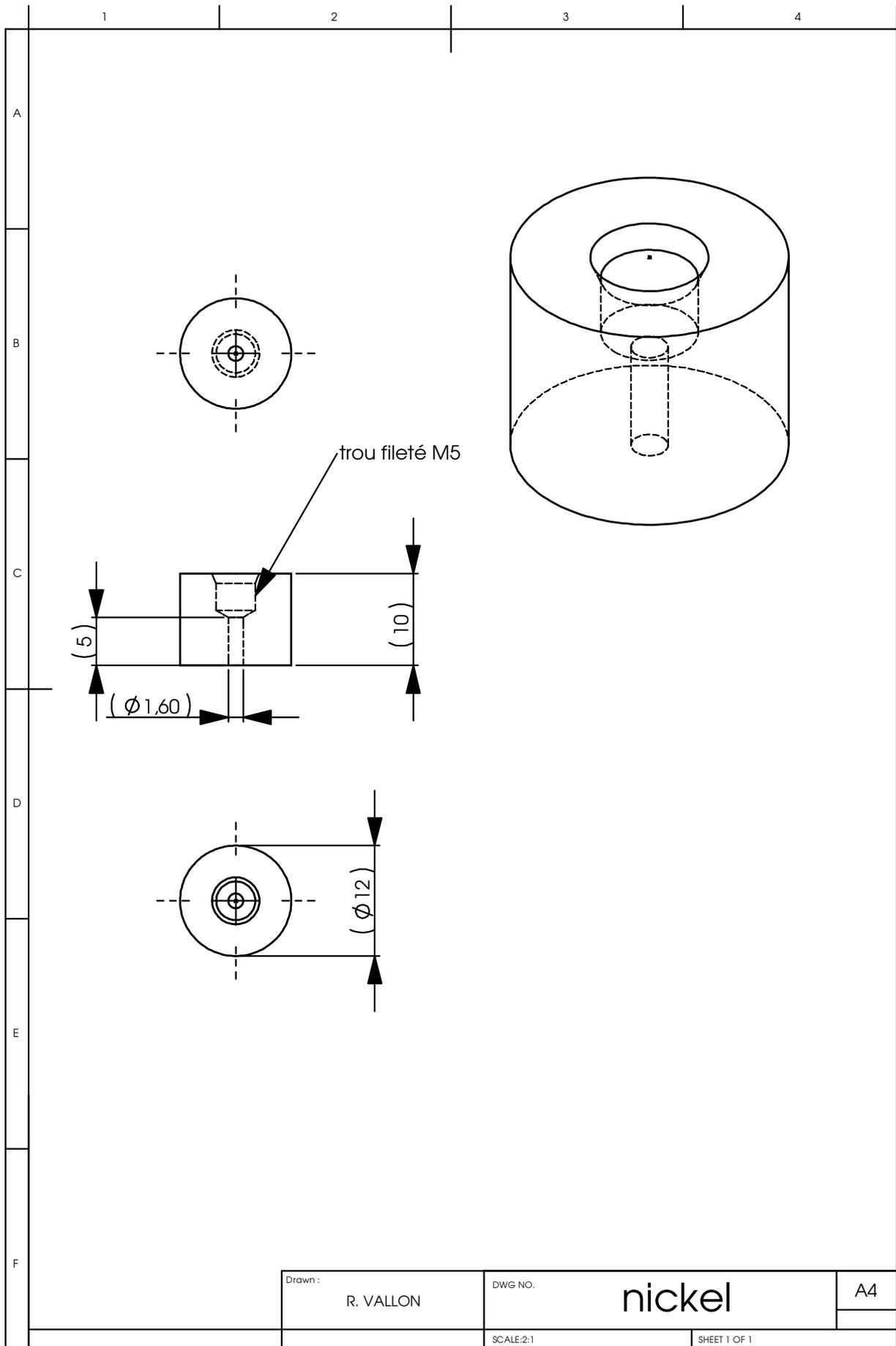


FIG. C.2: Plan de la cathode de seconde génération

