



HAL
open science

Lumière façonnée pour la manipulation et la mesure de la distribution ro-vibrationnelle d'un jet supersonique de monofluorure de baryum

Thibault Courageux

► To cite this version:

Thibault Courageux. Lumière façonnée pour la manipulation et la mesure de la distribution ro-vibrationnelle d'un jet supersonique de monofluorure de baryum. Optique [physics.optics]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP032 . tel-03334395

HAL Id: tel-03334395

<https://theses.hal.science/tel-03334395v1>

Submitted on 3 Sep 2021

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

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

Lumière façonnée pour la manipulation
et la mesure de la distribution ro-
vibrationnelle d'un jet supersonique de
monofluorure de baryum

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 572, Ondes et Matière (EDOM)

Spécialité de doctorat : Physique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire Aimé Cotton, 91405,
Orsay, France

Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 21/04/2021, par**

Thibault COURAGEUX

Composition du Jury

Séverine BOYE-PERONNE

Professeure, Institut des Sciences
Moléculaires d'Orsay, UP-Saclay

Présidente

Robert GEORGES

Professeur, Institut de Physique de
Rennes (IPR)

Rapporteur & Examineur

Andreas OSTERWALDER

Maître d'Enseignement et de Recherche
(MER), Ecole Polytechnique Fédérale de
Lausanne (EPFL)

Rapporteur & Examineur

Astrid BERGEAT

Maître de Conférences, Institut des
Sciences Moléculaires, Univ. Bordeaux

Examinatrice

Laurent HILICO

Professeur, Université d'Evry val-
d'Essonne, Laboratoire Kastler-Brossel
(LKB)

Examineur

Direction de la thèse

Hans LIGNIER

Maître de Conférences, Laboratoire
Aimé Cotton, UP-Saclay

Directeur de thèse

Remerciements

Après 3 ans et demi, ma thèse s'achève sur ces mots. Pendant cette période, j'ai eu la chance d'interagir avec énormément de personnes, au laboratoire comme en dehors.

Pour commencer, je tiens à remercier le Laboratoire Aimé-Cotton dans son entièreté, car toutes les personnes avec qui j'ai pu discuter dans ce laboratoire ont toujours été bienveillantes envers les doctorants. Un merci aussi aux deux directeurs qui se sont succédés pendant ma thèse, Djamel et Olivier, qui ont toujours fait leur maximum pour que les thèses se déroulent dans les meilleures conditions possibles, et ce même pendant les périodes de tensions au laboratoire. En remerciant le laboratoire, je pense bien sûr aussi aux services techniques qui sont indispensables à celui-ci.

J'ai eu la chance, pendant ma thèse, de ne pas avoir de gros œuvre technique à réaliser sur mon expérience. Mais même pour la moindre visse, soudure, discussion technique ou poster à imprimer, vous vous êtes toujours arrangés pour m'aider et me dépanner quand j'en avais besoin. Il va sans dire que vous avez tous contribué, au moins un peu, à ce que mes travaux avancent efficacement. Une mention particulière à Jérôme, à qui, surtout pendant la rédaction, j'ai emprunté beaucoup (beaucoup) de matériel pour optimiser mon confort. Enfin, un merci particulier aussi à Christine, fournisseuse officielle de Petits Écoliers, qui nous a sauvé de la faim à plusieurs reprises et sans qui nous serions perdu au moindre formulaire administratif.

Une personne qui a été plus qu'essentielle à ma thèse est sans aucun doute Hans, mon directeur de thèse. En m'acceptant en stage de M2, c'est grâce à toi que j'ai pu changer de discipline. Pour que ce soit possible et qu'on en arrive ici aujourd'hui, tu as montré un investissement énorme et une pédagogie que beaucoup t'envient, j'en suis sûr, car j'avais de nombreuses lacunes à combler. Grâce à toi, je n'ai aucun doute que ces 3 années ont été les plus enrichissantes de mon parcours, que ce soit scientifiquement, mais aussi personnellement. Nous avons pu discuter de tout et n'importer quoi, mais jamais sans apprendre quelque chose de nouveau, et il n'y a rien de plus stimulant pour moi que cela. Alors, merci pour tout et bonne chance pour la suite de l'expérience. Un grand merci aussi à Daniel, car même si nous n'avons pas eu l'occasion de travailler énormément ensemble, tu t'es investi à fond dans la fin de la thèse, alors merci pour ça. Mais aussi un merci pour toutes les discussions autour du projet BaF, tes conseils sont toujours éclairés et bons à prendre pour débloquer un problème. J'en profite aussi pour remercier les autres permanents de l'équipe, Bruno, Patrick, Yan et Steven, ce fût un plaisir de

discuter avec vous tous pendant les réunions d'équipe. Une pensée particulière à Steven, pour nos discussions pendant la rédaction, tu as été un soutien qui m'a énormément aidé.

Je tiens maintenant à remercier tous les doctorants que j'ai pu connaître au laboratoire, avec qui nous avons partagé de nombreux moments entre les soirées, les séminaires, les repas et les FLACs. Il est certain que sans ces moments et cette ambiance géniale, la thèse serait une épreuve bien plus dure. Merci à Ben, Clément, Mélissa et Kelly en particulier. Un grand merci aussi à Ky-Luc et Lucas d'avoir été toujours présents dans les moments les plus durs, sans vous le manuscrit ne serait pas ce qu'il est. J'en profite aussi pour remercier Kev et Ponce, qui m'ont aussi beaucoup soutenu sans le savoir pendant la rédaction. Un grand merci aussi à mes amis, la Jet Set qui se reconnaîtra, Pierre, Estelle, Alex et Allissa, qui ont aussi été d'un soutien sans failles.

Enfin, je terminerai par remercier ma famille et, par dessus tout, mes parents, pour les sacrifices qu'ils ont fait pour moi. Si je suis devenu qui je suis aujourd'hui, c'est parce que je savais votre soutien inconditionnel et qu'il n'y a rien de plus rassurant que cela. Merci pour tout.

Je vous souhaite à toutes et tous le meilleur pour la suite. Et, je n'en doute pas, à bientôt !

Table des matières

Introduction générale	1
1 La molécule de BaF	7
1.1 Mono-fluorure de baryum, BaF	8
1.1.1 Les niveaux électroniques du mono-fluorure de baryum	8
1.2 Description des états moléculaires	9
1.2.1 Cas (a) de Hund	10
1.2.2 Cas (b) de Hund	11
1.2.3 Symétries des états	12
1.3 Propriétés des molécules diatomiques	13
1.3.1 Expression de l'énergie	13
1.3.1.1 Cas classique d'une molécule diatomique	13
1.3.1.2 Énergies des niveaux dans les cas (a) et (b) de Hund	15
1.3.2 Transitions électroniques	16
1.3.2.1 PGOPHER - Simulation de spectres	16
1.3.2.2 Règles de sélection	18
1.3.2.3 Probabilités de transitions vibroniques	20
1.3.2.4 Transitions rotationnelles de la bande $A^2\Pi(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$	21
1.3.2.5 Transitions vibrationnelles	24
2 Le dispositif expérimental	27
2.1 La chambre d'expérience	28
2.2 Le jet supersonique	29
2.2.1 Principe et cas limites	29
2.2.2 L'expérience BaF	30
2.2.2.1 Dispositif expérimental	30
2.2.2.2 Choix de la source de baryum	32
2.2.3 Processus REMPI	34
2.2.3.1 Principe	34
2.2.3.2 Effets d'élargissement	35
2.2.3.3 Caractérisation de l'expérience BaF	36
2.2.4 Effet de l'ablation laser sur la température rotationnelle	39

2.2.4.1	Première estimation de la température rotationnelle	39
2.2.4.2	Effet de la puissance d'ablation	40
3	Les lasers	43
3.1	Introduction	44
3.1.1	Les sources optiques pour le refroidissement ro-vibrationnel	45
3.1.2	Les premières sources	46
3.2	Étude des Tapered Amplifiers	48
3.2.1	Présentation générale des Tapered Amplifiers	48
3.2.1.1	Émission spontanée amplifiée en absence d'injection	50
3.2.1.2	Caractéristiques des spectres sans injection	52
3.2.2	Injection par une source optique indépendante large bande	54
3.2.2.1	Source large bande filtrée par une ligne 4f 54	
3.2.2.2	Injection par une source externe large 56	
3.2.3	Régime d'amplification d'un TA avec rétro-injection de son ASE	59
3.2.3.1	TA 2W	60
3.2.3.2	TA 3 W	62
3.2.4	Observation expérimentale et effet des pics parasites	63
3.2.5	Stabilisation du spectre d'un TA 3 W en rétro-injection 64	
3.2.6	Effets des réflexions dans le milieu à gain	65
3.2.6.1	En rétro-injection 65	
3.2.6.2	Injection indépendante externe 67	
3.2.7	Modélisation simple et comparaison avec l'expérience	67
3.2.7.1	Cadre du modèle 67	
3.2.7.2	Comparaison modélisation-mesures expérimentales	70
3.3	Amélioration des performances	72
4	Refroidissement ro-vibrationnel	73
4.1	Cadre de l'expérience	74
4.1.1	Cadre et objectif	74
4.1.2	Les TA de refroidissement	75
4.1.2.1	Ligne de vibration 75	
4.1.2.2	Ligne de rotation 76	
4.2	Pompage vibrationnel	77
4.2.1	Principe	77

4.2.2	Analyse du pompage vibrationnel	78
4.2.2.1	Effet de l'ablation sur la force du signal	79
4.2.2.2	Mesure et estimation de la vitesse de pompage vibrationnel 79	
4.3	Pompage rotationnel	82
4.3.1	Principe	82
4.3.2	Protocole d'analyse des spectres	84
4.3.2.1	Ajustement avec une distribution de Boltzmann 84	
4.3.2.2	Ajustement par variation des populations individuelles 85	
4.3.3	Résultats avec la diode 7 W	86
4.3.4	Résultats avec les TA	89
4.3.5	Nouvelles transitions de détection	91
4.3.6	Discussion de l'analyse des spectres	96
4.4	Conclusions	98
5	Détermination de la distribution vibrationnelle d'un jet supersonique de BaF	99
5.1	Cadre et principe de la méthode	100
5.2	Modèle	100
5.2.1	Principe du modèle	100
5.2.2	Conditions pour accéder aux P_{vd}	105
5.2.2.1	Les conditions	105
5.2.2.2	Vérification expérimentale des conditions	106
5.2.3	Troncature de la base des niveaux vibrationnels	108
5.3	Méthode expérimentale	108
5.3.1	Cadre de l'expérience	108
5.3.2	Mesure d'une moyenne	111
5.3.3	Détermination expérimentale de la distribution	111
5.3.4	Évaluation des incertitudes des populations	112
5.3.5	Comparaison avec les facteurs de Franck-Condon connus	113
5.4	Conclusion	116
	Conclusion générale et perspectives	117
	Bibliographie	123
	Annexes	129
	Détermination des pertes et effets de saturation	130
	Mesure expérimentale du gain	130

Introduction générale

Contexte général

Les 20 à 30 dernières années ont vu les possibilités expérimentales en physique se développer à un rythme extrêmement rapide, notamment dans le domaine de la matière froide. Dans les années 90, les premiers condensats de Bose-Einstein ont été obtenus avec des gaz de rubidium et sodium. Ces performances ainsi que celles liées au refroidissement optique d'espèces atomiques ont motivé le développement de nombreuses approches pour améliorer le refroidissement de molécules, qui présente des intérêts forts dans divers domaines de la physique et de la chimie [1].

On peut par exemple penser aux applications pour les mesures de précision [2], comme les récentes études sur le moment dipolaire électrique de l'électron [3], ou encore les mesures de variations du ratio de masses électron-proton par J. Kobayashi *et al.* [4]. Dans les limites du modèle standard, on peut aussi citer la violation CP de l'interaction faible. Dans ce contexte, le refroidissement de molécules est avantageux pour mesurer des décalages en fréquence des états internes. Dans ce cas, la résolution est fondamentalement limitée par $\delta\nu = 1 / (2\pi\tau\sqrt{N})$, avec $\delta\nu$ le décalage en fréquence, τ le temps de mesure et N le nombre de particules sondées. Le refroidissement de manière générale permet d'améliorer cette résolution sur plusieurs points. Tout d'abord, une réduction de la distribution de vitesses dans un échantillon conduira à une augmentation du temps de cohérence et/ou du temps d'interaction. Ensuite, un refroidissement des états internes revient à une densification de la population sur des états internes donnés et donc une augmentation du nombre de particules N que l'on peut interroger.

On ne peut pas non plus manquer de mentionner le domaine qui explose depuis quelques années quand on parle de matière froide, qui est celui des technologies quantiques. Un exemple est l'expérience de P. Rabl *et al.* [5] où des molécules polaires froides sont utilisées comme mémoires quantiques à long temps de vie pour obtenir un couplage fort avec une cavité « stripline » grâce aux forts moments dipolaires électriques des transitions rotationnelles.

Enfin, un dernier domaine qu'il est important de mentionner est celui de la chimie froide, ou chimie quantique [6, 7, 8], expériences pour lesquelles on peut désormais contrôler précisément les états des particules initiales pour étudier les dynamiques de réactions lors de collisions par exemple. L'analyse fine de cette dynamique est désormais possible car la vitesse relative des partenaires peut être suffisamment réduite : le nombre d'ondes partielles prenant part aux collisions réactives ou inélastiques est ainsi réduit. Cela permet de préciser les potentiels d'interaction et d'identifier précisément le rôles de résonances quantiques.

Jusqu'ici, bien que le refroidissement optique d'atomes soit très performant, appliquer les mêmes techniques aux molécules semblait impossible à cause de structures internes bien plus complexes dans les molécules que dans les atomes. Un des problèmes principaux du refroidissement optique de molécules est que la vibration est soumise au principe de Franck-Condon (FC) [9]. Cela a pour conséquence la dispersion des molécules sur différents états lors d'une relaxation vibronique depuis un niveau excité. On considère généralement que les transitions optiques fermées, ou quasi-fermées, entre différents niveaux ro-vibroniques sont très rares dans les molécules. Expérimentalement, cela revient à dire que pour simuler

un système de transition fermée, il faudrait autant de lasers de repompage qu'il y a de fuites non négligeables lors des relaxations, puisqu'un grand nombre de cycles de fluorescence est nécessaire pour le refroidissement laser [10].

Plusieurs méthodes ont donc été explorées pour former des molécules froides, dont quelques-unes sont introduites ci-dessous.

Méthodes expérimentales pour la formation de molécules froides

À partir d'atomes froids

L'une des premières méthodes utilisées est celle de la photo-association [11]. Dans celle-ci, on utilise des atomes préalablement refroidis, qu'on irradie avec un laser précisément accordé sur la différence d'énergie entre un état lié (moléculaire) et un état non-lié des atomes concernés. Les molécules formées sont excitées et se relaxent par émission spontanée, ce qui peut se conclure soit par la stabilisation de la molécule diatomique, soit sa dissociation. La première observation de la stabilisation de molécule froide par cette méthode fut faite pour la molécule Cs_2 dans un nuage atomique de césium froid par A. Fioretti *et al.* [12] en 1998 au sein du laboratoire Aimé Cotton. Plus tard, la photo-association de différentes espèces hétéro-nucléaires a aussi été démontrée, comme la formation du rubidium-césium (RbCs) par J.M. Sage *et al.* [13] en 2005, dans l'équipe de David DeMille. Cette expérience a montré la production de RbCs suivi d'une relaxation par émission stimulée vers l'état vibrationnel fondamental. Ces molécules avaient une température de translation d'environ $100 \mu\text{K}$, donc froides dans tous les degrés de liberté. On obtient habituellement en photo-association des molécules qui sont réparties sur plusieurs états internes de vibration et de rotation, avec une énergie interne qui peut être très élevée. Une étape supplémentaire est donc nécessaire si l'on veut densifier nos populations sur un état en particulier.

Un peu plus tard dans les années 2000, les premières magnéto-associations [14] ont été réalisées. Ici, on applique un champ magnétique pour créer une résonance dite « de Feshbach » entre les atomes en collision et un état moléculaire. Cet état moléculaire est nécessairement proche de la limite de dissociation. Ainsi, on forme des molécules dans un unique état vibrationnel et rotationnel, avec des températures de translation inférieures au μK . L'inconvénient est qu'il faut ensuite relaxer la vibration, car bien qu'un état unique soit peuplé, celui-ci est proche de la limite de dissociation et donc à haute énergie. Pour faire cela, on peut utiliser un procédé STIRAP, pour « Stimulated Raman Adiabatic Passage ». Un exemple de magnéto-association est la formation de molécules de RbCs dans l'état rovibrationnel fondamental par P. K. Molony *et al.* [15].

Jets de molécules

La seconde méthode est celle des jets moléculaires, dans laquelle on peut retrouver deux grandes catégories : les jets « cryogéniques », et les jets par détente adiabatique.

La première catégorie est la plus récente et repose sur le refroidissement d'un gaz tampon refroidi dans un cryostat, dont la température finale dépend du gaz tampon utilisé, avec par exemple 4 K pour l'hélium. On envoie ce gaz refroidi dans une cellule avec une densité atomique généralement comprise entre 10^{14} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3} [16], puis on introduit les molécules d'intérêt qui vont se thermaliser avec le gaz tampon. Ce mélange est ensuite emmené par le flux de gaz tampon dans une seconde chambre sous un vide poussé et forme un jet dont les vitesses de translation sont entre $40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les températures rotationnelles et translationnelles sont souvent égales à celle du gaz tampon, tandis que la température vibrationnelle est généralement aux alentours de 100 K [17].

La technique des jets par détente adiabatique, ou encore jets supersoniques, est plus ancienne et est apparue dès les années 1960 [18]. Le principe est simple : on dispose d'un réservoir de gaz dit « porteur » sous pression, généralement quelques bars, que l'on connecte via un injecteur à une chambre sous un vide poussé. On utilise majoritairement des gaz nobles comme porteurs du fait de leur très faible réactivité. L'admission de gaz dans la chambre forme un jet dans lequel la distribution de vitesses des espèces dépend directement de la géométrie de l'injecteur. Si le libre parcours moyen des particules est très inférieur au diamètre du conduit, les particules vont se thermaliser et forment un jet supersonique. Dans le cas contraire on parle de jet effusif, avec une distribution de vitesses bien plus large.

Pour les jets supersoniques, les vitesses de déplacement sont plus rapides qu'avec les jets cryogéniques. Cette vitesse dépend de la température du réservoir initial et de la masse du gaz porteur. Pour une température ambiante et en utilisant du xénon, on obtient une vitesse de translation d'environ $310 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les expériences de jets supersoniques peuvent être pulsées, afin de conserver un vide suffisant dans la chambre d'expérience, mais aussi continus comme la méthode CRESU (Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme) [19, 20]. Les jets supersoniques sont notamment très présents dans le domaine des collisions, comme par exemple dans l'expérience d'A. Bergeat *et al.* [21] où des collisions avec une énergie de collision équivalente à 4 K ont été réalisées à l'aide d'un montage à jets croisés. En ce qui concerne la production de molécules froides en jet supersonique, plusieurs possibilités existent : soit les molécules sont directementensemencées dans le réservoir de gaz porteur initial, soit elles sont formées directement dans la zone de détente dans la chambre à vide, par ablation laser de précurseurs par exemple.

Dans les deux types de jets moléculaires, un paramètre important pour caractériser le jet est la brillance, que l'on peut exprimer en nombre de molécules par état dans un angle solide autour de l'axe de propagation et par unité de temps (ou par pulse dans les expériences non continues). On obtient généralement des brillances de l'ordre de $10^7 - 10^9$ et $10^8 - 10^{11} \text{ état}^{-1}\text{sr}^{-1}\text{pulse}^{-1}$ pour les jets supersoniques et cryogéniques respectivement [16]. Cette différence ne vient pas du nombre de molécules produites qui est assez proche dans les deux méthodes, mais du fait que dans les jets cryogéniques les molécules sont produites sur moins d'états internes (rotation et vibration). On obtient aussi pour les deux types de jets des températures de translation finales de l'ordre de quelques K.

Les deux types de jets peuvent être ralentis et soumis à un « refroidissement profond ». Les techniques de ralentissement sont variées, mais les plus connues, qui sont apparues dans

les années 1990, consistent à utiliser des champs électriques ou magnétiques pour générer des forces dipolaires sur les molécules. Le ralentissement avec champ magnétique est appelé ralentissement Zeeman et le ralentissement avec champ électrique, ralentissement Stark. Ces deux techniques sont surtout adaptées à des molécules de masse inférieure à 100 unités de masse atomique, mais restent applicables à de nombreuses espèces.

Le « refroidissement profond » désigne les techniques capables de réduire la température d'échantillons fortement ralentis, qui est généralement comprise entre 0.01 K et 10 K, à des températures ultra-froides ($< \text{mK}$). Le refroidissement optique des molécules fait partie de ces techniques. Cette approche s'est montrée très efficace en l'appliquant à des espèces qui contiennent au moins une transition vibronique quasi fermée, allant notamment jusqu'au piège magnéto-optique de molécules, comme celui de SrF en 2014 [22]. Mais même dans les meilleurs résultats, le nombre de molécules piégées reste inférieur de plusieurs ordres de grandeur au piégeage d'espèces atomiques. On peut aussi mentionner comme technique le refroidissement par effet Sisyphe optoélectrique de molécules polyatomiques, comme H_2CO refroidi à environ 400 μK en 2016 [23].

Cadre de la thèse

Dans les travaux de thèse présentés ici, les expériences ont été conduites sur un jet supersonique de molécules de monofluorure de baryum (BaF). Cette molécule fait partie des nombreux candidats au refroidissement optique des molécules qui ont été proposés avec une caractéristique en commun : la présence d'une transition quasi-fermée avec un facteur de Franck-Condon proche de 1, comme BaF, SrF, CaF, CaH, YO... Grâce à cette transition, comme nous l'avons vu précédemment, nous aurons « peu » de fuites lors d'un cyclage de fluorescence et donc peu de sources optiques nécessaires pour repomper les molécules dans la transition quasi-fermée. En ce qui concerne l'intérêt scientifique de refroidir BaF, on peut citer la thèse de D. Rahmlow [24], dans laquelle un jet supersonique de BaF a été mis en place dans le but de faire des mesures de violation de parité. Ces travaux n'ont pas abouti, et ont conclu que le flux moléculaire était insuffisant et le pompage optique pas assez performant pour les expériences de violation de parité.