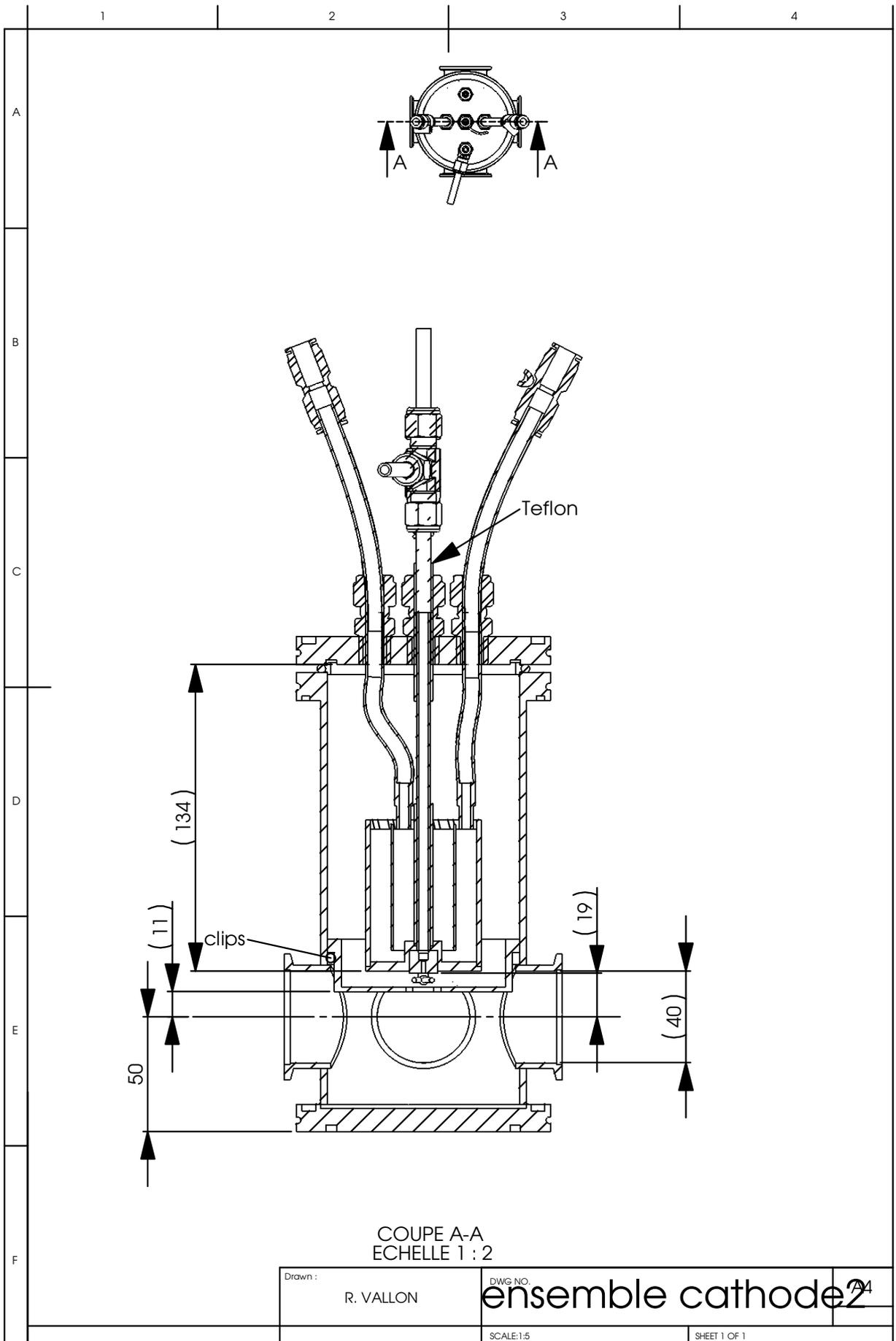


FIG. C.3: Coupe de la partie centrale du dispositif.

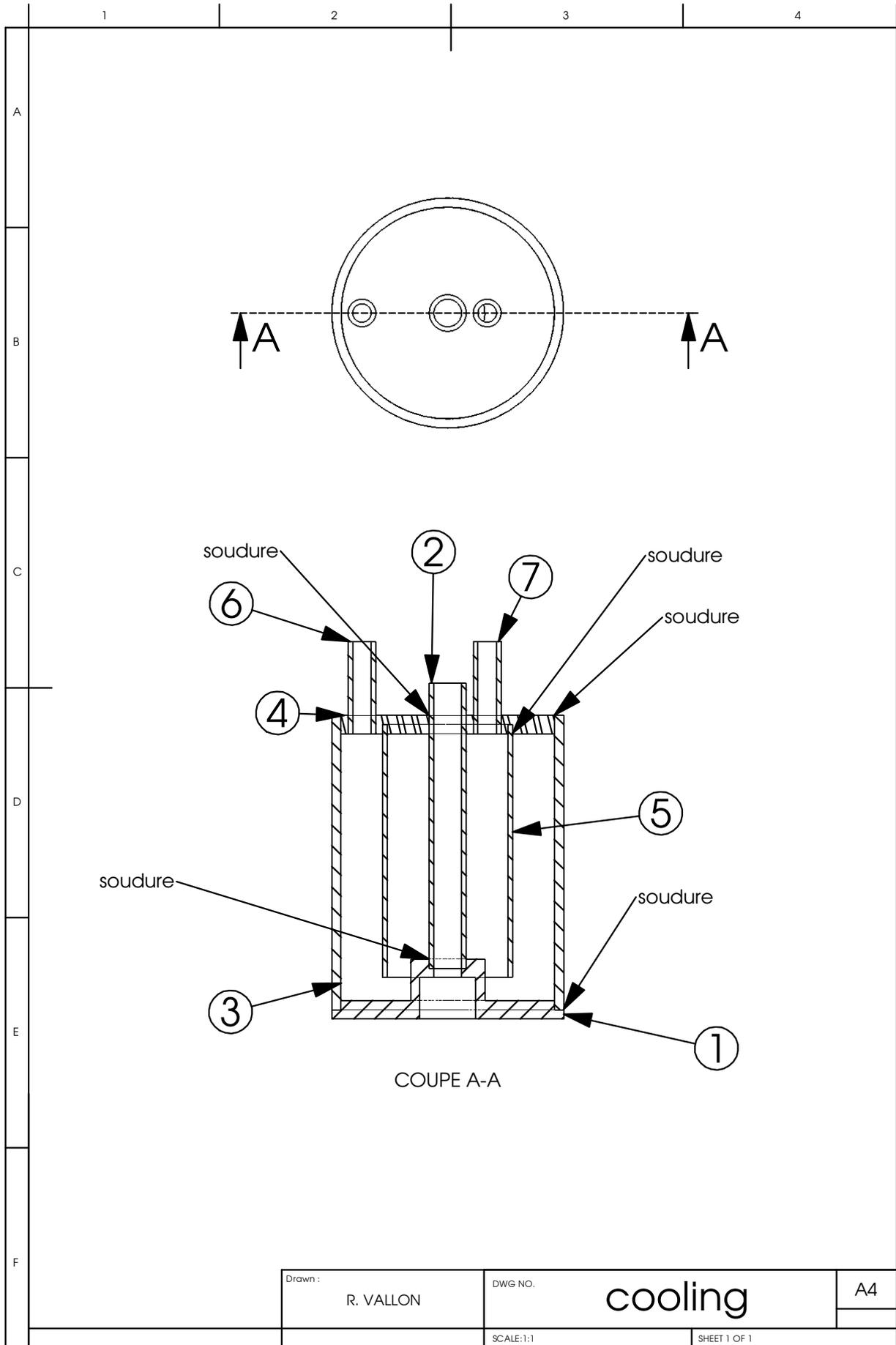


FIG. C.4: Coupe du système de refroidissement.