L'objectif principal de cette thèse fut d'optimiser la brillance du jet supersonique de BaF par refroidissement optique des molécules, afin d'obtenir dans le futur un piège de molécules de BaF avec une brillance satisfaisante. Les molécules de BaF y sont produites par réaction dans la zone de détente adiabatique entre des molécules d'hexafluorure de soufre (SF_6)ensemencées dans le gaz porteur et des atomes de baryum ablatés par laser d'un barreau métallique. Cela a pour conséquence une thermalisation peu efficace et une température rotationnelle jusqu'à 50 K, tandis que la température vibrationnelle peut atteindre plusieurs milliers de kelvins.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous présenterons la molécule de BaF et ses caractéristiques qui en font une candidate de choix pour le refroidissement optique de molécule, puis nous présenterons l'expérience de jet supersonique utilisée dans ces travaux de thèse. Le développement d'un nouveau type de source optique pour le refroidissement

sera ensuite discuté, avant de montrer les performances du refroidissement optique des molécules de BaF obtenues dans le jet supersonique. Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré à la présentation d'une nouvelle méthode d'évaluation de température vibrationnelle dans un jet supersonique à l'aide des sources optiques développées.

Chapitre 1

La molécule de BaF

1.1 Mono-fluorure de baryum, BaF

Dès 2011, le groupe Matière Froide Corréée (MFC) au Laboratoire Aimé Cotton (LAC) s'est intéressé à différentes molécules halogénées qui ont de grands facteurs de Franck-Condon pour une application de refroidissement optique. La molécule de BaF a été choisie pour diverses raisons. En effet, BaF présente des facteurs de Franck-Condon proches de 1 pour des transitions électroniques avec $\Delta v = 0$, ce qui est propice au refroidissement optique [25]. Enfin, par le passé, des expériences impliquant la photoassociation de césium (Cs) en Cs_2 notamment ont fait que des sources optiques proches de 850 nm étaient déjà disponibles, longueurs d'ondes auxquelles on trouve aussi les transitions $\text{A}^2\Pi \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+$ dans BaF, transitions utiles aux refroidissements vibrationnel et rotationnel.

1.1.1 Les niveaux électroniques du mono-fluorure de baryum

Les niveaux électroniques de BaF résultent d'un ion Ba^+ , dans une configuration électronique $6s^1$, et d'un ion F^- dans une configuration en couche fermée à courte distance [24][26]. Les premiers états sont principalement dérivés de la structure des états de l'ion Ba^+ , le premier étant dérivé du niveau $6s$. L'état fondamental de BaF aura donc un moment angulaire $L = 0$, un spin $S = 1/2$, et est noté $\text{X}^2\Sigma^+$. Dans leur travail de 1986, Ernst *et al.* [26] ont montré que cet état pouvait être mieux décrit par un mélange des niveaux $6s$, $6p$ et $5d$ de l'ion Ba^+ tel que :

$$|\Psi(\text{X}^2\Sigma^+)\rangle = 0.873 |\Psi_{6s}\rangle - 0.463 |\Psi_{6p}\rangle - 0.155 |\Psi_{5d}\rangle \quad (1.1)$$

À partir du premier état excité de la couche $5d$ (donc $L = 2$), on retrouve les premiers niveaux excités moléculaires qui, avec les projections de $L = 2$ sur l'axe inter-nucléaire, fournissent les états $\text{B}^2\Sigma_{1/2}^+$ pour $\Lambda = 0$, $\text{A}^2\Pi$ pour $|\Lambda| = 1$ et $\text{A}'^2\Delta$ pour $|\Lambda| = 2$. Il ne faut pas oublier que les états avec $|\Lambda| > 0$ seront dédoublés par le couplage spin orbite, et on aura donc en réalité deux états, tels que $\text{A}^2\Pi_{1/2}$ et $\text{A}^2\Pi_{3/2}$.

Ensuite, du niveau $6p$ on peut dériver les niveaux pour $\Lambda = 0$ et $|\Lambda| = 1$ qui seront respectivement notés $\text{D}^2\Sigma_{1/2}^+$, et $\text{C}^2\Pi_{1/2}$ ainsi que $\text{C}^2\Pi_{3/2}$. Dans les travaux présentés ici, tous les états électroniques n'ont pas été utilisés. Seules les transitions entre l'état $\text{X}^2\Sigma^+$ et les états $\text{A}^2\Pi$ et $\text{C}^2\Pi$ ont été utilisées, à la fois pour le refroidissement et pour la détection des molécules de BaF.

Une étude des états concernés ici a notamment été effectuée par Effantin *et al.* [25] dans leurs travaux de 1990. Ensuite, une étude par Steimle *et al.* [27] fut faite pour les transitions entre l'état $\text{X}^2\Sigma^+(v'' = 0)$ et les états $\text{A}^2\Pi(v' = 0)$ avec une plus grande précision. Entre ces différentes études, des différences entre les valeurs des constantes décrivant les états peuvent être trouvées, et cela est principalement dû au fait que les données initiales de l'état fondamental prises en compte ne proviennent pas forcément des mêmes références. Il est donc important de faire attention à ne pas mélanger ces valeurs pour obtenir les bonnes transitions dans les analyses de spectres.

Moment angulaire	Symbole de l'opérateur	Nombre quantique		
		Total	<i>Z-axis</i>	<i>z-axis</i>
Moment orbital électronique	\mathbf{L}	L	M_L	Λ
Spin électronique	\mathbf{S}	S	M_S	Σ
Moment orbital électronique et spin	$\mathbf{L+S}$			$\Omega = \Lambda + \Sigma$
Moment angulaire total de rotation	\mathbf{R}	R		
Moment angulaire de rotation $R+L$	\mathbf{N}	N		K
Moment angulaire total $N+S$	\mathbf{J}	J	M_J	K

TABLE 1.1 – Tableau de définition et notation usuelle des moments angulaires et nombres quantiques correspondants, adapté de [29]. La colonne « *Z-axis* » décrit les composantes dans le référentiel du laboratoire et la colonne « *z-axis* » décrit les composantes selon l'axe de quantification.

1.2 Description des états moléculaires

Pour décrire l'état d'une molécule diatomique, il faut prendre en compte les rotations et vibrations des noyaux de la molécule, qui se produisent simultanément avec les déplacements des électrons. Différents moments cinétiques sont donc présents. Les électrons ont un moment de spin et un moment orbital, les noyaux ont un moment de spin, et la molécule a un moment de rotation. La somme de tous ces moments est une constante du mouvement, mais des couplages entre les différents moments peuvent se produire. En effet, on ne peut pas considérer que les différents moments de la molécule sont indépendants car lorsqu'une charge est en rotation, cela va entraîner l'apparition d'un champ magnétique qui va influencer sur les autres moments de la molécule. Il faut donc prendre ces couplages en compte pour décrire le système correctement.

Hund a réalisé une description des états moléculaires en fonction de l'ordre d'importance des différents couplages, que l'on appelle les « cas de Hund » [28]. Ces différents cas dépendent de la comparaison entre l'énergie électronique, spin-orbite et rotationnelle.

La théorie de Hund considère le couplage entre la rotation de la molécule et les déplacements électroniques pour définir les nombres quantiques qui décriront correctement le système. Les cas de Hund font apparaître des nombres quantiques qui dépendent des moments cinétiques et leurs composés. Les notations usuelles de ces nombres quantiques sont regroupées en Table 1.1.

1.2.1 Cas (a) de Hund

Le cas (a) de Hund décrit les états où l'on a l'énergie électronique (E_{el}) grande devant l'énergie spin-orbite (E_{so}), elle même grande devant l'énergie rotationnelle (E_{rot}). En d'autres termes, comme montré en Figure 1.1, \mathbf{L} est fortement couplé à l'axe inter-nucléaire et ce couplage domine, puis \mathbf{S} et \mathbf{L} sont moyennement couplés à travers l'interaction spin-orbite. Les projections de \mathbf{S} et \mathbf{L} sur l'axe inter-nucléaire forment une résultante notée $\mathbf{\Omega}$, sur l'axe autour duquel vont précesser \mathbf{S} et \mathbf{L} . Enfin, ce nouveau $\mathbf{\Omega}$ se couple avec \mathbf{R} .

La projection Ω est obtenue par l'addition de A et Σ qui sont les composantes des moments \mathbf{L} et \mathbf{S} le long de l'axe inter-nucléaire, ce qui revient à :

$$\Omega = A + \Sigma \quad (1.2)$$

En conséquence, Ω aura une amplitude de $[A - \Sigma; A + \Sigma]$.

L'opérateur décrivant l'énergie rotationnelle dans le cas (a) de Hund s'écrit alors :

$$H_{rot} = B_v R^2 = B_v [J - L - S]^2 \quad (1.3)$$

où B_v est la constante rotationnelle, qui varie selon le niveau vibronique v considéré.

Pour décrire précisément les états de la molécule, une nomenclature des états est établie et a une forme générale $^{2S+1}|A|_{\Omega}$, où on note $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ pour $|A| = 0, 1, 2, \dots$. Les fonctions d'ondes des cas (a) de Hund pourront donc s'écrire $|\eta, A; S, \Sigma; J, \Omega, M_J\rangle$, où η représente les nombres quantiques non explicités ici (électronique, vibrationnel), et M_J la composante de \mathbf{J} dans une direction fixe dans le repère du laboratoire. De plus, pour $|A| > 0$, on aura une dégénérescence des états. Pour un état $^2\Pi$ par exemple, donc $|A| = 1$, on aura une dégénérescence en $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$.

Le cas (a) de Hund est pertinent dans les systèmes où l'on a AA grand devant $B_v J$, avec A la constante de couplage spin-orbite. Les niveaux rotationnels dans ce cas de Hund ont des énergies relatives en $B_v J(J+1)$, avec le plus bas niveau tel que $J = \Omega$. Ce cas de Hund décrit notamment très bien les états excités $A^2\Pi$ et $C^2\Pi$ de BaF qui sont utilisés dans nos travaux.

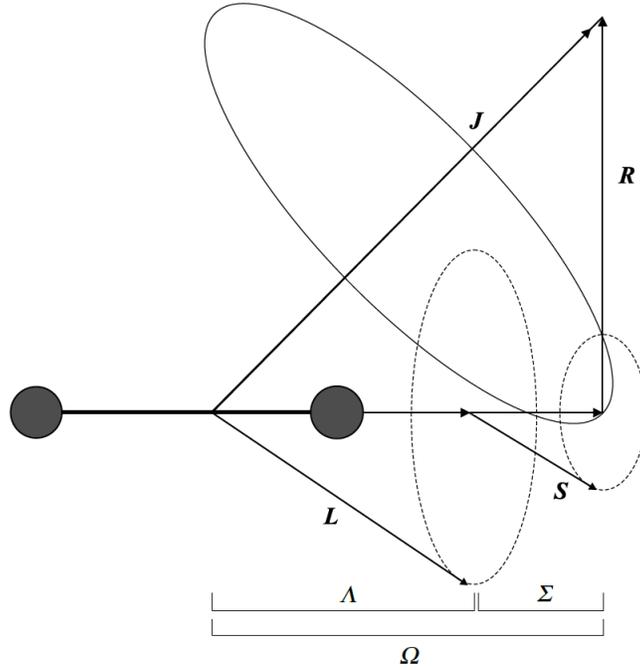


FIGURE 1.1 – Représentation schématique des couplages dans le cas (a) de Hund, adapté de [30].

1.2.2 Cas (b) de Hund

Le cas (b) de Hund va décrire les systèmes où $\Lambda = 0$ et $S \neq 0$. Ce cas sera utilisé pour décrire l'état $X^2\Sigma^+$ dans la molécule de BaF. Dans ce cas, on a $E_{el} \gg E_{rot} \gg E_{so}$. \mathbf{S} est alors découplé de l'axe inter-nucléaire, et $\mathbf{\Omega}$ n'est pas défini dans cette description. \mathbf{L} précesse rapidement autour de l'axe inter-nucléaire, et se couple à \mathbf{R} pour former \mathbf{N} comme illustré en Figure 1.2. Puis \mathbf{N} se couple à \mathbf{S} pour former le \mathbf{J} final. L'opérateur qui décrit l'énergie rotationnelle s'écrit :

$$H_{rot} = B_v R^2 = B_v [N - L]^2 \quad (1.4)$$

Les niveaux rotationnels dans le cas (b) ont des énergies relatives en $B_v N(N+1)$, avec le plus bas niveau tel que $N = |\Lambda|$. Si on a $S = 1/2$, chaque niveau avec $N \geq 1$ sera dédoublé par l'interaction spin-rotation.

On pourra dans ces cas exprimer les fonctions d'ondes comme $|\eta, \Lambda; N, S, J, M_J\rangle$.

Le cas (b) de Hund peut aussi être valable pour les systèmes où $\Lambda \neq 0$, à condition que la molécule concernée soit assez légère pour que le couplage du spin à l'axe inter-nucléaire reste suffisamment faible pour que le cas (a) ne s'applique pas.

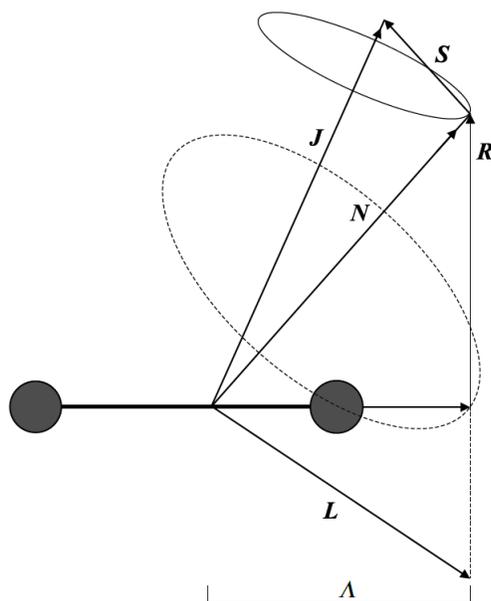


FIGURE 1.2 – Représentation schématique des couplages dans le cas (b) de Hund, adapté de [30].

1.2.3 Symétries des états

A la nomenclature introduite pour les états en partie 1.2.1, il faut ajouter la parité des états. Il est nécessaire d'utiliser les propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique pour décrire clairement les états moléculaires ainsi que les règles de sélection des transitions entre deux états. Dans le cas de la fonction d'onde d'un état non dégénéré, donc Σ , la réflexion par un plan de symétrie qui passe par l'axe inter-nucléaire de la molécule peut soit changer le signe de la fonction, soit le laisser inchangé. Le plan passant par l'axe inter-nucléaire, cette parité est indépendante de la rotation. Dans le premier cas où la fonction d'onde change de signe, on notera cet état Σ^- , et dans le cas contraire Σ^+ . La parité des états électroniques est à distinguer de la parité des états rotationnels, qui elle n'est pas indépendante de la rotation.

Enfin, en règle générale, l'état électronique fondamental sera toujours noté X, suivi de la nomenclature explicitée précédemment. Pour ce qui est des états électroniques excités, on suivra généralement l'ordre alphabétique en commençant par A et en suivant les états dans l'ordre croissant de leurs énergies, avec certaines exceptions pour des raisons historiques. Les états de même multiplicité que l'état fondamental sont décrits par une lettre majuscule, et les états de multiplicité différente sont notés en minuscule.

1.3 Propriétés des molécules diatomiques

1.3.1 Expression de l'énergie

1.3.1.1 Cas classique d'une molécule diatomique

La description la plus simple de l'énergie d'une molécule diatomique est celle qui prend en compte la fonction d'onde électronique dans un premier temps, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, pour considérer les parties vibrationnelle et rotationnelle de manière indépendante. Le développement pour un cas classique est comme suit :

$$T = T_e + G(v) + F(N) \quad (1.5)$$

où T_e est le terme électronique, $G(v)$ le terme vibrationnel et $F(N)$ le terme rotationnel. Dans ce formalisme, T_e est indépendant des mouvements nucléaires, qui sont caractérisés par les termes vibrationnel et rotationnel, et représente l'espacement entre les niveaux électroniques.

L'énergie vibrationnelle peut être exprimée comme :

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (1.6)$$

où ω_e , $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ sont les fréquences vibrationnelles extraites de l'approximation de l'oscillateur harmonique, la première anharmonicité et l'anharmonicité de second ordre respectivement.

Le terme rotationnel peut s'écrire :

$$F(N) = B_v N(N + 1) - D_v N^2(N + 1)^2 + \dots \quad (1.7)$$

où B_v et D_v sont les constantes rotationnelles qui résultent du moment d'inertie des noyaux et de la force centrifuge dans la molécule, propres à chaque niveau vibrationnel et définis tels que :

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (1.8)$$

et :

$$D_v = D_e - \beta_e (v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (1.9)$$

avec α_e et β_e les constantes de couplage ro-vibrationnel et les paramètres B_e et D_e qui décrivent ici le cas sans vibration pour une distance inter-nucléaire à l'équilibre $R = R_e$, et peuvent être évalués grâce aux expressions :

$$B_e \approx \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} \quad (1.10)$$

avec μ la masse réduite de la molécule, et :

$$D_e \approx \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}. \quad (1.11)$$

Après ces différentes considérations, on peut par exemple réécrire l'équation 1.5 dans le cas (b) de Hund :

$$\begin{aligned}
T = & T_e \\
& + \left(\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right) \\
& + \left(B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 + \dots \right)
\end{aligned} \tag{1.12}$$

Pour décrire correctement les niveaux de la molécule, il est donc nécessaire de déterminer les différentes constantes électroniques, vibrationnelles et rotationnelles soit expérimentalement, soit par des simulations. Mais rappelons que dans la molécule de BaF, les différents états qui nous importent sont décrits par des cas de Hund différents, dans lesquels certains nombres quantiques seulement sont valables. En effet, les interactions entre les différents moments de la molécule dans chaque cas de Hund étant différentes, il en découle que l'expression de l'énergie ne peut pas être la même pour ces différents cas.

On peut trouver diverses sources, qu'elles soient théoriques ou expérimentales, dans lesquelles les paramètres de BaF ont été calculés ou mesurés. Un certain nombre sont regroupés dans [31] et montrent des différences entre toutes les méthodes théoriques et mesures effectuées.

Pour les transitions vibrationnelles, nous utiliserons les paramètres spectroscopiques extraits par Effantin *et al.* [25], pour lesquels la description du niveau fondamental de BaF utilisée a été celle faite par Herzberg [9]. Les constantes spectroscopiques déterminées sont regroupées dans la Table 2 de [25] et celles qui concernent les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $C^2\Pi$ sont reprises dans la Table 1.2.

Paramètres	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$C^2\Pi$
T_e	0	11727.925	20091.471
A_e	-	632.409	195.098
α_A	-	-0.5068	4.4365
ω_e	469.4161	437.899	459.180
$\omega_e x_e$	1.83727	1.854	1.6584
B_e	0.21652967	0.212416	0.214560
$10^3 \alpha_e$	1.163575	1.2563	1.097
$10^6 D_e$	0.184294	0.20032	0.18748
p	-	-0.257039	-0.013605
$10^3 q_e$	-	0.0840	-0.0392
γ	0.0027013	-	-

TABLE 1.2 – Constantes spectroscopiques extraites de [25] pour X et C et [27] pour A, en cm^{-1} .

Pour les transitions rotationnelles utilisées dans nos travaux, c'est-à-dire la bande $A^2\Pi(v' = 0, J'') \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0, J'')$ (notée $A^2\Pi(0,0) \leftarrow X^2\Sigma^+$ par la suite) entre l'état

fondamental et l'état $A^2\Pi_{1/2}$, nous utilisons les mesures de Steimle *et al.* [27]. Dans les travaux de 2011, Steimle *et al.* ont déterminé les constantes pour décrire les transitions $A^2\Pi(0,0) \leftarrow X^2\Sigma^+$ en se basant sur les travaux de Topping *et al.* [32, 33] pour la description de l'état fondamental. Ces valeurs sont regroupées dans la Table 1.3. Seules les valeurs pour les deux isotopes majoritaires du baryum, Ba^{137} (11.2%) et Ba^{138} (71.7%), sont indiquées. Les transitions $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ sont à environ 11630 cm^{-1} et les $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ à 11800 cm^{-1} (859 et 847 nm respectivement).

État	Paramètres (cm^{-1})	Ba^{137}	Ba^{138}
$X^2\Sigma^+(v'' = 0)$	B_e	0.21594802	0.21613878
	$10^7 D$	1.85	1.85
	γ	0.00269930	0.002702703
	$b_F(\text{Ba})^b$	NA	0.077587
	$c(\text{Ba})$	NA	0.00250173 ^a
	$e q_0 Q(\text{Ba})^b$	NA	-0.00390270
	$b_F(\text{F})$	0.002209862	0.002209873
	$c(\text{F})$	0.000274323	0.000274323
$A^2\Pi(v' = 0)$	A	632.28175	632.2802
	$10^5 A_D^b$	3.1	3.1
	B_e	0.2117414	0.211937 ^a
	$10^7 D$	2.00	2.00
	$(p + 2q)$	-0.25755	-0.2581
	$d(\text{Ba})$	NA	0.0076
	T_{00}	11946.3168	11946.3152 ^a

TABLE 1.3 – Paramètres spectroscopiques pour les transitions $X^2\Sigma^+ - A^2\Pi(0,0)$ de la molécule BaF sans interaction avec un champ externe, adapté de [27].

^aDes erreurs de typographie présentes dans [27] sont corrigées dans ce tableau.

^bCf. [27]

1.3.1.2 Énergies des niveaux dans les cas (a) et (b) de Hund

Pour les cas (a) de Hund qui décrivent bien les états tels que $|\Lambda| > 0$, et donc pour les états $A^2\Pi$ et $C^2\Pi$ ici, Herzberg [9] donne les formules approximées pour calculer l'énergie de ces états :

$$\begin{aligned}
 T(v, J, P) = & T_e + \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + (A - \alpha_A v)\Lambda\Sigma \\
 & + \left(B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) \right) J(J + 1) - P(-1)^{J-\frac{1}{2}} \frac{p + 2q}{2} (J + \frac{1}{2})
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

où A est la constante de couplage spin-orbite et α_A la correction pour les hauts niveaux vibrationnels, α_e la correction sur B_e pour les hautes valeurs de v , P est la parité de l'état, et enfin p et q sont les paramètres de dédoublement Λ .

Dans le cas (b) de Hund, et donc pour l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ de BaF, le nombre quantique N devient valable et l'expression de l'énergie devient :

$$T(v, J, N) = T_e + \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \left(B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) \right) N(N + 1) + \frac{\gamma}{2} \text{sign}(J - N)N \quad (1.14)$$

où γ est le paramètre d'interaction entre le spin S et le moment de rotation N (constante de spin-rotation).

1.3.2 Transitions électroniques

1.3.2.1 PGOPHER - Simulation de spectres

Pour simuler les spectres et nous aider dans les analyses, le programme PGOPHER a été largement utilisé dans les travaux de cette thèse. PGOPHER est un programme qui a été développé par C. Wester *et al.* [34] du Bristol Laser Group et permet de simuler et ajuster les spectres rotationnels, vibrationnels et électroniques. Pour ce faire, il doit être alimenté par les constantes moléculaires (B_e, α_e, \dots) de la littérature.

Ce programme a notamment été utilisé pour obtenir la position des transitions dans la molécule de BaF, mais aussi les forces d'oscillateur des transitions. Ces dernières ne sont pas déterminées de manière triviale, car il ne faut pas oublier que dans notre cas, les transitions utilisées sont essentiellement des transitions entre états électroniques décrits par des cas de Hund différents l'un de l'autre. La simulation des spectres et les différents calculs concernant les transitions ne sont donc pas aussi simples qu'une application directe des facteurs de Franck-Condon (FC) et Hönl-London (HL). Ces facteurs représentent la probabilité de transition entre niveaux vibrationnels pour les FC, et entre niveaux ro-vibrationnels pour les HL. Ce programme permet aussi de simuler des spectres pour des températures variables et est donc parfaitement adapté pour les expériences de refroidissement ro-vibrationnel qui seront présentées plus loin.

Un exemple de spectre obtenu par PGOPHER est montré en Figure 1.3 avec un élargissement des raies pour par exemple prendre en compte la résolution d'un laser utilisé dans la spectroscopie. En Figure 1.4 est montré un spectre simulé par PGOPHER dans les mêmes conditions que la Figure 1.3, mais avec des raies non élargies : dans ce cas, on voit bien que les raies des différentes branches se recouvrent, ainsi que la présence de branches « satellites » qui seront présentées plus loin.

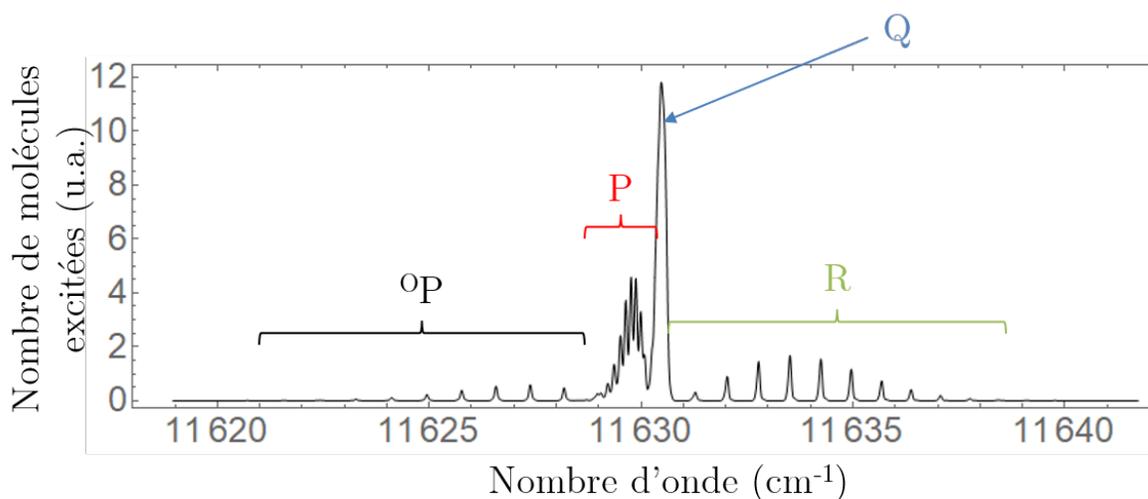


FIGURE 1.3 – Simulation de la bande $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$, pour une température rotationnelle de 10 K avec une largeur de raie de 0.1 cm^{-1} . On distingue 4 branches distinctes : la branche R avec $\Delta J = (J' - J'') = +1$, la branche Q avec $\Delta J = 0$, la branche P avec $\Delta J = -1$, et enfin le cas particulier de la branche 0P . Cette branche émerge du fait que l'état fondamental et l'état excité sont décrits par des cas de Hund différents, ce qui rend possible les transitions de la branche 0P avec $\Delta J = -1$ et $\Delta N = -2$.

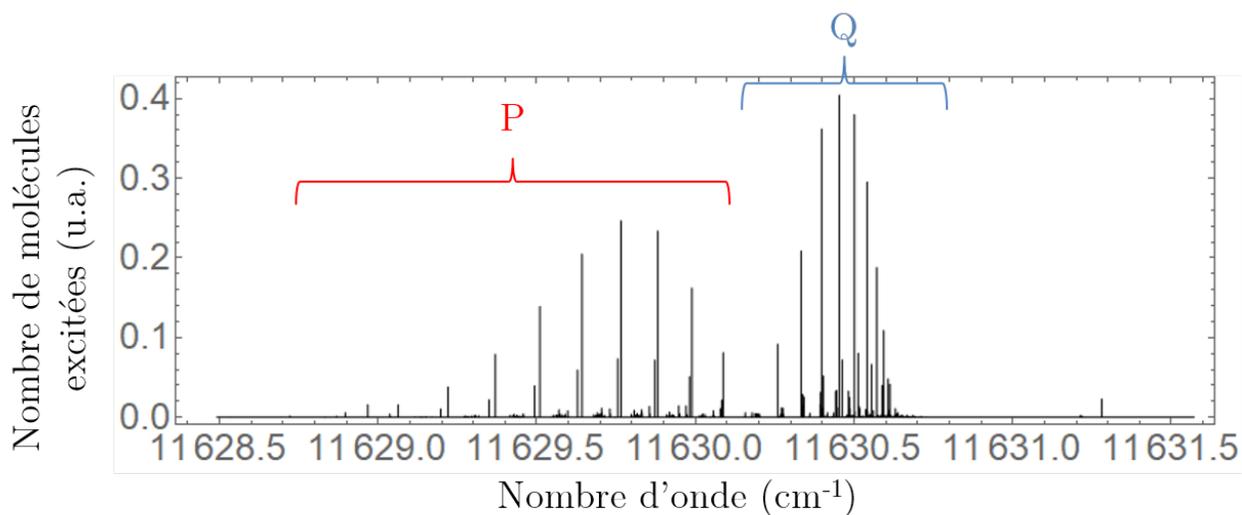


FIGURE 1.4 – Simulation de la bande $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$, pour une température rotationnelle de 10 K avec le logiciel PGOPHER. Ici on distingue clairement le recouvrement des différentes branches de transitions.

1.3.2.2 Règles de sélection

Pour des transitions dipolaires électriques entre deux états dans le cas (a) de Hund, les règles de sélection sont les suivantes :

- seules les transitions entre états ro-vibroniques (c'est à dire des états où l'état électronique, vibrationnel et rotationnel est défini) de parités opposées sont autorisées ($\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ uniquement),

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$,

- $\Delta S = 0$ et $\Delta\Sigma = 0$,

- $\Delta\Omega = 0, \pm 1$,

- $\Delta J = 0, \pm 1$ avec l'exception du cas $J = 0 \rightarrow J = 0$ qui est interdite.

En ce qui concerne le cas (b) de Hund, les règles sont presque les mêmes que dans le cas (a). La différence ici concerne la règle sur le nombre quantique Ω qui ne s'applique pas car Ω n'est pas un nombre quantique valable dans cette description, et une nouvelle règle s'ajoute :

- $\Delta N = 0, \pm 1$.

Un cas de figure plus complexe apparaît lorsqu'on veut effectuer des transitions électroniques entre deux états qui ne sont pas décrits par le même cas de Hund.

Heureusement, il est toujours possible d'exprimer les fonctions de bases d'un cas de Hund en fonction de celles d'un autre cas. Par exemple, un cas (b) peut être réexprimé dans la base du cas (a) tel que présenté par A. Carrington et J.M. Brown [30] :

$$|\eta, \Lambda; N, S, J\rangle = \sum_{\Sigma=-S}^{+S} (-1)^{J-S+\Lambda} (2N+1)^{1/2} \begin{pmatrix} J & S & N \\ \Omega & -\Sigma & -\Lambda \end{pmatrix} |\eta, \Lambda; S, \Sigma; J, \Omega\rangle \quad (1.15)$$

On peut aussi illustrer cette décomposition du point de vue des énergies des états, comme cela est présenté en Figure 1.5. lorsqu'on regardera des transitions entre deux états qui ne sont pas décrits par le même cas de Hund, il sera donc nécessaire de prendre en compte cette décomposition pour regarder si elles sont autorisées ou non.

Dans le cas de la molécule de BaF, les transitions qui nous intéressent font partie de ces cas particuliers. En effet, l'état fondamental de la molécule est un état $X^2\Sigma^+$, donc avec $\Lambda = 0$. Il sera mieux décrit par le cas (b) de Hund. En revanche, les états excités utilisés pour la détection dans l'expérience et dans les processus de refroidissement sont les états $C^2\Pi$ et $A^2\Pi$ respectivement. Ces deux états ont $|\Lambda| = 1$ et sont mieux décrits par le cas (a) de Hund. Cette situation particulière aura des conséquences sur la structure du spectre et les règles de sélection des transitions qui seront discutées par la suite.

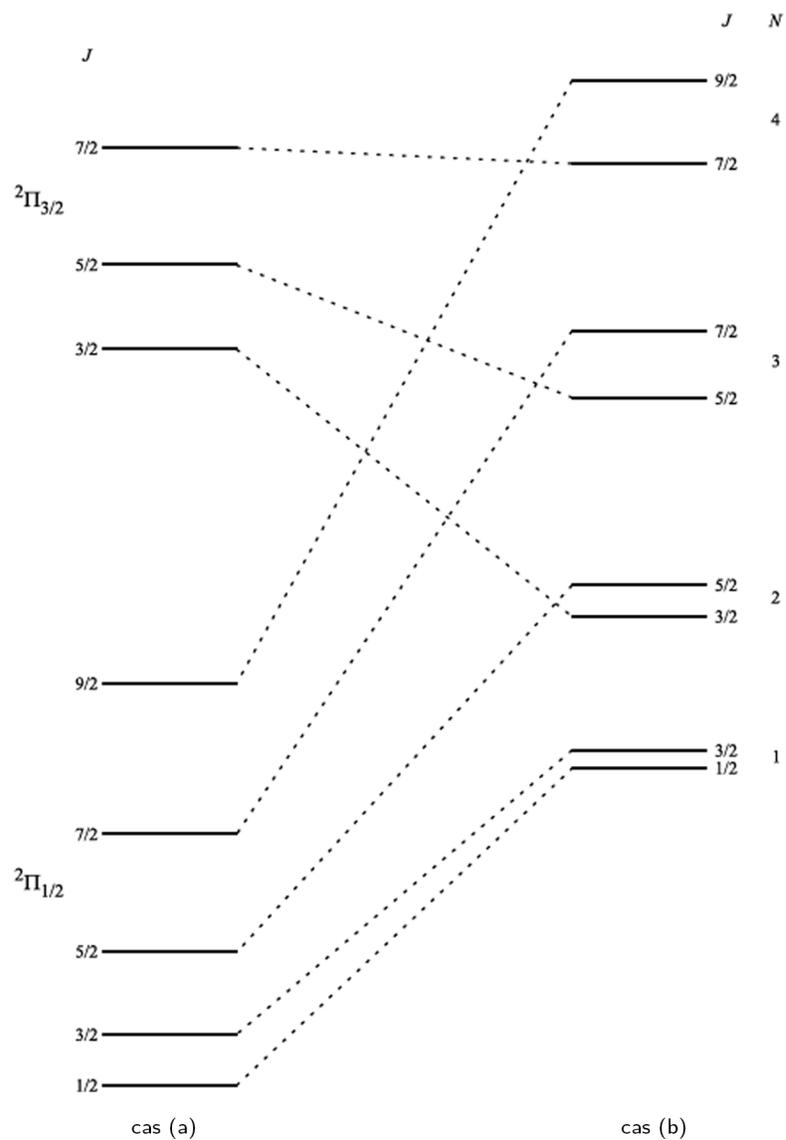


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de la correspondance des niveaux moléculaires entre les cas (a) et (b) de Hund, adaptée de [30].

1.3.2.3 Probabilités de transitions vibroniques

Les probabilités des transitions électroniques sont régies par le principe de « Franck-Condon », qui est basé sur le fait que l'intensité d'une transition est directement proportionnelle au carré de l'intégrale du moment de transition, défini comme [35] :

$$M_{ev} = \int \psi_{e'v'}^* \mu \psi_{e''v''} d\tau \quad (1.16)$$

où $\psi_{e'v'}$ et $\psi_{e''v''}$ décrivent l'état final et initial respectivement et μ est le moment dipolaire de transition. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut séparer les déplacements électroniques et nucléaires, tels que $\psi_{ev} = \psi_e \psi_v$. Ainsi, les fonctions d'ondes électroniques étant dépendantes de la distance inter-nucléaire, notée r , le moment dipolaire de transition M_{ev} devient :

$$M_{ev} = \int \psi_{v'}^* \left(\int \psi_{e'}^*(\mathbf{r}_i; r) \mu \psi_{e''}(\mathbf{r}_i; r) d\tau_{el} \right) \psi_{v''} dr \quad (1.17)$$

où \mathbf{r}_i représente les coordonnées électroniques.

Le moment dipolaire électronique de transition, noté $M_e(r)$, qui correspond au terme central de l'équation 1.17, est donc défini comme :

$$\begin{aligned} M_e(r) &= \int \psi_{e'}^*(\mathbf{r}_i; r) \mu \psi_{e''}(\mathbf{r}_i; r) d\tau_{el} \\ &= \langle \psi'_{el} | \mu | \psi''_{el} \rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

Ce moment dipolaire $M_e(r)$ peut être développé en une série de Taylor en un point r choisi, noté \bar{r} , tel quel :

$$M_e(r) = M_e(\bar{r}) + \frac{\partial M_e(r)}{\partial r} \Big|_{\bar{r}} (r - \bar{r}) + \frac{\partial^2 M_e(r)}{\partial r^2} \Big|_{\bar{r}} (r - \bar{r})^2 \dots \quad (1.19)$$

Dans le cas où l'on choisit r comme la distance d'équilibre r_{eq} , le premier terme de la série sera dominant. Alors, si l'on retient uniquement le premier terme de cette série, et qu'on substitue dans l'équation 1.17, on peut exprimer le moment dipolaire de transition :

$$M_{ev} = M_e(r_{eq}) \langle v' | v'' \rangle \quad (1.20)$$

Le moment dipolaire de transition est alors exprimé comme le produit d'une partie électronique :

$$M_e = M_e(r_{eq}) = \int \psi_{e'}^*(\mathbf{r}_i; r_{eq}) \mu \psi_{e''}(\mathbf{r}_i; r_{eq}) d\tau_{el} \quad (1.21)$$

avec une partie vibrationnelle :

$$\langle v' | v'' \rangle = \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dr \quad (1.22)$$

Dans tout ce développement, on a ignoré la partie rotationnelle car celle-ci ne modifie pas la dérivation. Le terme appelé « Facteur de Franck-Condon » est le carré de la norme de la partie vibrationnelle du moment dipolaire de transition, et correspond au recouvrement des fonctions vibrationnelles entre les deux états électroniques mis en jeu dans la transition. Ces facteurs sont notés $q_{v'v''}$ tels que :

$$q_{v'v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2 \quad (1.23)$$

Les facteurs de Franck-Condon sont donc les paramètres qui vont régir vers quels niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental une population du niveau électronique excité, dans le niveau vibrationnel v' , va se relaxer. Les états vibrationnels constituant une base complète, en prenant garde d'inclure les niveaux du continuum dans la somme, les facteurs de Franck-Condon obéissent à la relation de fermeture :

$$\sum_{v''} q_{v',v''} = 1 \quad (1.24)$$

1.3.2.4 Transitions rotationnelles de la bande $A^2\Pi(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$

Intéressons-nous maintenant à la nature des transitions possibles dans ce système. Comme expliqué auparavant, le niveau fondamental $X^2\Sigma^+$ est le mieux décrit par le cas (b) de Hund, et les états excités $A^2\Pi$ et $C^2\Pi$ par le cas (a) de Hund. Rahnlow fait une très bonne description de la bande (0,0) dans ses travaux, dont une illustration est reprise de [9] en Figure 1.6. De manière générale, trois types de transitions rotationnelles sont repérables. Le premier type correspond aux transitions telles que $\Delta J = J' - J'' = -1$, ces transitions sont, selon la notation usuelle, appelées des transitions P. Le deuxième type décrit les transitions avec $\Delta J = 0$, qu'on appellera transitions Q. Enfin, les transitions avec $\Delta J = +1$ seront appelées transitions R.

À chaque transition, on peut associer une amplitude, valeur dont le carré correspond à l'intensité de la transition. On appellera « rapport de branchement » le rapport des intensités de transition, et ces rapports peuvent s'écrire :

$$\xi = q_{v',v''} \frac{H_{J',J''}}{\sum_{J''} H_{J',J''}} \quad (1.25)$$

où $q_{v',v''}$ est le facteur de Franck-Condon décrivant la transition entre un état électronique fondamental dans le niveau vibrationnel v'' , et un état électronique excité dans le niveau v' . $H_{J',J''}$ est le facteur de Hönl-London pour la transition rotationnelle entre les niveaux J'' et J' .

Les transitions étant effectuées entre des états électroniques décrits par des cas de Hund différents, il existe des branches dites « satellites » qui viennent se mélanger aux branches P, Q et R. Pour décrire ces transitions satellites, on recourt à la notation ${}^{\Delta N} \Delta J_{F''_i F'_j}$ [27, 9]. Le terme ΔN peut paraître étrange puisque dans le cas (a), N n'est pas décrit. Mais pour décrire les transitions, on définit tout de même $\Delta N = J' - 1/2 - N''$ pour les transitions vers $A^2\Pi_{1/2}$, et $\Delta N = J' + 1/2 - N''$ pour les transitions vers $A^2\Pi_{3/2}$. Cela est

permis car, pour des hautes valeurs de J' , l'état Π redevient nécessairement un cas (b) de Hund et N redevient alors un bon nombre quantique. Les termes F_i'' , avec $i = 1$ ou 2 désignent les deux séries d'énergie rotationnelle qui correspondent respectivement aux composantes de spin $J = N - S$ et $J = N + S$, avec $S = \frac{1}{2}$ ici. Les F_j' , avec $j = 1$ ou 2 , désignent les séries d'énergie rotationnelles associées aux composantes $\Pi_{1/2}$ et $\Pi_{3/2}$. On appelle « normales » les excitations entre deux niveaux décrits par les mêmes F_i'' et F_j' , et « satellites » les excitations entre deux niveaux décrits par des F_i'' et F_j' différents. Dans les cas où $\Delta N = 0$, on pourra les omettre dans la notation de la transition. Pour les cas où $F_i' = F_i''$, on pourra soit les omettre, soit simplement écrire $^{\Delta N} \Delta J_{F_i}$.

Prenons comme exemple la branche $^{\text{Q}}\text{Q}$ de la bande $\text{A}^2\Pi_{1/2} \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+$ présentée en Figure 1.4. Celle-ci a une branche satellite $^{\text{Q}}\text{R}$, très similaire à la branche $^{\text{Q}}\text{Q}$, qui est composée de transitions en $\Delta J = +1$ très proches en énergies des transitions $^{\text{Q}}\text{Q}$ et qui arrivent dans le même niveau rotationnel final. Ce phénomène sera notamment illustré dans le chapitre sur le refroidissement ro-vibrationnel, en Figure 4.10.

On remarque qu'un même niveau peut parfois effectuer chacun des trois types de transitions, et on détectera donc plusieurs fois la même population lors de la spectroscopie au travers de transitions différentes. De plus, ces transitions sont parfois très regroupées spectralement, les branches P, Q et R allant jusqu'à se « croiser » ce qui peut rendre les spectres complexes à analyser. Enfin, puisque les transitions se font entre un état fondamental décrit par le cas (b) et un état excité décrit par le cas (a) de Hund, des transitions qui peuvent sembler violer les règles de sélection sont autorisées à cause des bases différentes utilisées pour décrire les états. Un exemple est, pour la transition $\text{A}^2\Pi_{1/2} \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+$, l'apparition d'une branche notée $^{\text{O}}\text{P}$, qui aura des transitions telles que $\Delta J = -1$ et $\Delta N = -2$. En effet, prenons le cas d'une molécule dans l'état fondamental, et dans le niveau $N = 3$, de parité $-$, et $J'' = \frac{5}{2}$, décrit par F_1 (cf Figure 1.6). Considérons une transition vers l'état excité $\text{A}^2\Pi_{1/2}$, avec un $\Delta J = -1$, alors cette molécule sera excitée dans le niveau $J' = \frac{3}{2}$, de parité $+$ et décrit par F_1 . La transition $\text{A}^2\Pi_{1/2}(v' = v'', J' = \frac{3}{2}, N' = 1) \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+(v'' = 0, J'' = \frac{5}{2}, N'' = 3)$ est donc autorisée par la règle sur la parité, et celle sur ΔJ . Or, si l'on regarde maintenant la description de l'état $\text{A}^2\Pi_{1/2}$ dans la base du cas (b) de Hund, comme présenté en Figure 1.5, on remarque que ce niveau rotationnel est bien décrit par $J' = \frac{3}{2}$, mais aussi par $N' = 1$. La transition aura donc un $\Delta J = -1$ et un $\Delta N = -2$ lorsqu'elle est décrite dans la base du cas (b) de Hund, et sera l'une des transitions de la branche $^{\text{O}}\text{P}$. Cette transition est représentée en flèche verte pleine sur la Figure 1.6 et est notée $^{\text{O}}\text{P}_{21}$.