Drawn: R. VALLON	DWG. NO. <b>cooling</b>	A4
SCALE:1:1	SHEET 1 OF 1	

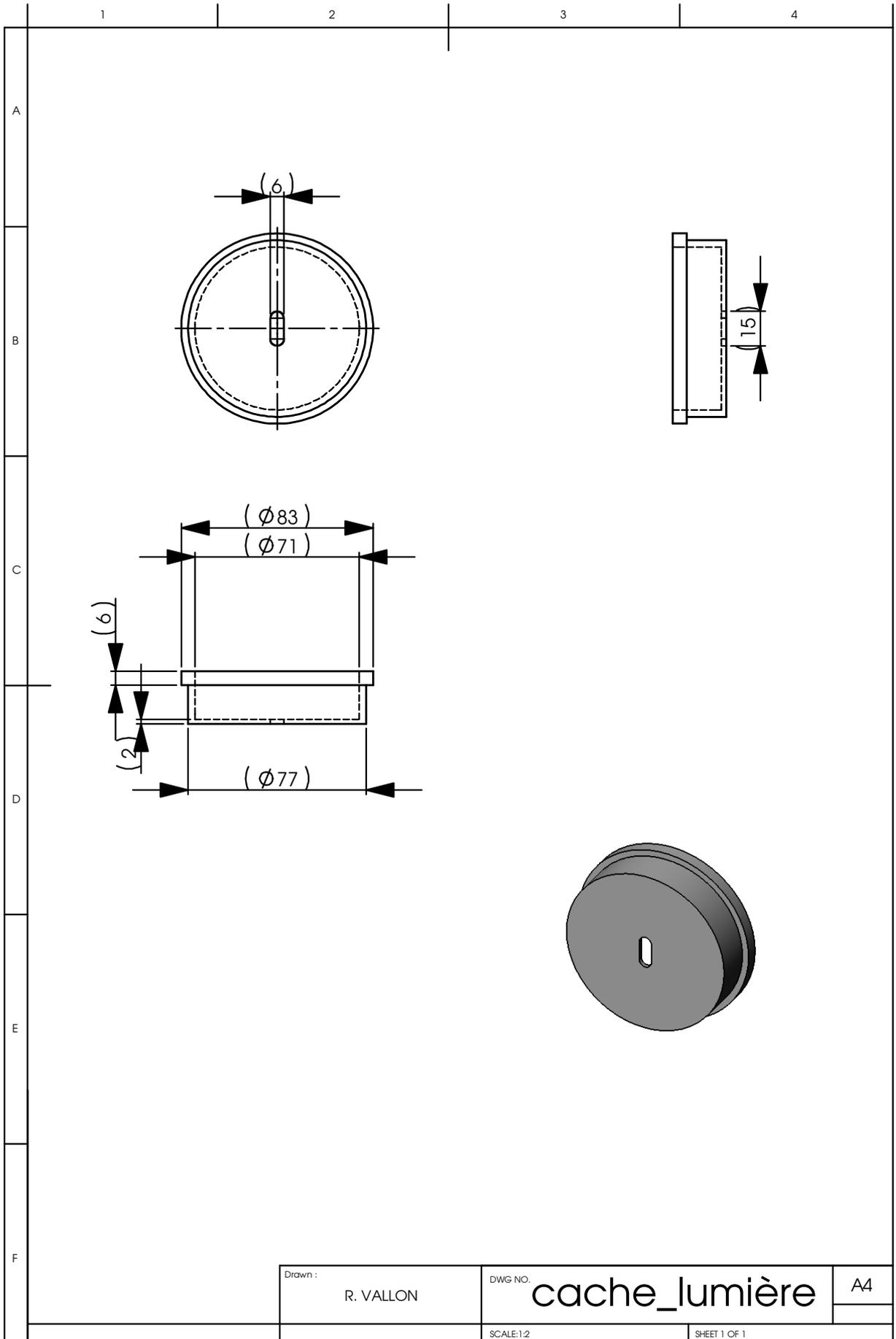


FIG. C.5: Dispositif cache-lumière de la décharge.