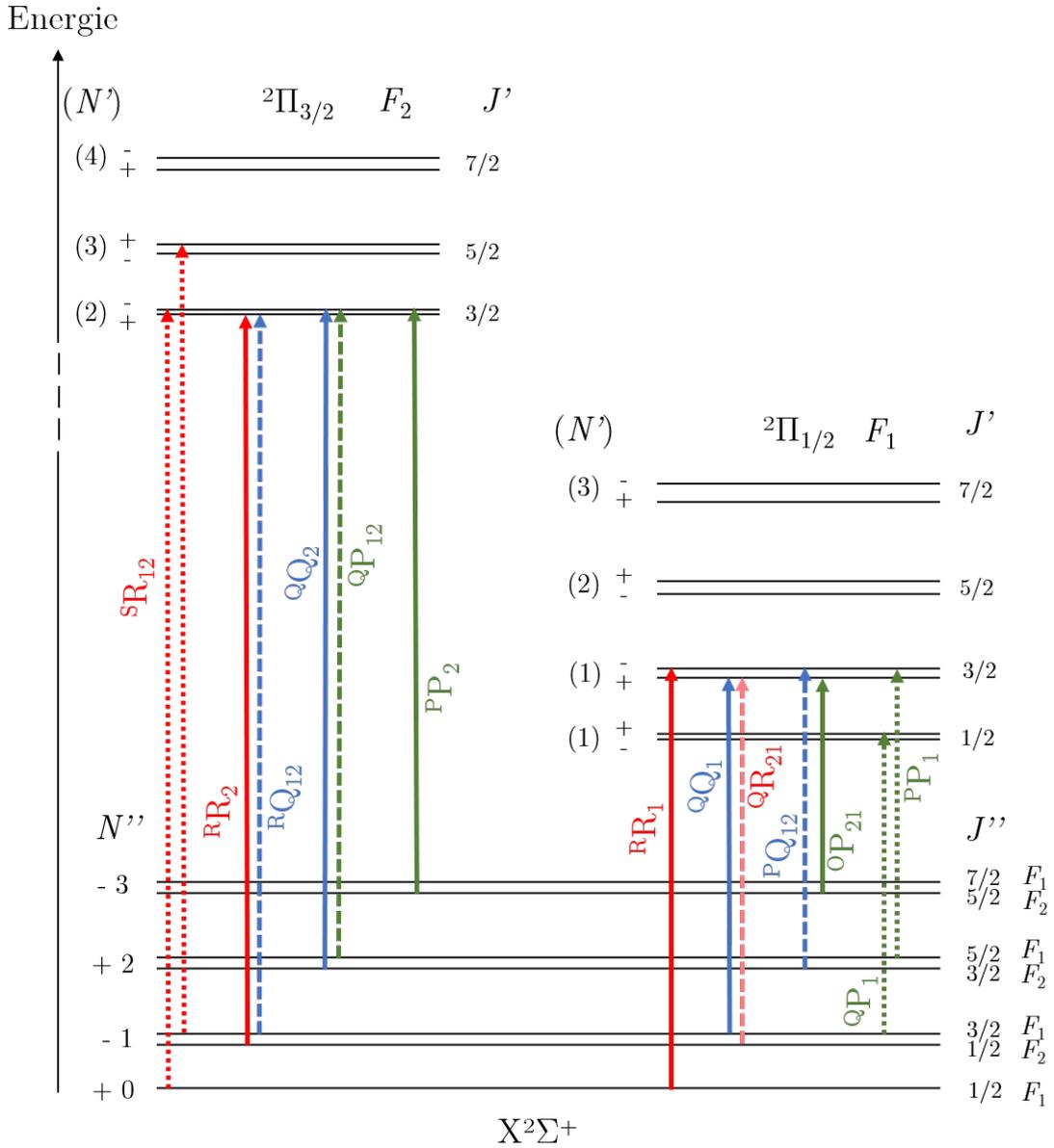


FIGURE 1.6 – Représentation des types de transitions possibles entre l'état fondamental de BaF et les états excités Π . Les branches P, Q, et R sont représentées en vert, bleu et rouge respectivement. Les exemples de branches satellites sont représentés en tirets quand elles sont associées à une branche normale, et en pointillés dans le cas contraire, de la couleur correspondante. Les symboles + et - représentent la parité du niveau. Cette représentation est non exhaustive pour des raisons de clarté. Figure adaptée de [9].

1.3.2.5 Transitions vibrationnelles

Les facteurs de Franck-Condon pour les sept premiers niveaux vibrationnels des transitions $C^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$, calculés à partir des constantes déterminées par Effantin *et al.* sont regroupés dans les tables 1.4 et 1.5. Nous avons simplement estimé ces facteurs en utilisant un potentiel de Morse pour chaque état, de la forme :

$$V(r) = D_e (1 - e^{-\beta(r-r_{eq})})^2 \quad (1.26)$$

où D_e est l'énergie de dissociation et r_{eq} est la distance d'équilibre inter-nucléaire de la molécule obtenue à partir de la constante rotationnelle B_e . Le paramètre β est une constante calculée comme :

$$\beta = \sqrt{\frac{\mu\omega_e^2}{2hcD_e}} \quad (1.27)$$

avec μ la masse réduite de la molécule, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Les énergies des niveaux vibrationnels sont calculées en reprenant l'équation 1.6.

Les fonctions d'ondes sont ensuite évaluées par intégration via une grille de positions créée en fonction de l'étendue sur laquelle on veut intégrer.

	$A^2\Pi_{1/2}$							
$X^2\Sigma^+$	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$	$v' = 6$	$v' = 7$
$v'' = 0$	0.9510	0.0479	0.0010	$3.70e^{-6}$	$3.01e^{-7}$	$6.89e^{-8}$	$4.73e^{-9}$	$1.68e^{-10}$
$v'' = 1$	0.0473	0.8560	0.0940	0.0031	0.0000	$1.15e^{-6}$	$3.90e^{-7}$	$3.39e^{-8}$
$v'' = 2$	0.0015	0.0917	0.7620	0.1380	0.0066	0.0001	$2.49e^{-6}$	$1.28e^{-6}$
$v'' = 3$	0.0000	0.0047	0.1330	0.6720	0.1780	0.0115	0.0002	$3.87e^{-6}$
$v'' = 4$	$3.16e^{-7}$	0.0001	0.0094	0.1710	0.5860	0.2160	0.0179	0.0004
$v'' = 5$	$1.38e^{-9}$	$1.66e^{-6}$	0.0003	0.0157	0.2050	0.5040	0.2490	0.0260
$v'' = 6$	$1.64e^{-11}$	$9.16e^{-9}$	$5.25e^{-6}$	0.0006	0.0235	0.2340	0.4270	0.2770
$v'' = 7$	$5.74e^{-14}$	$1.19e^{-10}$	$3.54e^{-8}$	0.0000	0.0010	0.0329	0.2600	0.3560

TABLE 1.4 – Facteurs de Franck-Condon pour les transitions $A^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$, calculés à partir des constantes extraites d'Effantin *et al.* [25].

	C ² Π _{1/2}							
X ² Σ ⁺	v' = 0	v' = 1	v' = 2	v' = 3	v' = 4	v' = 5	v' = 6	v' = 7
v'' = 0	0.9890	0.0109	0.0001	3.03e ⁻⁹	6.82e ⁻⁸	8.19e ⁻⁹	4.98e ⁻¹⁰	2.01e ⁻¹¹
v'' = 1	0.0110	0.9680	0.0209	0.0003	2.31e ⁻⁸	3.10e ⁻⁷	4.57e ⁻⁸	3.29e ⁻⁹
v'' = 2	0.0000	0.0211	0.9480	0.0299	0.0005	8.99e ⁻⁸	8.47e ⁻⁷	1.48e ⁻⁷
v'' = 3	3.27e ⁻⁷	0.0001	0.0304	0.9310	0.0381	0.0008	2.50e ⁻⁷	1.80e ⁻⁶
v'' = 4	1.02e ⁻⁹	1.39e ⁻⁶	0.0002	0.0389	0.9140	0.0454	0.0011	5.66e ⁻⁷
v'' = 5	6.49e ⁻¹¹	5.85e ⁻⁹	3.65e ⁻⁶	0.0003	0.0467	0.9000	0.0520	0.0015
v'' = 6	6.77e ⁻¹²	3.88e ⁻¹⁰	2.01e ⁻⁸	7.65e ⁻⁶	0.0004	0.0538	0.8860	0.0577
v'' = 7	5.16e ⁻¹³	4.68e ⁻¹¹	1.36e ⁻⁹	5.35e ⁻⁸	0.0000	0.0004	0.0602	0.8740

TABLE 1.5 – Facteurs de Franck-Condon pour les transitions C²Π_{1/2} ← X²Σ⁺, calculés à partir des constantes extraites d'Effantin *et al.* [25].

Si on regarde de plus près les valeurs de ces facteurs, on voit que les facteurs de Franck-Condon sont toujours grands le long de la diagonale des tableaux, c'est-à-dire pour les transitions avec $\Delta v = 0$ entre l'état initial et l'état final. Cette caractéristique fait de BaF un candidat idéal pour toutes sortes d'opérations optiques sur la molécule, puisque ces facteurs assurent par exemple que lorsqu'une population de molécules excitées va se relaxer vers l'état fondamental, la dispersion de cette population vers différents niveaux vibrationnels restera faible (en accord avec les FC). Prenons l'exemple d'un système que l'on veut refroidir optiquement. Dans ce cas, un système parfait est une transition fermée, ce qui revient à dire un facteur de FC de 1 entre les deux niveaux considérés, ou l'on peut cycloser notre espèce sans fuite en dehors de ce système. Grâce à des FC proches de 1, on pourra se rapprocher de ce système idéal en compensant les faibles fuites dans les autres niveaux lors du cyclage.

Mais avec ces avantages viennent aussi des inconvénients. En effet, le fait d'avoir des transitions très favorisées dans BaF lorsque $\Delta v = 0$, veut aussi dire que les transitions telles que $\Delta v \neq 0$ sont défavorisées. Pour les exciter, il sera donc nécessaire d'avoir des sources optiques avec une puissance suffisante afin d'avoir une excitation efficace dans le cadre du refroidissement des molécules de BaF.

Chapitre 2

Le dispositif expérimental

Dans cette partie du manuscrit, nous allons présenter l'expérience de jet supersonique et ses différentes parties. Dans un premier temps, nous présenterons les caractéristiques générales qui décrivent un jet supersonique, puis nous préciserons celles de notre expérience, et nous discuterons notamment la technique utilisée pour produire les molécules de BaF *in situ*. Nous présenterons ensuite la technique de détection des molécules par ionisation, avant de passer au fonctionnement général de l'expérience.

2.1 La chambre d'expérience

L'expérience consiste en deux chambres à vide, présentées en Figure 2.1. Ces deux chambres atteignent un vide d'environ 10^{-3} mbar grâce à une pompe primaire. Une fois ce vide primaire atteint, deux pompes turbomoléculaires Pfeiffer TPH 2301 P DN 250 ISO-K 3P, reliées à chaque chambre respectivement nous permettent d'atteindre une pression mesurée à 10^{-8} mbar par des jauges de pression.

Les deux chambres sont séparées par un écorceur, ou « skimmer », avec une ouverture circulaire comme montré en Figure 2.2, ce qui permet à la fois une sélection spatiale transverse dans le jet, mais aussi la conservation d'un bon vide dans la seconde chambre malgré une quantité importante de gaz introduite par l'injecteur pulsé lorsque le jet est en fonctionnement. Ainsi, on a pendant les expériences des pressions d'environ 10^{-5} mbar et 10^{-7} mbar dans la première et seconde chambre respectivement.

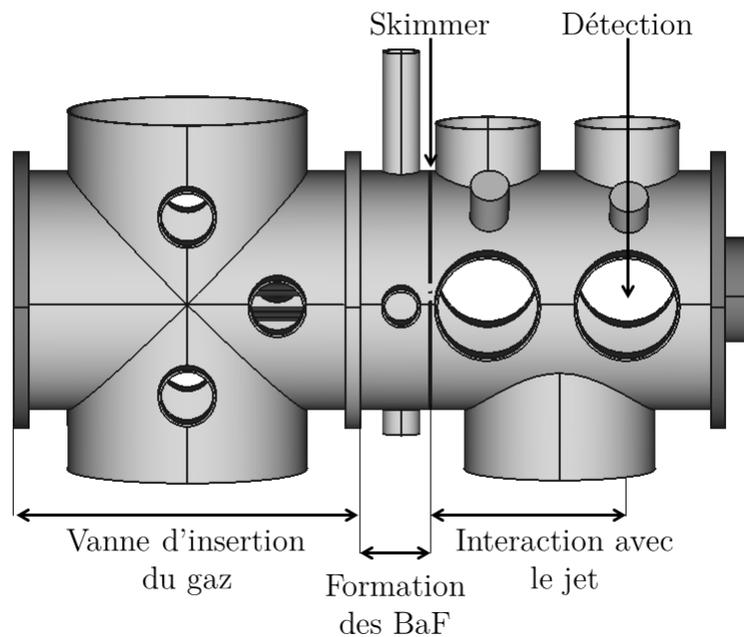


FIGURE 2.1 – Schéma de la chambre d'expérience.

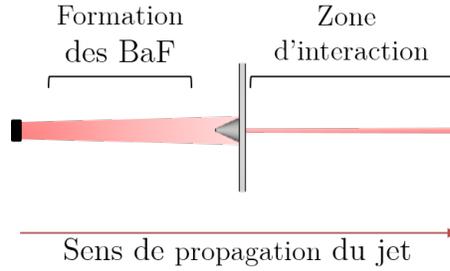


FIGURE 2.2 – Schéma d'un skimmer (en gris), cône tronqué avec une extrémité ouverte, qui sélectionne une dispersion en vitesses transverses réduite dans le jet (en rouge).

2.2 Le jet supersonique

2.2.1 Principe et cas limites

Le principe de fonctionnement d'un jet supersonique est comme suit : un gaz porteur sous haute pression est introduit dans un vide, résultant en une détente rapide de ce gaz qui vient entrainer et refroidir l'espèce « chaude » d'intérêt. Pour simplifier la première approche du principe, nous décrirons ici le cas d'un jet d'argon pur. Les propriétés, dépendantes de la composition du jet, sont fonction de la masse de l'espèce, ainsi que des pression et température initiales de celle-ci. D'autres paramètres dépendent de la géométrie de la zone d'expansion par exemple, et seront évoqués plus loin.

Deux cas limites sont alors possibles, qui dépendent directement du rapport du libre parcours moyen des molécules et/ou atomes de gaz, noté λ_0 , et du diamètre D de l'ouverture à la frontière des réservoirs sous pression et sous vide [18]. Dans le premier cas où λ_0 est très grand devant D , les espèces auront un nombre de collisions qui tendra vers 0 générant un jet dit effusif qui produira une dispersion de vitesses large.

Le second cas limite qui est celui qui nous concerne, se réalise lorsque λ_0 est très petit devant D , et donc lorsque les espèces participent à un très grand nombre de collisions au cours de la détente. Dans ces conditions, les effets de viscosité et de transferts de chaleur peuvent être négligés et la détente peut alors être traitée comme adiabatique. Cela implique une conservation de l'énergie lors de la détente, ici contenue dans l'enthalpie et l'énergie cinétique, ce qui donne :

$$H(x) + \frac{1}{2}Mu(x)^2 = Cst \quad (2.1)$$

où M est la masse molaire du gaz porteur, $H(x)$ est l'enthalpie molaire du gaz à la position x avec pour origine le point de départ de la détente, ici l'injecteur, et $u(x)^2$ la vitesse moyenne à la position x . Cela limite la vitesse maximum selon l'équation :

$$u_{max} = \sqrt{\frac{2H(T_0)}{M}} \quad (2.2)$$

avec $H(T_0)$ l'enthalpie molaire du gaz dans le réservoir initial à la température T_0 .

Dans le cas où le gaz porteur utilisé est un gaz parfait monoatomique, l'équation 2.2 devient :

$$u_{max} = \sqrt{\frac{2C_p T_0}{M}} \quad (2.3)$$

où C_p est la capacité calorifique molaire du gaz à pression constante, ayant pour valeur $C_p = \frac{5}{2}R$ (avec R la constante des gaz parfaits).

Un autre paramètre utilisé dans la caractérisation d'un jet est le nombre de Mach, noté M (ne pas confondre avec la masse molaire M). Ce paramètre est un nombre sans dimension, directement relié à la vitesse moyenne d'un fluide à une position donnée, et la vitesse du son dans ce fluide à la même position, notée $a(x)$, tel que :

$$M(x) = \frac{u(x)}{a(x)} \quad (2.4)$$

où $a(x)$ vaut :

$$a(T) = \sqrt{\frac{\gamma R T(x)}{M}} \quad (2.5)$$

avec $T(x)$ la température à la position x , et γ le rapport C_p/C_v où C_v est la capacité thermique du fluide à volume constant. Pour le cas d'un gaz parfait monoatomique, ce rapport est égal à $\frac{5}{3}$.

Grâce à ces relations et dans le cas d'un gaz parfait, on peut évaluer la température d'un jet avec la relation :

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (2.6)$$

avec T_0 et p_0 les température et pression du gaz dans le réservoir initial, et T_1 et p_1 les conditions finales du jet.

2.2.2 L'expérience BaF

2.2.2.1 Dispositif expérimental

Le principe de jet supersonique est parfaitement adapté à un cas où l'espèce que l'on souhaite refroidir est stable. Une espèce peu réactive et accessible en phase gaz est simple à manipuler pour la conserver dans un réservoir haute pression, ce qui facilite le refroidissement. Le cas de notre expérience est particulier, au sens où la molécule de BaF n'est pas une espèce peu réactive, donc une espèce qu'on ne peut pas conserver dans un réservoir sous pression et donc disponible pour une détente.

Le choix du gaz porteur s'est porté ici sur l'argon. Plusieurs raisons simples justifient ce choix : tout d'abord, l'argon est un gaz noble et donc très peu réactif. Ensuite, c'est un gaz qui, comparé à différents substituts possibles comme l'hélium ou le néon, est moins

onéreux ce qui n'est pas négligeable puisque c'est l'espèce qui va composer principalement chaque détente. Enfin, l'argon est une espèce relativement lourde, avec une masse molaire de $M_{Ar} = 39.948 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui influe fortement sur les propriétés finales du jet comme montré plus haut.

Pour produire notre jet, on utilise une vanne Parker série 9. Cet injecteur a un temps typique d'ouverture et de fermeture de $50 \mu\text{s}$ dû aux contraintes mécaniques de l'injecteur, qu'il est important de prendre en compte lors de la synchronisation de l'expérience. Dans notre cas, le temps d'ouverture effectif de l'injecteur sera de $200 \mu\text{s}$, donc un processus d'ouverture de $300 \mu\text{s}$ au total. Le réservoir initial du gaz porteur est à température ambiante avec une pression de 5 bars et la première chambre à vide a une pression de 10^{-5} mbar quand le jet est en fonctionnement.

D'après l'équation 2.3, un jet d'argon présente une vitesse maximale de $552 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans notre cas nous avons comme mélange précurseur un mélange Ar - SF₆ avec un ratio 98 : 2 (mélange produit commercialement), qui est introduit dans la première chambre. Dans ces conditions, la vitesse moyenne de notre jet supersonique peut être calculée en appliquant l'équation 2.3, en modifiant légèrement un paramètre : M [18]. En effet, puisque l'on est en présence d'un mélange de gaz et non d'argon pur, et que le milieu initial a une haute densité, il faut prendre en compte que le refroidissement qui va se faire au travers des collisions se fera entre le SF₆ et l'argon, donc avec deux masses différentes. Dans ce cas, il suffit d'utiliser une masse molaire pondérée qui correspond au ratio utilisé dans le mélange. Avec une nouvelle masse pondérée de $M_{mélange} = 42.0701 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on obtient une vitesse $u_{max} = 540 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Une fois les molécules de BaF produites, le paquet de molécules passe au travers d'un écorceur. Un écorceur est un cône troué (*cf* Figure 2.2), avec une ouverture de faible diamètre qui nous permet de grandement réduire la dispersion de vitesses transverses dans notre échantillon de BaF. Ici, l'écorceur utilisé a une ouverture de diamètre environ 1 mm et une distance à l'injecteur entre 3 et 5 cm selon les réglages de l'expérience. Cela conduit à une dispersion de vitesse transverse de l'ordre de $\pm 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui exprimé en température correspond à une dispersion inférieure à 10 K dans le paquet de molécules final. Cela nous permet d'avoir un temps d'interaction de $440 \mu\text{s}$ au maximum avec les espèces d'intérêt dans le jet entre le passage dans le skimmer et la détection, segment d'une longueur de 25 cm. La détection est faite par ionisation via un processus REMPI, présenté en partie 2.2.3, avec un laser à Oscillateur Paramétrique Optique (OPO).

Un schéma simple de la chambre et des paramètres d'expérience est présenté en Figure 2.3.

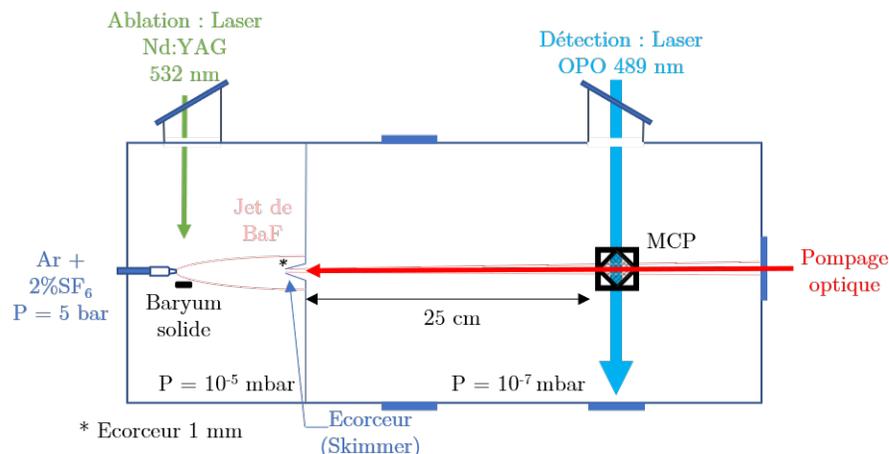


FIGURE 2.3 – Schéma simple de la chambre d'expérience du jet supersonique de fluorure de baryum BaF.

2.2.2.2 Choix de la source de baryum

La molécule diatomique de monofluorure de baryum (BaF) est une espèce très réactive, et donc instable. Elle doit donc être produite directement dans l'enceinte à vide. Différentes sources de BaF ont été testées pour l'expérience. Dans tous les cas envisagés ici, un principe reste le même : des précurseurs à base de baryum produits dans la chambre réagissent avec des molécules d'hexafluorure de soufre (SF_6).

Une tentative a consisté à utiliser un diffuseur (« dispenser » en anglais) de baryum acheté auprès d'un fournisseur spécialisé. Le baryum est évaporé dans son état électronique fondamental, à une température d'environ 500 K. D'après des tests réalisés, le baryum dans cet état ne réagit pas avec les molécules de SF_6 pour former du BaF [36].

Une deuxième possibilité est l'utilisation d'un cristal de BaF_2 , fluorure de baryum, qui lorsqu'il est pur est un cristal transparent. Cela signifie que l'utilisation d'un colorant pour rendre le cristal absorbant dans le visible est nécessaire, afin de pouvoir le chauffer par laser et libérer des molécules de BaF. L'atout majeur de cette technique est de se passer de molécules SF_6 pour produire le jet supersonique. En effet, SF_6 est une espèce très électrophile, qui se colle notamment aux parois des chambres à vide et peut donc polluer une expérience. Cette solution a elle aussi été explorée au sein de l'équipe, mais aussi dans la thèse de D. Rahmlow [24]. Elle a été écartée rapidement car, bien que ce type de cible engendre un signal fort, celui-ci se détériore rapidement et montre des fluctuations très importantes. En outre, la cible finit par se casser. Une pastille de poudre de BaF_2 pressée a aussi été testée par d'autres groupes [24], qui pourrait éventuellement fonctionner dans notre expérience mais qui n'a pas été essayée pour l'instant.

La solution retenue pour la production d'espèce d'intérêt a donc été celle de l'ablation laser d'une cible de baryum métallique adjacente à l'injecteur (cf. Figure 2.3). Les atomes de Ba ablatés réagissent avec le précurseur SF_6 pour former les molécules BaF. Le procédé utilisé est similaire à d'autres expériences, notamment décrites dans les thèses de D.

Rahmlow [24] ou Y. Zhou [37].

Afin d'optimiser la production de molécules par ablation, différentes études ont été faites au cours de stages par des étudiants. Dans la première étude, en 2017, l'ablation d'atomes de baryum s'est faite via un laser Nd :YAG pulsé à 532 nm et en présence d'une source lumineuse de longueur d'onde proche de celles des transitions de Ba à partir du fondamental pour augmenter la population d'atomes de baryum excité Ba^* , et deux sources ont été testées. La première est une LED verte large spectralement, émettant à 553 nm, d'une largeur spectrale de 10 nm, avec une puissance de ~ 0.4 W et concerne la transition $(6s6p)^1P_1 \leftarrow (6s6p)^1S_0$. Les conditions de cette expérience donnaient une probabilité d'excitation très faible pour un atome de Ba, de l'ordre de $P_{\text{excitation}} \approx 10^{-5}$. Mais dans le cas où le nombre d'atomes ablatés (qui est une variable n'ayant jamais été mesurée précisément) aurait été de l'ordre de 10^{10} atomes, c'est-à-dire 1.4×10^{-2} ng, cela reviendrait à une population promue de 10^5 atomes supplémentaires, et aurait pour conséquence de doubler le nombre de molécules par pulse dans l'expérience. Cette tentative n'a pas donné de résultats concluants, il a donc fallu envisager une deuxième approche pour vérifier si ce sont ces paramètres défavorables qui ont limité l'expérience, ou un autre paramètre. Pour faire cela, la diode à 553 nm a été remplacée par un laser fin à $413 \pm 1.4 \times 10^{-5}$ nm et une puissance de ~ 0.1 W, afin de sonder la transition $(5d6p)^3D_1 \leftarrow (6s6p)^1S_0$ à 413.242 nm. Cela donnait des conditions bien plus favorables que le cas avec la LED, puisqu'on avait alors une probabilité d'excitation $P_{\text{excitation}} = 0.158$. Ces probabilités sont calculées en considérant un temps d'expansion des Ba^* de 1 μ s. Cette deuxième option n'a montré aucune augmentation de signal de BaF.

Le fait qu'aucune de ces deux méthodes n'ait montré une augmentation du signal de BaF nous a amené à conclure que la réaction de formation des molécules ne pouvait pas être considérée comme une simple réaction $Ba^* + SF_6 \rightarrow BaF + \text{reste}$, en tout cas pour les deux niveaux dans lesquels les atomes de Ba ont été excités par la LED et le laser fin respectivement. Le signal initial obtenu avec une simple ablation étant tout de même assez fort, aucune étude supplémentaire n'a été faite pour augmenter le nombre de molécules produites par pulse, nous avons donc travaillé au cours de cette thèse avec 10^5 molécules par pulse.

Au printemps 2018, nous avons accueilli A. Ardenghi pour un stage dans lequel il a conduit une étude sur l'effet de la puissance d'ablation, ainsi que la fréquence utilisée pour l'ablation [38]. Cela nous a permis de mettre en évidence plusieurs effets dans le processus d'ablation. Tout d'abord, il semblerait que les molécules de BaF ne se forment pas lorsque l'ablation est faite en dessous de ~ 480 nm et au-dessus de ~ 620 nm dans la gamme explorée, de 450 à 720 nm, pour une énergie comprise entre 12 mJ/pulse et 18 mJ/pulse.

Une fois cette gamme de longueur d'onde établie, une seconde étude sur la relation entre le signal moléculaire et la puissance d'ablation utilisée a été faite en se plaçant à 525 nm. Cela a mis en évidence qu'au-dessus de 10 mJ/pulse, avec des pulses laser d'une durée de 10 ns, l'intensité du signal montre une dépendance linéaire avec la puissance d'ablation.

En dessous de 10 mJ/pulse, aucun signal n'est observé. Cela peut signifier que l'énergie déposée n'est pas suffisante pour ablater suffisamment d'atomes avec le faisceau non focalisé du laser OPO. Il faudra donc travailler au-dessus de ce seuil pour avoir un signal

satisfaisant. Pour créer ces pulses, il faut donc mettre en contact des atomes de Ba^* , que l'on aura préparés dans les conditions explicitées précédemment, et les précurseurs SF_6 .

En conclusion, notre dispositif expérimental est le suivant : les atomes de baryum sont produits par ablation laser d'une cible solide de baryum, adjacente à l'injecteur. Le laser utilisé pour cette ablation est un laser Nd :YAG à 532 nm, qui produit des impulsions d'une durée de 10 ns et une énergie accordable jusqu'à 30 mJ/pulse.

2.2.3 Processus REMPI

2.2.3.1 Principe

Pour détecter les molécules de BaF, le procédé utilisé dans l'expérience est la Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization (REMPI, ou Ionisation Multiphotonique Résonnante en français). Cette technique est une méthode d'ionisation sélective qui consiste à faire transiter l'espèce d'intérêt par un état intermédiaire résonnant, avant de la ioniser. Une fois ionisées, les espèces chargées sont accélérées vers des galettes micro canaux (MCP) grâce à un champ électrique créé par des grilles dans la chambre au niveau de la zone de détection.

La détection REMPI utilise des lasers impulsionsnels pour effectuer les transitions. Dans l'expérience BaF, c'est le laser OPO qui assure cette fonction. En balayant la fréquence du laser, on obtient des spectres d'ionisation qui montrent les résonances entre états liés. Cela nous permet de remonter aux populations des états ro-vibroniques sondés. Les différents schémas d'excitation disponibles dans notre expérience sont présentés en Figure 2.4. Le spectre final obtenu dépend fortement de la première transition excitée, car c'est celle-ci qui est sélective et qui montre les résonances ro-vibroniques de la molécule de BaF. La résolution des résonances est donc dépendante de la durée de vie effective du niveau intermédiaire. Si cette durée de vie est trop courte l'ionisation n'aura pas le temps de se produire. Pour que la probabilité d'ionisation des molécules soit la plus grande possible, il faudra aussi une densité de puissance spectrale assez grande dans la zone d'ionisation pour avoir un signal optimisé.

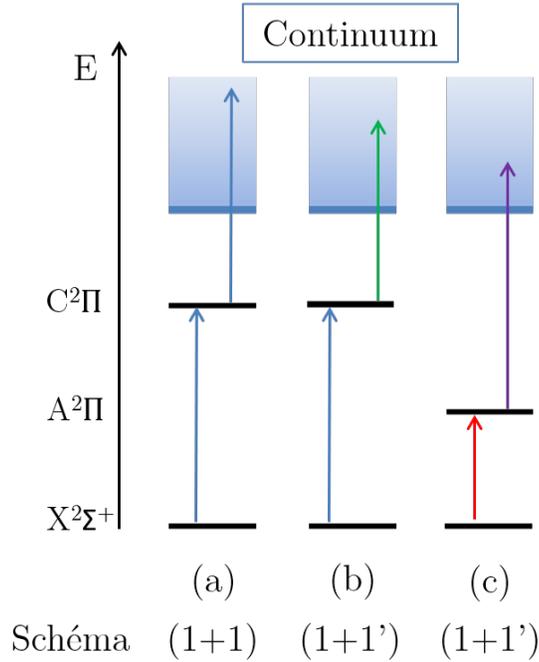


FIGURE 2.4 – Représentation des différents schémas de méthode REMPI. (a) Détection REMPI avec deux photons de même énergie, avec l'état intermédiaire $C^2\Pi$ à environ 489 nm dans BaF. (b) Détection REMPI avec deux photons d'énergies différentes, le premier à environ 490 nm et le second à environ 532 nm, avec l'état intermédiaire $C^2\Pi$. (c) Détection REMPI avec deux photons d'énergies différentes, le premier à environ 850 nm et le second à environ 355 nm, avec l'état intermédiaire $A^2\Pi$.

2.2.3.2 Effets d'élargissement

Concernant la largeur des raies mesurées, trois effets peuvent être limitants : l'élargissement par effet Doppler, l'effet de la largeur spectrale du laser de détection et l'élargissement par puissance.

Avec un laser de détection à 489 nm et une dispersion en vitesse transversale de $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, on s'attend à une largeur Doppler de 41 MHz .

Pour l'effet de la largeur spectrale du laser de détection, notée $\Delta\nu_{\text{OPO}}$, on utilise un laser OPO avec une résolution de 0.1 cm^{-1} , ce qui correspond à une largeur de $\Delta\nu_{\text{OPO}} = 3 \text{ GHz}$. On voit donc que la largeur spectrale est déjà très grande devant l'effet Doppler, qui sera donc négligeable par la suite.

Le dernier paramètre à évaluer est l'effet de l'élargissement par puissance pour le comparer à la largeur spectrale du laser OPO et voir quel effet va nous limiter dans l'acquisition des spectres expérimentaux. L'élargissement par puissance résulte de la diminution du temps de vie effectif de l'état intermédiaire par son couplage avec l'état sondé et le continuum, qui augmente avec l'énergie du pulse laser. Cet effet est visible sur nos spectres en $\Delta v = +1$ avec l'état intermédiaire $C^2\Pi_{1/2}$: au delà de quelques centaines de $\mu\text{J}/\text{pulse}$, les

raies rotationnelles séparées de 24 GHz ne sont plus résolues (cf Figure 4.12). Les expériences ont été conduites dans des conditions où un compromis a été trouvé : en utilisant une puissance la plus faible possible pour résoudre les raies rotationnelles et pouvoir ainsi identifier clairement les différentes populations, tout en ayant une puissance assez grande pour que l'amplitude des signaux mesurés soit suffisamment grande pour être observable. De manière générale dans l'état $C^2\Pi_{1/2}$ par exemple, on se placera dans des conditions de puissances qui nous permettent de résoudre clairement les raies rotationnelles de la branche $^R R$ avec la meilleure amplitude possible, car ces raies favorisent notre procédure d'analyse automatisée. Les détails de ces procédures d'analyse seront présentés dans le chapitre refroidissement ro-vibrationnel en partie 4.3.2.

Au cours des analyses de spectres qui sont présentées dans le chapitre 4 de ce manuscrit dédié au refroidissement ro-vibrationnel, nous avons accès à la largeur des raies à travers la procédure d'analyse. Dans ces analyses, trois types de détection ont été utilisées avec pour différence l'état excité intermédiaire utilisé dans le processus REMPI. Pour les spectres acquis via l'état $C^2\Pi_{1/2}$, on trouve des largeurs de raie de l'ordre 12.7 GHz, et environ la même largeur pour la détection via l'état $A^2\Pi_{3/2}$. Pour l'état $A^2\Pi_{1/2}$, on trouve une largeur légèrement plus basse de l'ordre de 6.4 GHz. Dans tous les cas utilisés pendant nos expériences, on a donc des largeurs de raies qui sont supérieures, ou en tout cas du même ordre de grandeur que la largeur spectrale du laser OPO qui fonctionne dans des conditions optimales. On sait cependant que lorsqu'on augmente la puissance du laser de détection, on arrive rapidement dans un cas où les raies s'élargissent et se recouvrent dans les différentes branches de la structure rotationnelle.

2.2.3.3 Caractérisation de l'expérience BaF

Le laser utilisé pour effectuer l'ionisation est un laser OPO de marque Continuum. Ce laser à une résolution de 0.1 cm^{-1} et est accordable en longueur d'onde de 350 à 1750 nm. Ce laser est pulsé, et produit des pulses d'une durée de 10 ns, avec une énergie ajustable de 1 à 25 mJ/pulse à 491 nm. Il est possible d'accéder à un faisceau à 355 nm, avec une longueur d'onde fixe, en même temps que la sortie traditionnelle du laser qui reste accordable. Ce faisceau à 355 nm provient du triplage de la pompe YAG de l'OPO. Cela nous permet d'accéder à un processus REMPI deux couleurs, ce qui correspond respectivement à deux photons à 491 nm et 355 nm dans notre expérience, ou une couleur qui correspond à deux photons à 491 nm, en fonction de l'expérience réalisée.

Dans l'expérience, le faisceau optique de l'OPO se propage perpendiculairement à la direction du jet supersonique dans la chambre. Ce faisceau a une forme initiale circulaire, avec un diamètre d'environ 10 mm. Pour que le laser puisse agir sur un maximum de molécules du pulse supersonique, une lentille cylindrique est généralement positionnée avant l'entrée de la chambre pour que la zone d'ionisation soit plus étendue dans la direction de propagation du jet. Cela nous permet à la fois d'ajuster la taille de la zone d'ionisation, mais aussi la densité d'énergie dans celle-ci.

Les processus REMPI utilisés dans ces travaux seront essentiellement de deux types : (1+1) et (1+1'). Le système (1+1) sera utilisé pour effectuer la détection via l'état inter-

médiaire $C^2\Pi_{1/2}$ dans le premier étage d'excitation, c'est-à-dire les transitions $C^2\Pi_{1/2}(v' = v'' + 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'')$ en $\Delta v = +1$. Les facteurs de Franck-Condon qui décrivent ces transitions sont reportés dans le chapitre précédent. Historiquement, les transitions via l'état $C^2\Pi_{1/2}$ en $\Delta v = +1$ ont été choisies pour une raison majeure : cela permettait un schéma de détection REMPI en utilisant deux photons de même énergie pour l'excitation vers l'état intermédiaire et depuis l'état intermédiaire vers le continuum, autour de 489 nm, ce qui était simple à mettre en place au niveau expérimental. Le choix du $\Delta v = +1$ est venu après avoir testé les transitions en $\Delta v = 0, +1$ et $+2$. Entre les transitions en $\Delta v = 0$ et $+1$, celles en $+1$ semblaient être les plus utiles pour distinguer les différentes populations grâce à des positions spectrales plus étalées. Pour ce qui est des transitions en $\Delta v = +2$, il fallait utiliser beaucoup de puissance pour obtenir un signal correct mais cela avait pour conséquence un élargissement par puissance sur le deuxième étage du processus REMPI. Enfin, le passage par les états $A^2\Pi$ a été exclu car, en effectuant le premier étage à 850 nm environ, un second photon à cette longueur d'onde n'était pas assez énergétique pour que les molécules atteignent le continuum et s'ionisent. Il faudrait donc, pour utiliser ces états, que le deuxième étage du REMPI soit fait grâce à un photon à 355 nm.

Une simulation des transitions $C^2\Pi_{1/2}(v' = v'' + 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'')$ pour les premiers niveaux vibrationnels est présentée en figure 2.5. Cette simulation nous permet de mettre en évidence plusieurs caractéristiques de la molécule de BaF. Tout d'abord, les transitions concernant chaque niveau vibrationnel sont très similaires pour les différentes valeurs de v'' , et présentent un espacement très régulier entre chaque groupe de transitions. Mais l'écart faible entre chaque groupe de transitions pose aussi le problème que, dans un cas où le jet serait très chaud, un recouvrement entre les différents niveaux v'' détectés est possible. Enfin, une limite de ce système qui est flagrante ici, est la décroissance rapide des forces de transition avec l'augmentation de v'' . Cela nous forcera à adapter les puissances des lasers en fonction du niveau que l'on souhaite détecter par la suite et rend très difficile de faire la spectroscopie d'un grand nombre de niveaux vibrationnels dans le même spectre.

Pour les expériences réalisées avec une détection REMPI (1+1'), ce sont les états $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$ qui ont été utilisés. Une simulation de la position des raies par PGO-PHER est présentée en Figure 2.6. Les valeurs des Franck-Condon sont reportées dans le chapitre précédent. Les caractéristiques générales de ces transitions sont très similaires aux transitions $C^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$, à la différence près que la séparation entre les groupes de transitions est plus grande ici.

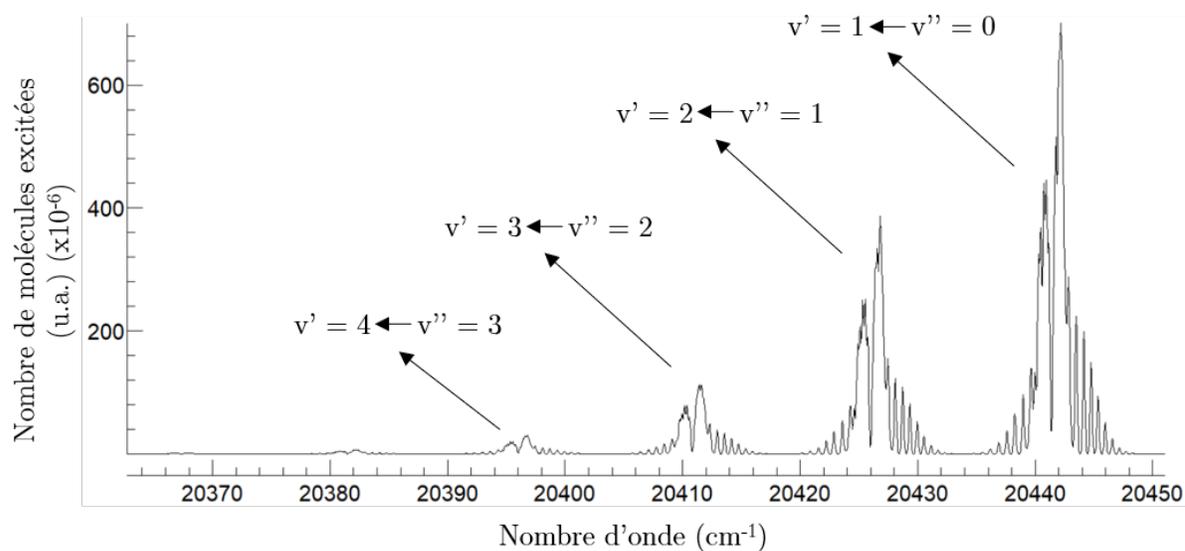


FIGURE 2.5 – Simulation des positions des transitions $C^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ faite dans PGO-PHER, pour une distribution thermique avec une température de 5 K. Les transitions sont simulées avec une largeur de raie gaussienne de 0.1 cm^{-1} .

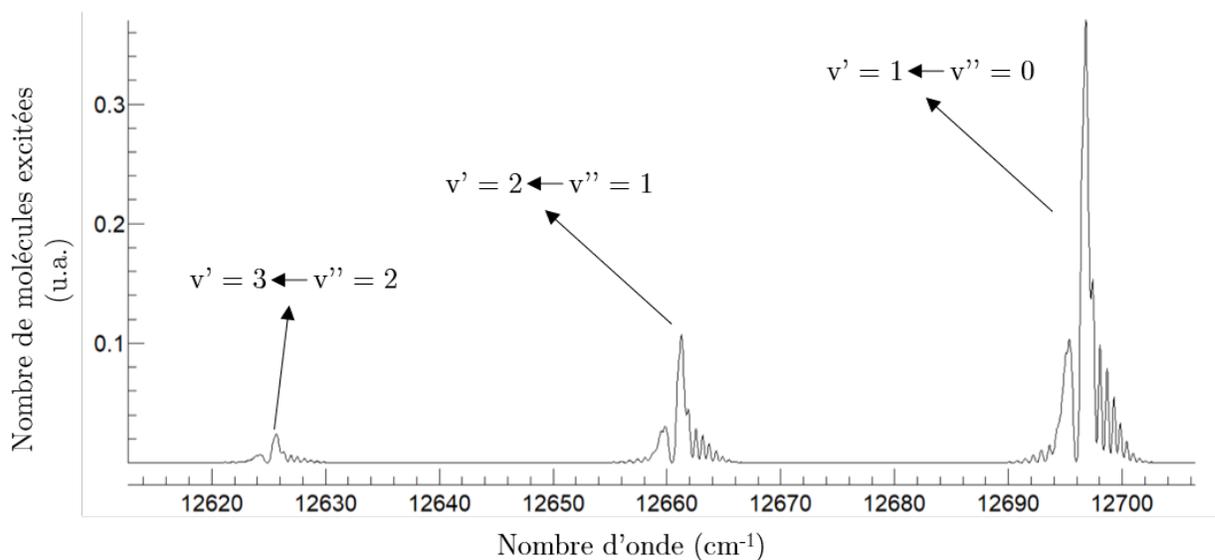


FIGURE 2.6 – Simulation des positions des transitions $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ faite dans PGO-PHER, pour une distribution thermique avec une température de 5 K. Les transitions sont simulées avec une largeur de raie gaussienne de 0.1 cm^{-1} .

2.2.4 Effet de l’ablation laser sur la température rotationnelle

2.2.4.1 Première estimation de la température rotationnelle

Pour rapidement évaluer la température rotationnelle du jet, il est possible de se baser sur l’écart entre les positions des maxima des branches P et Q (cf Figure 1.3) de la transition $C^2\Pi_{1/2}(v' = 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$. Pour cela un modèle simple a été réalisé. Le principe est le suivant : on calcule les positions des raies rotationnelles à partir des constantes rotationnelles B_X et B_C des niveaux $X^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi_{1/2}$ respectivement. On détermine ensuite, en fonction de la température, les positions des raies qui correspondent aux niveaux J au maximum de la distribution de Boltzmann et ainsi leur écartement. On arrive ainsi à une expression de la température en fonction de l’écart énergétique entre les maxima définie comme :

$$T_{\text{rot}} = \frac{hc}{k_B} B_X \left(\frac{(B_C + L)^2}{2B_C^2} \right) \quad (2.7)$$

où h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, et L l’écart entre les maxima en cm^{-1} . Cette fonction est tracée en bleu sur la Figure 2.7.

Le modèle étant moins complet que le calcul réalisé par PGOPHER, nous avons vérifié que le modèle était correct en comparant avec des mesures d’écartements en fonction de la température donnée par des simulations de PGOPHER. Ces valeurs sont représentées par les points orange en Figure 2.7.

Le modèle présente un très bon accord avec les valeurs théoriques obtenues à travers PGOPHER, avec des écarts de quelques kelvins au maximum pour les températures entre 5 et 50 K. Cet accord semble se détériorer pour les hautes températures rotationnelles. Un autre point qui peut prêter à confusion est la première paire de points extraits de PGOPHER dans la figure 2.7. En effet pour deux températures différentes, l’écart entre les maxima est le même. Cela s’explique simplement : lorsque la température rotationnelle devient trop basse, la distribution se réduit à la population d’un seul état et donc deux raies dont l’écart spectral est constant. Cela a pour conséquence que le spectre simulé reste inchangé et donne donc une mesure d’écart qui sera la même pour toutes les températures en dessous d’une certaine limite, correspondant au cas d’un unique état rotationnel peuplé. Mais cela n’est pas une limite dans notre expérience, car les températures observées expérimentalement se trouvent généralement entre 10 et 50 K, donc dans la zone où l’accord entre le modèle et PGOPHER reste très correct. On pourra donc utiliser l’équation 2.7 pour faire une première estimation de la température rotationnelle de notre jet de BaF.

Cet indicateur de température rotationnelle du jet nous permet pendant les expériences d’effectuer une première optimisation des conditions expérimentales pour le refroidissement optique notamment. En effet, les conditions avec lesquelles on crée le jet de BaF peuvent avoir une forte influence sur la température rotationnelle et tout particulièrement les paramètres utilisés lors de l’ablation laser des atomes de Ba.

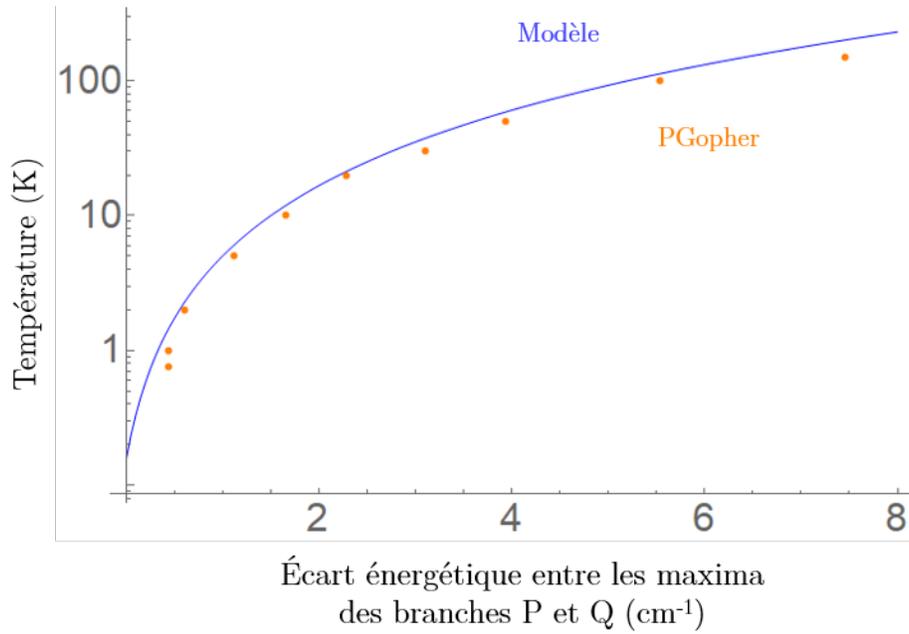


FIGURE 2.7 – En bleu, modèle pour estimer la température rotationnelle du jet supersonique en fonction de l'écart entre les maxima des branches P et Q de la bande $C^2\Pi_{1/2}(v' = 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$. En orange, valeurs relevées dans PGOPHER.

2.2.4.2 Effet de la puissance d'ablation

Pour étudier l'effet de l'ablation, nous avons étudié deux paramètres de l'expérience qui sont la dimension du faisceau focalisé sur la cible de baryum et l'énergie du pulse d'ablation.

La taille du faisceau sur la cible a été contrôlée en faisant varier la position d'une lentille sphérique de distance focale 500 mm. Cette expérience est représentée en figure 2.8, et a été effectuée pour deux énergies d'ablation différentes, 10 et 35,5 mJ/pulse, pour observer l'effet sur la température.

La taille minimale du spot est donnée par le waist qui est d'environ 34 μm . La variation du diamètre du faisceau pour un déplacement x de la lentille, par rapport à la position où le faisceau est focalisé sur la cible, est donnée par l'équation :

$$\omega_x = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda x}{\pi w_0^2}\right)^2} \simeq \frac{\lambda x}{\pi w_0} \quad (2.8)$$

avec w_0 le waist du faisceau focalisé. Le rapport des intensités entre deux positions de la lentille peut être défini comme le carré du rapport des deux waists correspondants aux positions comparées.

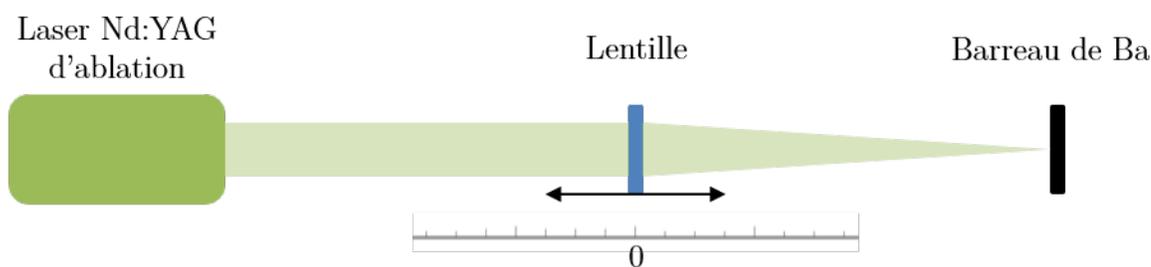


FIGURE 2.8 – Schéma simplifié de l'expérience réalisée pour regarder l'influence des différents paramètres de l'ablation laser sur la température rotationnelle finale du jet supersonique.

Grâce à cette expérience, deux tendances ont pu être extraites des mesures : la première est que plus l'intensité laser utilisée lors de l'ablation est grande, plus la température rotationnelle semble augmenter, avec des ordres de grandeurs de différences de quelques kelvins. La seconde est que la taille du spot a peu d'impact sur la température rotationnelle.

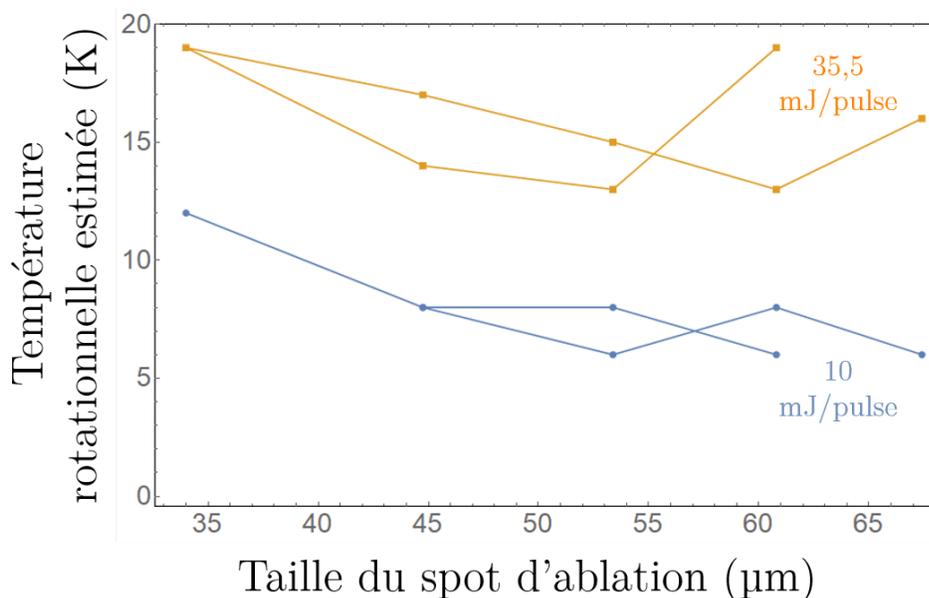


FIGURE 2.9 – Mesure de la température rotationnelle grâce au modèle simple en fonction de la taille du spot d'ablation. Cette mesure a été effectuée pour deux puissances de laser d'ablation.

Puisque l'on place la lentille manuellement, il est difficile de savoir si la position 0 est effectivement celle pour laquelle le faisceau laser est focalisé sur la cible. Il est aussi possible qu'un déplacement latéral du spot soit fait sans que l'on s'en rende compte, ce qui peut modifier les conditions d'ablation.

Si l'on compare les positions théoriques 5 mm et 15 mm, donc 53 μm et 64 μm respectivement, on obtient un rapport d'intensités $\frac{I_{15}}{I_5} = \left(\frac{\omega_{15} + \omega_0}{\omega_5 + \omega_0}\right)^2 \simeq 9$. Malgré ces grands rapports d'intensités entre les positions, le fait que la température reste plus grande dans l'expérience à 35.5 mJ/pulse nous permet de conclure que plus que la puissance lumineuse utilisée, c'est l'énergie déposée qui va avoir la plus grande influence sur la température rotationnelle finale du jet.

Résumé

L'expérience utilisée dans cette thèse est un dispositif permettant d'obtenir des molécules de BaF dans un jet supersonique. Elle consiste en deux chambres à vide : la première chambre dans laquelle le jet est créé, puis la seconde dans laquelle se produiront les interactions ainsi que la détection des molécules.

Pour créer ce jet, on introduit le gaz porteur, ici l'argon (Ar), ensemencé à 2% d'hexafluorure de soufre (SF_6) via un injecteur pulsé dans la première chambre. Le mélange de gaz initial confère au jet supersonique une vitesse d'environ 540 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les atomes de baryum (Ba) vaporisés à partir d'une ablation laser sur une pastille solide de Ba métallique adjacente à l'injecteur, viennent réagir avec les molécules de SF_6 du jet pour produire les molécules de BaF. Ce processus induit la création de paquets d'environ 10^5 molécules de BaF par pulse. La zone d'interaction disponible étant d'environ 25 cm, cela nous laisse $\sim 440 \mu\text{s}$ pour interagir avec les molécules via des faisceaux lumineux notamment.

Cette zone d'interaction est séparée de la première chambre, dite d'expansion, et se termine à la zone de détection. La séparation des chambres est faite par un écorceur, qui effectue une sélection spatiale du jet contrôlant la dispersion en vitesse transverse des molécules. Pour interagir avec ces molécules, les lasers d'interaction se propagent en sens inverse du jet moléculaire, et sont produits par des dispositifs construits à partir d'amplificateurs optiques (Tapered Amplifiers, TA) basés sur des matériaux semi-conducteurs, et installés sur une table optique dans le prolongement de la chambre d'expérience. A la fin de la zone d'interaction, la détection est faite par une ionisation à 2 photons à travers un procédé REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation) grâce à un laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) accordable, aux alentours de 490 nm. Les ions BaF^+ sont ensuite détectés par des galettes micro-canaux (Micro Channel Plates, MCP).

L'ensemble de l'expérience est synchronisé par ordinateur à une fréquence de 10 Hz.

Chapitre 3

Les lasers

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons discuter de l'élaboration et de l'étude d'une nouvelle source optique dans le domaine proche infra-rouge. Le but est de l'utiliser dans le cadre du refroidissement des degrés internes de liberté des molécules de BaF, donc vibration et rotation, via l'excitation de transitions optiques. Dans le cas général, on veut densifier les populations sur les bas niveaux vibrationnels et rotationnels; dans notre expérience, cet objectif se traduit par l'excitation des transitions telles que $\Delta v = -1$ pour la vibration et $\Delta J = -1$ pour la rotation. Ces transitions sont schématisées en Figure 3.1.

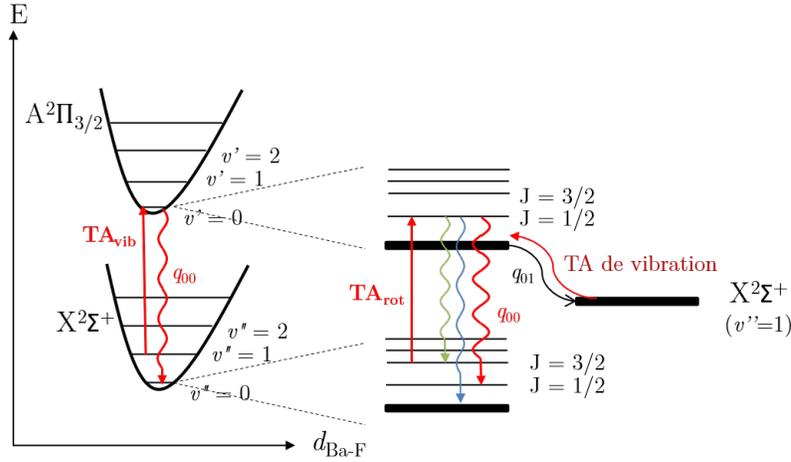


FIGURE 3.1 – Illustration des schémas de transitions pour les refroidissements vibrationnel à gauche et rotationnel à droite. Pour la vibration, on excite des transitions en $\Delta v = -1$ en profitant du facteur de FC q_{00} très proche de 1 pour relaxer avec $\Delta v = 0$. Pour la rotation on excite en $\Delta v = 0$ et $\Delta J = -1$, ce qui implique une fuite vers $v'' = 1$ après plusieurs cycles. La rotation se relaxe en $\Delta J = 0$ et $+1$ de manière non négligeable, il faudra donc beaucoup de cycles pour refroidir la population.

Cet objectif implique des contraintes nécessaires à respecter quant aux paramètres de la source finale. Pour le refroidissement vibrationnel la source optique doit être accordable pour atteindre différentes transitions (quelques centaines de GHz). Pour exciter les transitions rotationnelles, il faut que la largeur spectrale de la source soit ajustable pour sélectionner les branches que l'on souhaite exciter (P, Q, R, ...) sans disperser la population rotationnelle au cours du cyclage. Les sources finales doivent donc avoir un spectre à la fois réglable en largeur et en position dans le domaine spectral où se situent les transitions vibrationnelles et rotationnelles utiles.

Les molécules que l'on veut exciter sont produites en jet supersonique et ont un temps maximum d'interaction limité par leur propagation dans l'enceinte, à savoir environ 440 μs . Il faut donc une source avec une densité spectrale suffisamment élevée pour effectuer le transfert de population efficacement dans le temps imparti.

3.1.1 Les sources optiques pour le refroidissement ro-vibrationnel

Actuellement en Near Infra-Red (NIR, proche infrarouge), plusieurs types de sources continues existent. On pourra trouver aussi différents lasers produits commercialement, mais avec une limite forte : le taux de répétition. En effet, pour le refroidissement, on veut que les molécules de BaF effectuent plusieurs transitions pendant leur temps d'interaction maximum. Mais beaucoup de modèles commerciaux sont cadencés de 10 Hz à 10 kHz, ce qui est insuffisant pour interagir correctement dans notre jet supersonique car il faudrait un taux de répétition comparable au temps de vie du niveau électronique excité lors du pompage optique pour être efficace. Une solution à cette problématique serait d'utiliser un laser femtoseconde, qui peut avoir des périodes de répétition de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes pour des pulses d'une durée d'environ 100 fs et une puissance moyenne raisonnable, mais qui reste faible pour notre application. Nous disposons d'un laser femtoseconde cadencé à 80 MHz avec une puissance moyenne de 1.5 W pour des impulsions de 100 fs, ce qui donne un rapport cyclique $8 \cdot 10^{-6}$ et une puissance crête de 187 kW. Dans notre expérience, en 440 μ s d'interaction disponible, on pourrait donc appliquer 36666 impulsions avant la détection. Mais avec ce laser, pour avoir une probabilité d'excitation proche de 1 pour les transitions utiles au refroidissement vibrationnel, on peut estimer qu'il faut environ 100000 impulsions, donc bien plus que l'on ne peut en produire dans le temps d'expérience comme montré plus loin en Table 3.2. Le défaut de cette option est aussi le coût : il faut compter environ 50 k€ pour un laser femtoseconde, et la valeur totale peut atteindre 100 k€ en comptant le laser de pompe, et l'environnement nécessaire au bon fonctionnement de l'appareil.

Pour les sources continues, les premières sont les sources à incandescence, qui suivent la loi du corps noir, avec des largeurs spectrales > 100 THz, mais des densités spectrale de puissance faibles. Pour les largeurs de l'ordre de 100 THz, on peut utiliser des diodes blanches notamment, mais celles-ci ont l'inconvénient d'avoir des facteurs de qualité de faisceau assez mauvais pour des sources de puissances élevées, mais aussi des densités de puissance spectrale assez faibles sur les intervalles spectraux réduits qui sont utiles en refroidissement optique. Pour des largeurs d'environ 1 THz, on trouve surtout des diodes électroluminescentes (LEDs) « étroites », ou des sources d'émission spontanée amplifiée (ASE) avec des densités spectrales de puissance plus grandes que pour les corps noirs, mais qui restent faibles pour des applications d'interaction avec des molécules/atomes. Enfin pour des largeurs spectrales entre 1 THz et quelques GHz, on trouve des sources lasers qui produisent des densités spectrales de puissances élevées, mais qui se révèlent souvent trop fines spectralement pour des expériences de refroidissement vibrationnel et/ou rotationnel qui doivent exciter de multiples transitions optiques. Un exemple de source pour cet intervalle sont les diodes de puissance, qui peuvent délivrer 7 W et plus dans la région spectrale qui nous intéresse (~ 850 nm), ou encore des dispositifs de « stacks » qui consistent à empiler plusieurs émetteurs à semi-conducteur. Le problème majeur de ces deux derniers types de sources est qu'elles ont des modes de propagation très mauvais, ce qui conduit à une dégradation du façonnage spectral mais rend aussi impossible la bonne collimation des faisceaux sur notre jet de molécules.

On se retrouve donc avec un domaine intermédiaire où les lasers sont souvent trop fins, ou ne fournissent pas une densité spectrale de puissance nécessaire et où les sources ASE/LEDs ont des densités spectrales de puissance trop faibles. Pour obtenir des sources dans les bonnes gammes et avec une bonne densité spectrale de puissance, on peut passer par la modulation de phase d'une source laser fine comme montré par A. Harish *et al.* [39] qui obtiennent des raies avec une largeur de 0.5 GHz, via un générateur de formes arbitraires. Une autre alternative est d'alimenter un amplificateur optique, soit à fibre soit semi-conducteur, pour les forcer à émettre un spectre large avec une puissance haute [40].

Nous avons choisi de développer une source basée sur un amplificateur optique à semi-conducteur, ou Tapered Amplifier (TA). Cette approche permet d'obtenir un faisceau continu, avec des puissances nominales en sortie de l'amplificateur de 2 ou 3 W selon les modèles. Le spectre de ces sources peut être façonné en agissant sur la lumière injectée dans le milieu à gain, ce qui permet de conserver une puissance équivalente en sortie du dispositif.

3.1.2 Les premières sources

Lors de mon arrivée dans l'équipe MFC, des expériences de refroidissement rotationnel et vibrationnel avaient déjà commencé, mais en utilisant des sources optiques et des techniques de façonnage spectral différentes. Dans les travaux de cette thèse, nous avons amélioré les sources utilisées et effectué une étude approfondie de celles-ci.

Pour effectuer les transitions rotationnelles, la source utilisée avant mon arrivée était une diode de puissance centrée autour de 860 nm et d'environ 3 nm de largeur spectrale, capable de délivrer jusqu'à 7 W. Mais cette source présentait un inconvénient : des facteurs de qualité du faisceau M^2 , qui représente la différence de divergence avec un faisceau gaussien parfait (qui vaut 1 pour ce dernier), très élevés, d'environ 80 pour l'axe vertical et 20 pour l'axe horizontal. Cela avait pour conséquence de limiter la résolution de la sélection spectrale, mais aussi de rendre très difficile de collimater sur une distance suffisante le faisceau de la diode pour recouvrir efficacement le jet moléculaire. De plus, lorsqu'on effectuait une sélection spectrale, qui sera discutée plus loin, la seule solution était d'amputer directement les fréquences non voulues sans pour autant densifier la puissance dans les zones spectrales correspondant aux résonances moléculaires à exciter. En résumé, cette source n'offrait pas une densité spectrale suffisante et la résolution du façonnage n'était pas optimale à cause de ses propriétés de propagation, bien moins bonnes que celles d'un faisceau gaussien (pour lequel $M^2=1$).

Au cours de cette thèse, nous avons donc choisi de remplacer cette source par un montage basé sur un amplificateur à semi-conducteur, qui est un amplificateur optique composé d'un semi-conducteur de forme évasée. Ce type de source optique a des coefficients M^2 entre 1 et 2 généralement, très bons comparés à ceux de la diode 7 W précédente. L'idée de base est d'envoyer l'émission spontanée du semi-conducteur, qui a une largeur spectrale d'environ 10 nm, vers un système de façonnage spectral, puis de la « rétro-injecter » dans le TA pour l'amplifier. De cette manière, le faisceau en sortie de l'amplificateur aura non seulement des bons facteurs de propagation, mais aussi une puissance concentrée

uniquement dans les fréquences conservées par la sélection. Pour des raisons de densité de puissance spectrale et de stabilité de la source, le dispositif optique final utilisé pour le refroidissement rotationnel des molécules utilise deux TA 3 W : le premier fonctionne en rétro-injection, puis est façonné spectralement pour injecter le second en tant que source externe, comme nous le verrons au cours de ce chapitre.

Le dispositif utilisé avant mon arrivée pour le refroidissement optique de la vibration était déjà une ligne basée sur un TA en rétro-injection. Dans ce montage, l'émission spontanée était façonnée par une cavité Fabry-Pérot (FP). Pour cela, on envoie le faisceau dans une cavité composée de deux miroirs qui se font face et dont les coefficients de réflexion sont choisis par l'utilisateur. Cela nous permettait d'obtenir en sortie de cavité un spectre composé d'un ensemble de pics régulièrement espacés en longueur d'onde et avec une largeur de pics qui dépend de la réflectivité des miroirs utilisés dans la cavité. Un exemple de spectre est montré en Figure 3.2, où l'on observe qu'il était possible de créer des pics avec un espacement comparable à l'espacement entre les raies vibrationnelles de la molécule de BaF. Avec ce montage, modifier la largeur des raies était compliqué car cela nécessitait de démonter la cavité FP pour changer les miroirs, puis réajuster la longueur de celle-ci et réoptimiser l'alignement de l'injection dans l'amplificateur. Enfin, avoir plusieurs raies est utile lorsqu'on veut pomper plusieurs niveaux vibrationnels simultanément, mais puisque le nombre de pics n'est pas fixé par l'utilisateur, cela implique qu'une partie de la puissance spectrale amplifiée est perdue dans des pics qui ne sont pas forcément à des fréquences utiles.

Pour les expériences d'optimisation du refroidissement rotationnel, nous avons choisi de modifier ce mode de façonnage en le remplaçant par une « ligne 4f repliée », dont le principe est expliqué plus loin en partie 3.2.2.1. La raison de ce changement provient du fait que nous n'avons pas besoin de pomper plusieurs niveaux vibrationnels simultanément pour ces expériences.

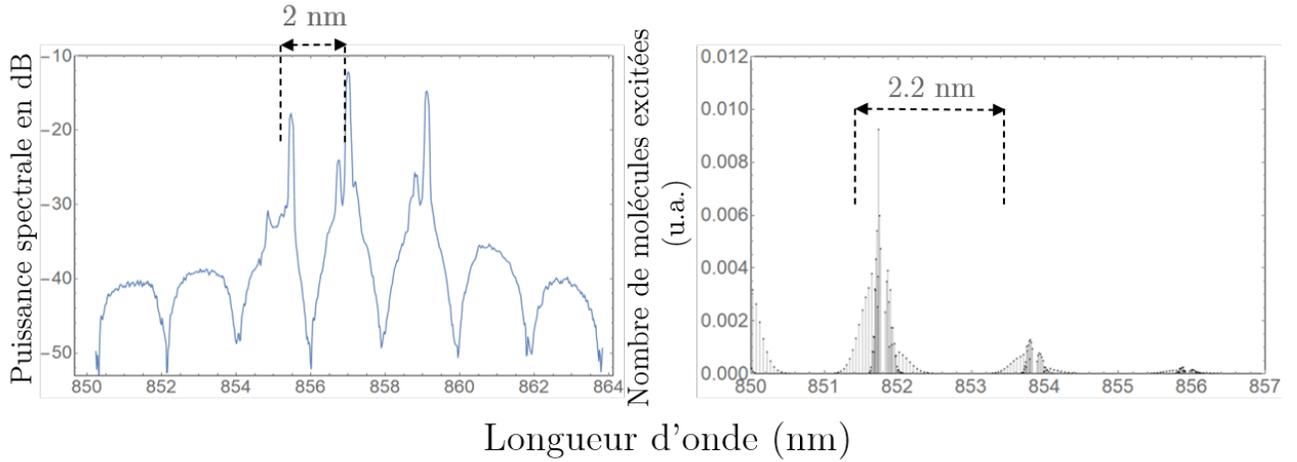


FIGURE 3.2 – À gauche, spectre obtenu avec un TA 2 W dont l’émission spontanée est injectée dans une cavité Fabry-Pérot avant d’être rétro-injectée dans l’amplificateur. La largeur et l’espacement des pics est modulable en changeant la réflectivité des miroir et la longueur de la cavité. Ici deux miroirs avec un coefficient de réflexion de 50% sont utilisés, pour un courant d’alimentation du TA de 3,8 A. À droite, positions des transitions en $\Delta v = -1$ calculées avec PGOPHER en utilisant les données spectroscopiques de [25].

3.2 Étude des Tapered Amplifiers

La méthode de mesure du gain dans un TA, ainsi que le montage expérimental correspondant, sont présentés en annexe.

3.2.1 Présentation générale des Tapered Amplifiers

Dans les travaux présentés ici, deux modèles commerciaux de TA sont utilisés, avec des puissances de sorties nominales de 2 et 3 W respectivement. Le 2 W est un modèle 2W EYP-TPA-0850 vendu par TOPTICA eagleyard et le 3 W un TA-0860-3000-DHP, vendu par Dilas. De manière générale, un Tapered Amplifier est un dispositif basé sur un semi-conducteur de forme évasée, comme montré en Figure 3.3. La face arrière, de surface utile de plus petite taille, est celle dans laquelle on va injecter la lumière que l’on veut amplifier, et la face de sortie (ou face avant) de laquelle sera émise la lumière amplifiée avec la puissance annoncée, si les conditions d’utilisations sont respectées. Lorsqu’un TA n’est pas injecté, une lumière est quand même émise : c’est un spectre qui correspond à l’émission spontanée amplifiée (ASE) du semi-conducteur, mais avec des puissances bien inférieures comparées au régime d’amplification.

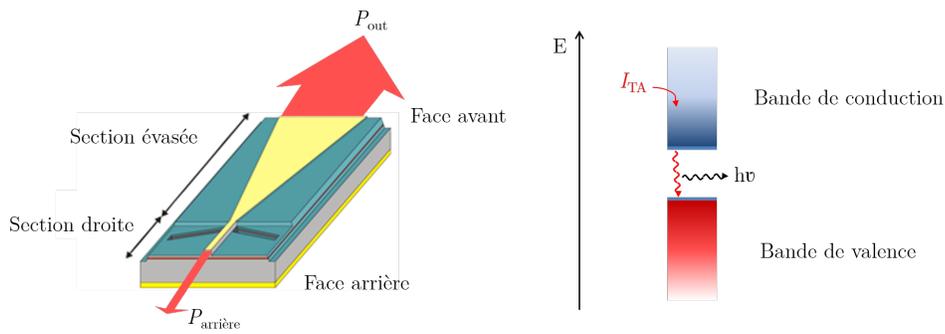


FIGURE 3.3 – Schéma d'un Tapered Amplifier, adapté depuis le site du fabricant Dilas, et principe de fonctionnement de l'émissions spontanée.

Les propriétés d'émission des TA dépendent de plusieurs paramètres que l'utilisateur contrôle : tout d'abord, le courant d'alimentation (noté I_{TA}), ainsi que les caractéristiques de la source d'injection (puissance P_{inj} et forme spectrale principalement), sa longueur d'onde par rapport à la région où le gain est important et la température du dispositif. Sur la table d'expérience, chaque TA est monté sur un module Peltier, lui-même fixé à une monture en cuivre, dans laquelle passe un courant d'eau refroidie par un chiller. Le Peltier est relié à une thermistance enduite de pâte thermique et insérée dans la monture du TA pour mesurer la température en temps réel, rendant ainsi la température du dispositif ajustable. Celle-ci est généralement fixée à 25°C .

Les caractéristiques de construction du TA, comme les coefficients de réflexion des faces avant et arrière, sont fixés par un revêtement anti-réflexion. Ce revêtement a pour rôle d'assurer que le comportement majoritaire de l'amplification ne soit pas celui d'une cavité, qui modifierait le façonnage du spectre, ainsi que de prévenir l'endommagement du milieu à gain à cause d'une trop grande puissance rétro-réfléchi. Ce revêtement est particulièrement efficace en face avant, où la puissance dans l'amplificateur est la plus grande, pour éviter d'endommager le semi-conducteur en redirigeant trop de puissance vers la face arrière.

Ces paramètres et leurs limites sont regroupés dans le Tableau 3.1 pour les deux modèles de TA utilisés.

Modèle de TA	2W EYP-TPA-0850	3W TA-0860-3000-DHP
I_{TA} max. (A)	3.5	5
P_{inj} max. (W)	0.05	0.03
P_{out} max. (W)	2	3
$\lambda_{centrale}$ (nm)	850	855
R_{avant} (%)	<0.03 %	<0.01 %
$R_{arrière}$ (%)	<0.03 %	<0.01 %
I_C (A)	2.2	2.2
M^2	1.2	1.7

TABLE 3.1 – Paramètres des TA. P_{inj} représente la puissance d’injection en régime d’amplification, P_{out} la puissance de sortie en face avant, $\lambda_{centrale}$ la longueur d’onde centrale, $R_{avant/arrière}$ les coefficients de réflexions des faces avant et arrière. Les P_{out} maximum correspondent à la puissance maximale de sortie selon les données du constructeur.

3.2.1.1 Émission spontanée amplifiée en absence d’injection

Le fait d’utiliser des semi-conducteurs implique que même sans aucune injection, l’application d’un courant d’alimentation va générer une luminescence en peuplant la bande de conduction en électrons, qui, par recombinaison radiative, vont se relaxer en émettant des photons (cf Figure 3.3). On parlera dans ce cas de régime d’émission spontanée. Si I_{TA} est trop faible, seuls les photons produits proches des faces avant et arrière pourront sortir du semi-conducteur, car le milieu sera absorbant. Si I_{TA} est suffisant, un photon émis dans le cristal sera amplifié jusqu’à sortir par l’une ou l’autre des faces. Cette lumière est alors qualifiée d’émission spontanée amplifiée, ou ASE.

Dans le cas des TA que nous utilisons, le ratio P_{out}/P_{rear} , où P_{rear} est la puissance émise par la face arrière, différente de P_{inj} , et P_{out} est la puissance de sortie en face avant, varie de 3 à 10 en fonction du courant comme illustré en Figure 3.4. Cela veut dire que, peu importe la valeur que prend I_{TA} , la puissance de l’ASE de la face avant sera toujours supérieure à celle de la face arrière. Cette différence est liée à la forme du semi-conducteur qui est évasé, avec une face avant plus grande que la face arrière.

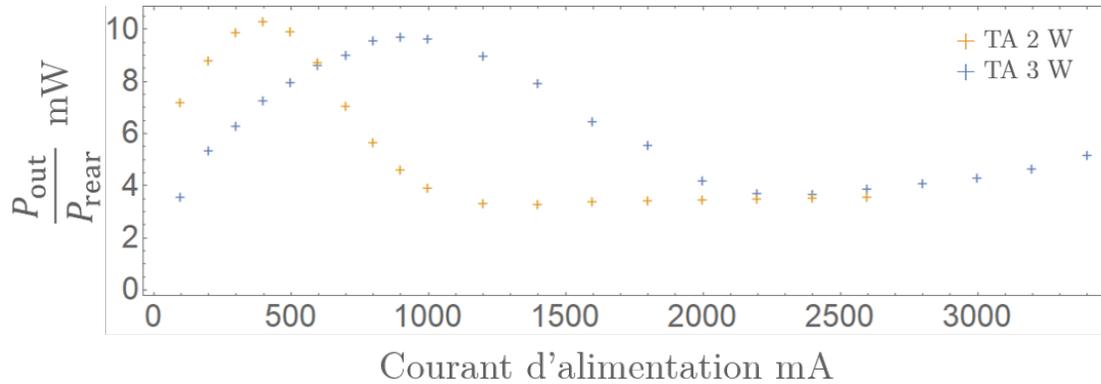


FIGURE 3.4 – Mesure des ratios entre les puissances de sortie des faces avant et arrière des TA en fonction de I_{TA} . Pour les deux modèles de TA, on constate une évolution non linéaire en fonction de I_{TA} jusqu'à une certaine valeur de courant (environ 1 A pour le 2 W et 2.2 A pour le 3 W), suivie d'une stabilisation.

En émission spontanée, le TA 2 W délivre une puissance maximum d'environ 120 mW en face avant et 35 mW en face arrière pour $I_{TA} = 2$ A. À son courant d'alimentation maximum, le TA 3 W délivre environ 700 mW et 150 mW en face avant et arrière respectivement. De manière générale, l'ASE des dispositifs TA est polarisée à environ 80% horizontalement.

Le courant d'alimentation critique, noté I_C , est un paramètre expérimental qui correspond au courant d'alimentation limite au-delà duquel le spectre des TA, en régime d'émission spontanée, passe d'une forme « lisse » à une structure où des pics « parasites » sont présents (régime que l'on considère comme instable). Ces pics parasites résultent de l'emballement de l'amplification sur certaines fréquences, celles-ci n'étant pas fixes. Ces pics sont localisés dans la région spectrale où le gain du semi-conducteur est le plus important. Une illustration de ce phénomène est montrée en Figure 3.5. Les spectres sont enregistrés par un analyseur de spectre ANDO AQ6317B, avec une résolution de 0.01 nm.

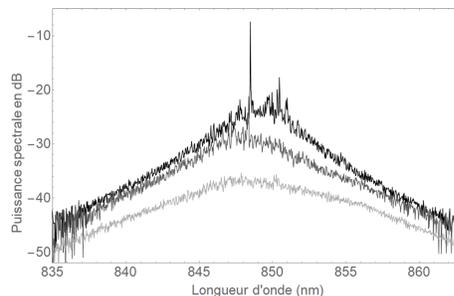


FIGURE 3.5 – Effet de I_{TA} sur la forme du spectre pour le TA 2 W en régime d'émission spontanée sans injection. $I_{TA} = 1.8, 2.2$ et 3.0 A pour les spectres gris clair, gris foncé et noir respectivement. En émission spontanée, on a un courant d'alimentation critique $I_C \approx 2.2$ A. Un pic parasite est visible à environ 849 nm.

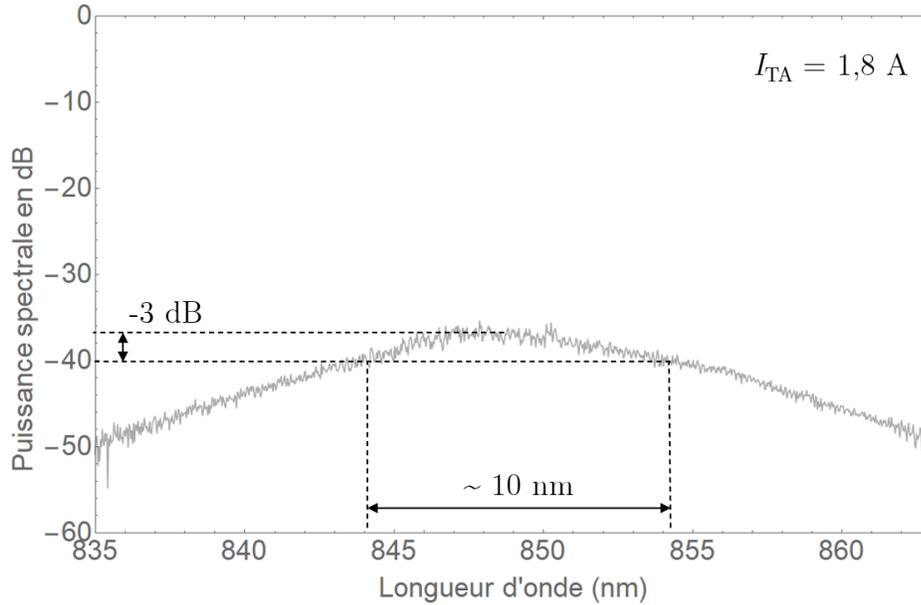


FIGURE 3.6 – Mesure de FWHM, ce qui revient à la largeur à -3 dB du maximum, pour un spectre d’émission spontanée du TA 2 W, à $I_{TA} = 1.8$ A.

3.2.1.2 Caractéristiques des spectres sans injection

Pour les deux types de TA, dont un exemple de spectre pour le TA 2 W est montré en Figure 3.6, on a une largeur à mi-hauteur (FWHM) d’environ 10 nm pour des valeurs de I_{TA} proches de I_C .

Sur les spectres observés en face avant des TA, deux types de perturbations sont présentes : des modulations périodiques, illustrées en Figure 3.7 (effets d’interférences, réflexions), et des pics intenses dans la zone du maximum d’émission, observés pour des courants plus forts. Lorsque ces pics parasites sont présents, les TA entrent dans le régime instable illustré en Figure 3.5, où les pics parasites changent aléatoirement de position.

Dans les deux types de TA, on peut voir une modulation périodique sur l’ASE des TA, qui est présente sur l’ensemble du spectre d’émission spontanée, avec une période de l’ordre de 0.02 nm. Cette période est en accord avec un effet de cavité qui correspond aux tailles des semi-conducteurs, et ce pour toutes valeurs de I_{TA} . Par exemple, pour le TA 3 W, si l’on prend l’exemple de la modulation montrée dans l’encart de la Figure 3.7, on observe une amplitude de modulation de la puissance de l’ASE de $\Delta P_{dB} = 0.5$ dB pour un gain « simple passage » $G_s = 25$ dB. Ici, G_s correspond au gain où les seules pertes sont les pertes de diffusion dans le système ; les pertes d’insertion ne sont donc pas prises en compte. De manière générale, on peut évaluer G_s tel que $G_s \approx G_0$, où G_0 est le « gain petit signal », qui ne tient pas compte des effets de saturation et que l’on peut mesurer expérimentalement comme le rapport P_{out}/P_{inj} mesuré à faible puissance d’injection (et donc en absence d’effets de saturation). Il peut aussi être défini comme $G_0 = \exp(g_0 L)$, où g_0 est le coefficient de gain associé exprimé en m^{-1} et L la longueur du milieu à gain.

A partir de cette observation, on peut remonter à une estimation des coefficients de réflexion des faces avant et arrière par la relation [41] :

$$R = \frac{1}{G_0} \frac{\Delta P_{\text{dB}} + 1}{\Delta P_{\text{dB}} - 1} \quad (3.1)$$

où le coefficient R est défini comme $R = \sqrt{R_{\text{avant}} R_{\text{arrière}}}$. On trouve alors dans ce cas $R = 2 \cdot 10^{-4}$, ce qui est en accord avec les données fabricant (cf Table 3.1).

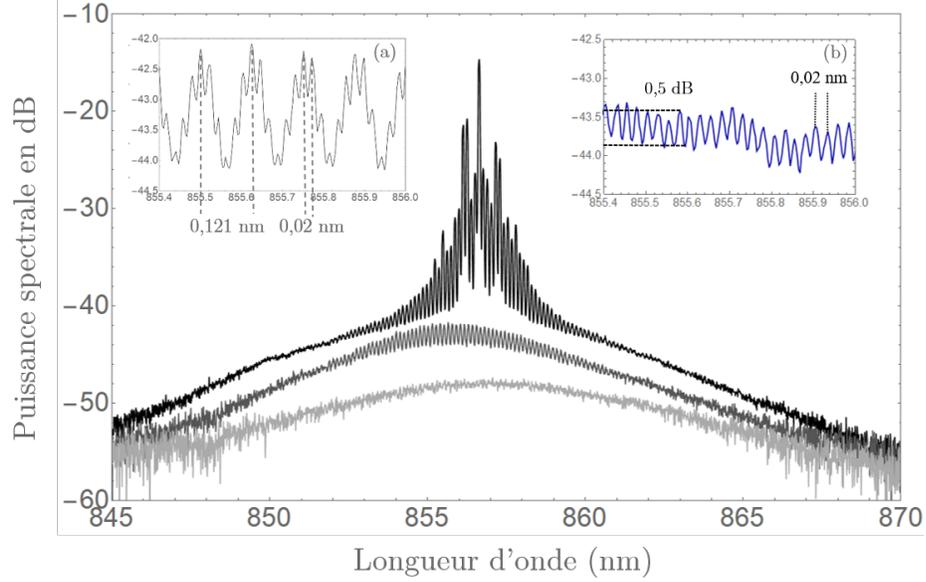


FIGURE 3.7 – Allure des spectres d’ASE des TA 3 W, avec $I_{\text{TA}} = 1.6, 1.9$ et 3 A en gris clair, gris foncé et noir respectivement. (a) Illustration de la double modulation périodique, mesurée pour $I_{\text{TA}} = 4.1$ A . (b) Illustration de la modulation de période 0.02 nm, extraite de la courbe avec $I_{\text{TA}} = 1.9$ A.

Dans les spectres des TA 3 W, une modulation périodique supplémentaire qui se combine à celle de période 0.02 nm est présente dans les spectres, comme montrée en Figure 3.7. Cette modulation a une période d’environ 0.121 nm, ce qui correspondrait à une cavité d’une longueur de 1 mm ce qui est bien inférieur à la longueur des semi-conducteurs. Cette longueur ne correspondant à aucune dimension connue de l’amplificateur, nous n’avons pas réussi à en déterminer l’origine. De plus, cette modulation croît fortement avec I_{TA} , puisqu’à 1.9 A dans la Figure 3.7, elle n’est pas visible alors qu’elle devient prédominante pour $I_{\text{TA}} > I_C$. Le TA 2 W quant à lui, ne montre pas de changement de comportement drastique lorsque $I_{\text{TA}} \geq I_C$: très peu de pics parasites apparaissent, seule la modulation à 0.02 nm est distinguable, et la densité de puissance (comparée au modèle 3 W) augmente sensiblement quand on augmente I_{TA} .

3.2.2 Injection par une source optique indépendante large bande

Pour observer le comportement d'un dispositif TA amplifiant une source optique externe large spectralement, nous avons utilisé un système composé de deux TA 3 W identiques. L'avantage principal de ce choix est un très bon accord de mode pour l'injection de l'amplificateur entre le TA étudié et la source optique injectée. Deux montages ont été étudiés : dans le premier, le TA dit d'injection (qui sert de source externe ici) est rétro-injecté par sa propre émission spontanée via un miroir, avec $I_{\text{TA}} = 1.8 \text{ A}$ (donc $< I_{\text{C}}$), dans des conditions telles que le spectre obtenu soit lisse. Avec ce montage, nous obtenons une puissance maximale à l'entrée du TA à injecter de 60 mW, puissance atténuable grâce à la combinaison d'une lame $\lambda/2$ et d'un cube polariseur diviseur de faisceau. Le second montage est similaire, à un détail près : l'ASE du TA d'injection n'est pas directement rétro-injectée dans celui-ci, mais passe d'abord par une ligne 4f nous permettant de façonner la distribution spectrale du faisceau. Un exemple de montage complet est schématisé en Figure 3.8.

3.2.2.1 Source large bande filtrée par une ligne 4f

Une « ligne 4f repliée » [42] consiste à envoyer une lumière sur un réseau de diffraction, pour séparer spatialement les fréquences du faisceau selon l'axe horizontal dans notre cas. Ce faisceau est ensuite envoyé vers une lentille cylindrique, placée de manière à ce que le réseau de diffraction soit au plan focal de la lentille, ce qui donne un faisceau dont les fréquences séparées spatialement sur l'axe horizontal se propagent dans la même direction. Enfin, un miroir est placé de l'autre côté de la lentille au plan focal image, pour que la réflexion se fasse à la position à laquelle les fréquences séparées par le réseau se recombinent en une position propre à chaque fréquence. Ainsi le faisceau fait un aller-retour dans une zone dont la longueur est deux fois la focale de la lentille cylindrique, d'où le nom « ligne 4f repliée ».

Juste devant ce miroir est positionné un dispositif de sélection de fréquences, généralement une fente à largeur ajustable, pour sélectionner les fréquences dont nous autorisons la réflexion par le miroir de renvoi.

Dans les montages utilisant une ligne 4f, nous utilisons un réseau optique de pas $a = \frac{1}{2000}$ mm, avec un angle d'incidence d'environ 78° . Cela nous donne un maximum d'intensité dans l'ordre -1 avec une déviation de l'ordre de 30° . Sur le trajet de l'ordre -1 , on place une lentille cylindrique de focale $f' = 200$ mm de manière précise pour que le réseau et le miroir soient dans les plans de Fourier, et enfin un miroir de renvoi derrière une fente de l'autre côté de la lentille. Le faisceau initial a une largeur $\Delta x_0 \approx 2$ mm. On obtient avec ces paramètres une dispersion angulaire sur l'axe horizontal de ~ 330 nm/rad pour $\lambda = 850$ nm.

On peut déterminer la résolution maximale théorique [42] avec la relation :

$$\Delta\lambda = M^2\lambda \frac{a \times \cos(i)}{\pi \times \Delta x_0} \quad (3.2)$$

avec a le pas du réseau et i l'angle d'incidence, M^2 (ou « M squared », qui vaut 1 pour un faisceau gaussien, 1.2 pour le TA 2 W et 1.7 pour le 3 W - cf Table 3.1) est le facteur de qualité de faisceau. Cela nous donne, avec nos paramètres, $\Delta\lambda = 0.014$ nm pour un faisceau gaussien parfait.

Ce système de filtration de fréquences induit une diminution de la puissance proportionnelle à la taille de la sélection spectrale, ce qui peut nous limiter. En effet, comme expliqué dans la partie précédente, pour qu'un TA fonctionne bien en régime d'amplification, une puissance d'injection minimale est nécessaire, ou le spectre émis par le TA sera celui de son émission spontanée. Prenons l'exemple d'un faisceau initial d'ASE du premier TA 3 W avec une puissance de 200 mW (ce qui correspond à $I_{TA} = 2$ A) en entrée de la ligne 4f. Si l'on effectue une sélection de largeur 1 nm, on obtient en sortie de la ligne 4f une puissance $P_{4f} \leq 20$ mW, en se plaçant au centre de la distribution spectrale du TA, là où le gain est le plus important. Comme nous le verrons par la suite, cette puissance est suffisante pour injecter correctement un TA. Il est donc important, selon la zone spectrale et la largeur sélectionnées, de vérifier que la puissance en sortie de la ligne 4f soit suffisante pour que l'injection du second TA soit efficace.

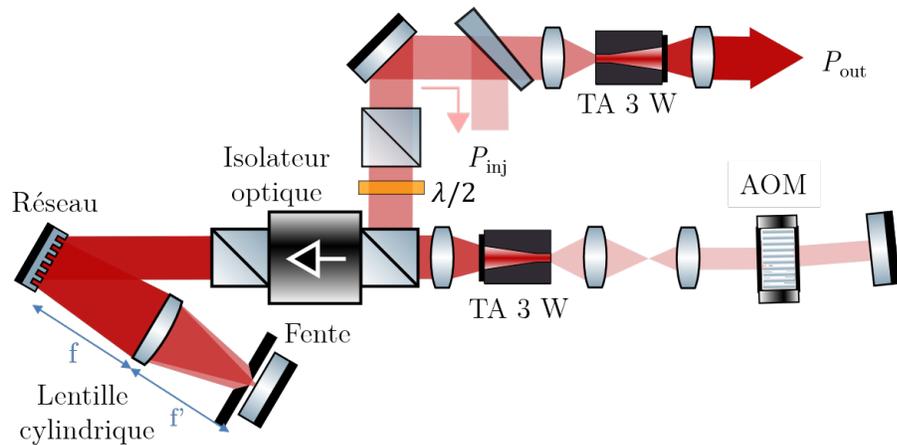


FIGURE 3.8 – Schéma du montage pour injecter un TA avec une source externe spectralement façonnée par une ligne 4f, dont le principe est expliqué en Figure 3.9. Ici la source externe est un autre TA. La présence de l'AOM sur l'injection du TA 3 W sera expliquée dans la partie 3.2.3.2.

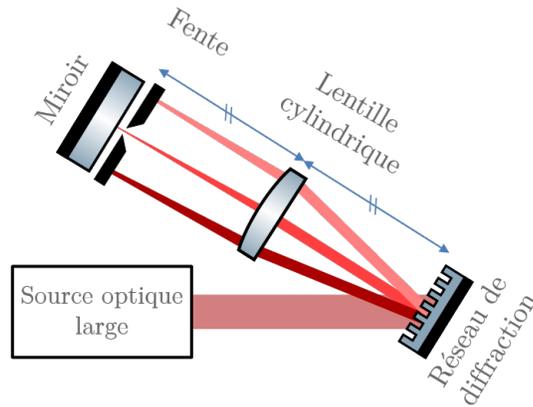


FIGURE 3.9 – Schéma de principe d’une ligne $4f$ pour façonner le spectre d’une source optique large. Les fréquences de la source large sont dispersées angulairement par le réseau de diffraction, avant d’être réalignées par une lentille cylindrique. La fente sélectionne enfin les fréquences qui seront réfléchies par le miroir. Le miroir et le réseau sont tous deux à distance focale de la lentille, le faisceau parcourt donc une distance $|f| + |f'|$ à l’aller puis $|f'| + |f|$ au retour, d’où le nom « ligne $4f$ ».

3.2.2.2 Injection par une source externe large

Pour commencer, nous avons regardé le comportement de l’amplificateur en fonction de la puissance du faisceau d’injection externe, mesures reportées en Figure 3.10. La source utilisée pour l’injection est un TA 3 W, qui fonctionne en rétro-injection avec une stabilisation du spectre grâce à un AOM 80 MHz, processus décrit en partie 3.2.5. Celui-ci sera décrit comme le « TA d’injection » quand il sera utilisé comme source d’injection. Lorsque $I_{TA} = 3.6$ A, on est dans une région supérieure à I_C dans laquelle le spectre d’ASE du TA 3 W est composé de pics parasites intenses. Quand on lui injecte un spectre lisse, ici avec le TA d’injection, on remarque qu’il y a une puissance d’injection pour laquelle le spectre du TA 3 W passe de son ASE à celui du spectre lisse injecté. On remarque qu’il existe une puissance « critique » d’injection, notée P_C , marquant la frontière entre un comportement correspondant au régime d’émission spontanée quand $P_{inj} < P_C$ et un nouveau régime lorsque $P_{inj} > P_C$, pour lequel le spectre amplifié ne sera plus celui de son ASE, mais le spectre émis par le TA d’injection. Dans le cas de nos modèles de TA, ce paramètre est compris entre $P_{inj} = 0.2$ mW et 1 mW en fonction du I_{TA} auquel on se place. C’est ce régime d’amplification, lorsque le TA injecté amplifie et émet le même spectre que sa source d’injection, qui nous intéresse ici.

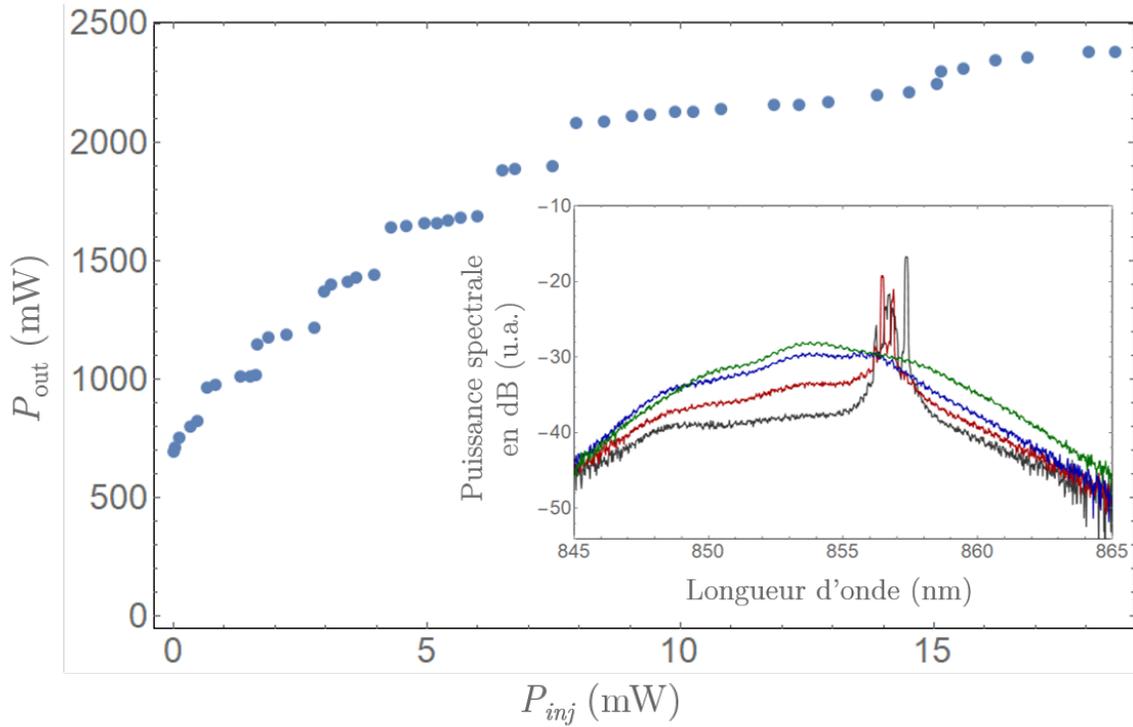


FIGURE 3.10 – Mesures de P_{out} d'un TA 3 W en fonction de P_{inj} par une source externe, avec $I_{\text{TA}} = 3.6$ A. Ici la source externe est un second TA qui fonctionne en rétro-injection avec un AOM, comme décrit plus loin en partie 3.2.5. Le spectre d'injection est similaire au spectre pour $I_{\text{TA}} = 2$ A présenté en Figure 3.17. Dans l'insert sont représentés les spectres en sortie qui correspondent à $P_{\text{inj}} = 0$ (ASE), 0.3, 0.8 et 5.2 mW en noir, rouge, bleu et vert respectivement. Ici, on voit que la puissance d'injection critique P_C se trouve entre 0.3 et 0.8 mW, et pour des P_{inj} plus grands les pics parasites s'effacent et le spectre devient lisse.

Cette puissance critique d'injection varie peu avec le courant d'injection I_{TA} . Quand on regarde la Figure 3.10, la puissance de sortie augmente bien avec la puissance d'injection, mais on constate que cette augmentation se fait en escalier. C'est-à-dire que dans cette progression, on a des sauts de puissance qui séparent des paliers dans lesquels la variation de puissance est plus faible. L'origine de cet effet n'est pas élucidée, mais ne pose pas de problème pour nos expériences. Après échange avec le fabricant, aucune conclusion certaine n'a pu être avancée, car les tests standards utilisent une source d'injection fine et ne montrent pas ce comportement. L'hypothèse avancée est que cet effet viendrait du fait qu'on injecte une source large spectralement, ce qui pourrait conduire à des sauts de modes auxquels seraient associés les sauts de puissance.

L'évolution de la puissance de sortie des TA montre, pour une puissance d'injection fixe, un effet de seuil en fonction de I_{TA} , qui est illustrée en Figure 3.11. Une première zone pour les bas courants d'alimentation où P_{out} augmente très peu pour $I_{\text{TA}} \lesssim 0.6$ A, puis une seconde région pour $I_{\text{TA}} > 0.6$ A où elle augmente bien plus rapidement.

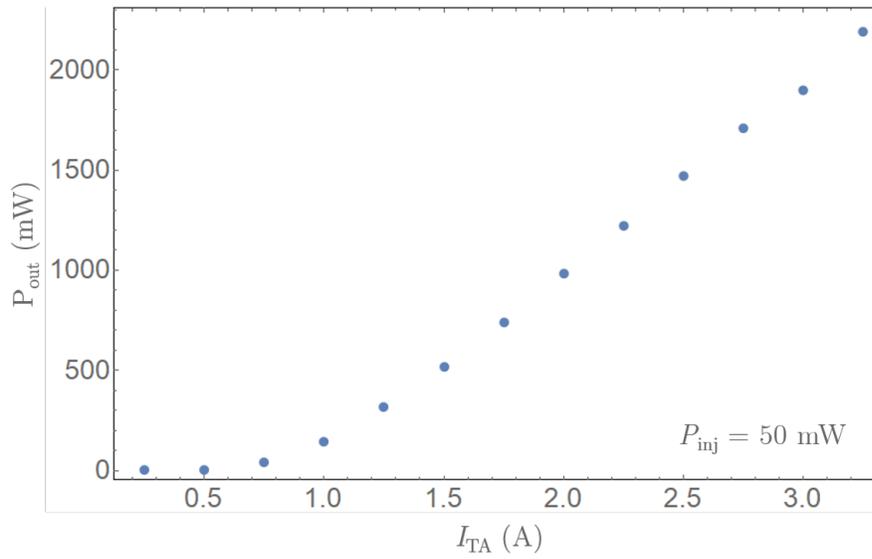


FIGURE 3.11 – P_{out} en fonction de I_{TA} pour un TA 3 W injecté par une source externe avec $P_{inj} = 50$ mW fixe. Ici, la source externe est un TA 3 W identique avec un spectre large et stable.

Comme la puissance de sortie en face avant, la distribution de puissance spectrale est modifiée en fonction de I_{TA} . En Figure 3.12 est représenté l'écart-type de la distribution spectrale pondérée en fonction du courant d'injection à P_{inj} fixe. Pour obtenir ces points, on mesure plusieurs spectres en fonction de I_{TA} à P_{inj} fixe. On pondère ensuite chaque longueur d'onde par la puissance mesurée qui lui est associée dans le spectre, puis on détermine l'écart-type de cette distribution spectrale pondérée par la puissance. On voit que la puissance spectrale est densifiée autour d'une longueur d'onde, jusqu'à atteindre un plateau qui suggère le présence d'un phénomène de saturation du gain.

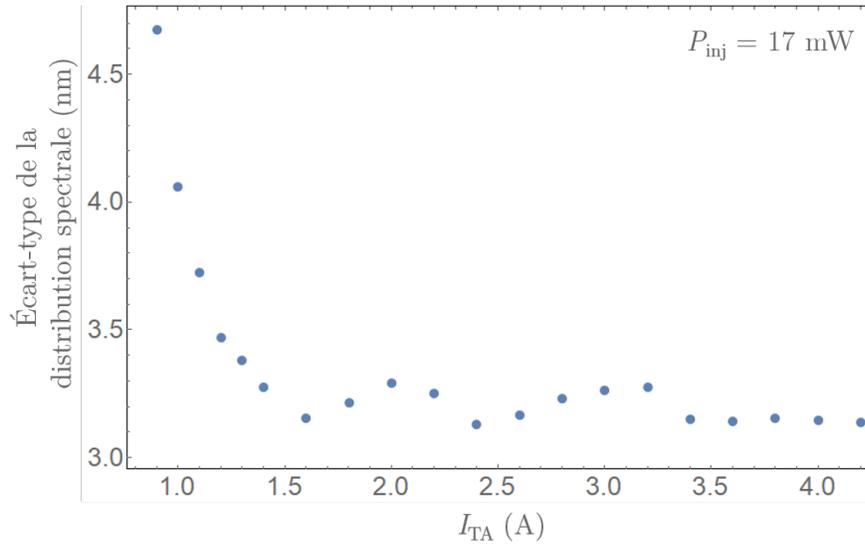


FIGURE 3.12 – Écart-type de la distribution spectrale pondérée par la puissance en fonction de I_{TA} pour une puissance d’injection fixe.

3.2.3 Régime d’amplification d’un TA avec rétro-injection de son ASE

Les montages présentés pour l’étude du comportement des TA en régime d’amplification avec une injection par une source externe nécessitent forcément une source optique distincte de l’amplificateur pour être mis en place. Or, comme on l’a montré plus tôt, les TA ont une émission spontanée qui est émise par les faces avant et arrière de leur semi-conducteur. Dans cette partie, nous allons regarder les effets produits lorsque l’émission spontanée amplifiée d’un TA est rétro-injectée dans l’amplificateur. Ici, nous séparerons l’étude entre les différents modèles de TA, car le TA 2 W semble avoir un comportement plus stable que le 3 W, qui a nécessité des ajustements plus importants pour trouver un régime de fonctionnement stable.

Deux types de montages sont principalement utilisés ici : le premier consiste simplement à installer un miroir de renvoi du côté de la face arrière du TA. Le second consiste à utiliser une ligne 4f sur l’émission spontanée pour la façonner spectralement avant de la rétro-injecter. Dans les deux cas, un couple cube polariseur - lame $\lambda/2$ est installé sur le trajet pour nous permettre d’ajuster la puissance d’injection. Les schémas des montages correspondants sont présentés en Figure 3.13. Enfin, l’objectif étant d’obtenir le plus de puissance possible avec un spectre façonné en sortie, on se placera généralement dans des conditions où I_{TA} est grand.

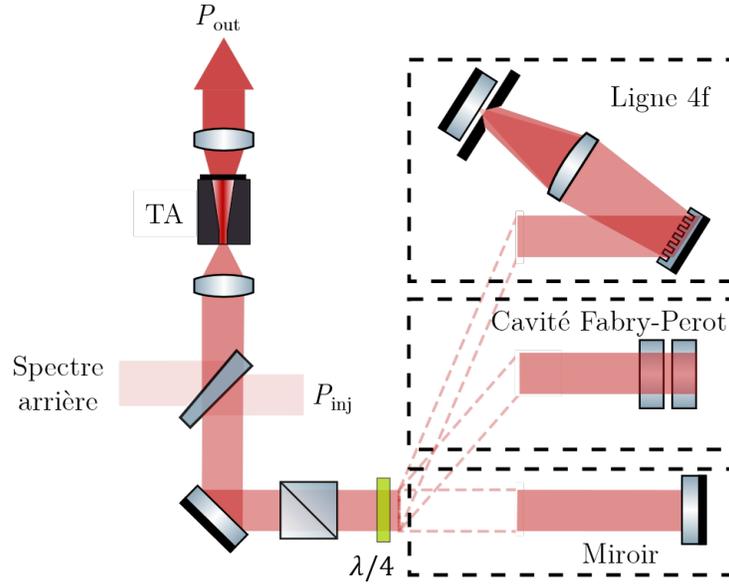


FIGURE 3.13 – Schémas des différents montages possibles pour observer le régime de rétro-injection. Le montage avec une cavité Fabry-Pérot correspond au montage initialement en place au début de la thèse pour façonner les spectres, mais n’est pas utilisé dans les expériences présentées ici. Le montage est prévu pour pouvoir observer le spectre de l’émission du semi conducteur émis par la face arrière pendant les expériences.

3.2.3.1 TA 2W

Rétro-injection par un miroir simple

On commence par regarder ce qu’il se passe en fonction de P_{inj} , avec $I_{TA} > I_C$, mesures illustrées en Figure 3.14. Trois régions sont à distinguer ici : lorsque P_{inj} est faible, une région moyenne, et lorsque P_{inj} est fort vis-à-vis des spécifications constructeur. Tout d’abord, on observe que sur la gamme de P_{inj} disponible, la puissance de sortie finale augmente en fonction de l’injection jusqu’à $P_{inj} = 70$ mW, ce qui est déjà bien au-dessus de la puissance d’injection maximum recommandée (cf Table 3.1). De plus, cette croissance semble être linéaire en fonction de P_{inj} sur cette même gamme. Au-delà de 70 mW d’injection, le gain semble diminuer et P_{out} croît de plus en plus faiblement quand P_{inj} augmente.

Regardons maintenant la forme des spectres dans ces conditions. Comme montré en Figure 3.14, lorsque P_{inj} est faible, des pics parasites apparaissent. Quand on augmente P_{inj} , les pics parasites disparaissent et la distribution devient lisse. Toutefois, la distribution est plus étroite que celle de l’ASE sans pics parasites et rétrécit quand P_{inj} augmente. Dans ce régime de fonctionnement, qui serait le plus proche de celui utilisable en expérience, on obtient au maximum des puissances de l’ordre de 1 W, loin des performances possibles de 2 W du TA.

Si l’on continue à augmenter P_{inj} , on atteint un régime où la puissance est concentrée

dans la région centrale de la bande de gain, avec un spectre plus resserré autour de cette région, mais avec un retour de pics parasites, plus larges qu'à faible P_{inj} , illustré en Figure 3.14 (c). On constate plus largement que, dans ce cas, le spectre s'affine et des pics commencent à se distinguer notamment autour de 850 nm et 849 nm environ.

Rétro-injection par une ligne 4f

Lorsque le TA 2 W est rétro-injecté via une ligne 4f, le comportement est globalement similaire à celui d'une rétro-injection par un spectre large. Si l'on regarde ce qu'il se passe en fonction de la taille de la fente de sélection sans ajuster la puissance d'injection, on voit comme prévu que P_{inj} et P_{out} augmentent avec la taille de la sélection, jusqu'à une largeur limite pour laquelle les puissances se stabilisent et seule la forme du spectre change.

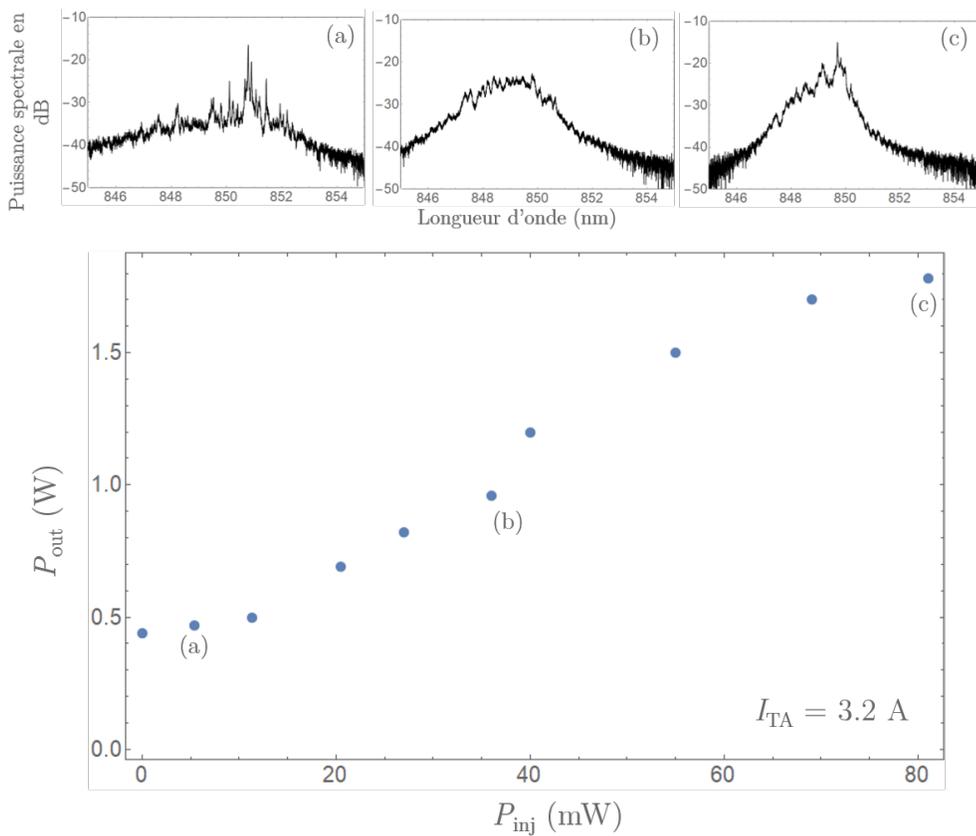


FIGURE 3.14 – P_{out} en fonction de P_{inj} pour le TA 2 W en rétro-injection, avec un courant d'alimentation de $I_{TA} = 3.2$ A. En (a), (b) et (c), spectres des trois régimes d'émission à P_{inj} faible, intermédiaire et fort respectivement. Chaque spectre (a), (b) et (c) est associé à la mesure de P_{out} en fonction de P_{inj} qui lui correspond sur le graphique.

On retrouve trois régimes quand on regarde le comportement en fonction de P_{inj} . Ici, quand P_{inj} est faible on voit que l'ASE domine. Au fur et à mesure que l'on augmente P_{inj} , la puissance se concentre dans le spectre sélectionné au détriment des ailes de l'ASE qui

s'effacent. Dans une zone intermédiaire, on obtient bien le spectre sélectionné par la ligne 4f, avec parfois l'apparition de pics parasites. Mais, contrairement à une injection large spectralement, on peut cette fois optimiser le spectre en ajustant la position de la fente de sélection. En effet, en variant très faiblement la largeur de la position centrale de la fente, on parvient, la majorité du temps, à obtenir un spectre lisse avec les paramètres voulus. Enfin, quand P_{inj} devient trop grand, alors le TA concentre la puissance dans un pic et il devient difficile d'obtenir un spectre assez large avec une puissance bien répartie.

En conclusion, lorsqu'on se trouve dans la zone intermédiaire de P_{inj} , on arrive à obtenir des puissances de sortie entre 1.5 et 2 W en fonction de la zone spectrale, tout en ayant une puissance bien répartie dans la gamme spectrale sélectionnée, et non concentrée dans un seul pic fin.

3.2.3.2 TA 3 W

Rétro-injection par un miroir simple

Dans le cas du TA 3W, dès que le milieu amplificateur est injecté avec une très faible puissance, des pics parasites intenses apparaissent, et ce même pour des courants I_{TA} inférieurs à I_C . Le TA 3 W a donc un comportement différent de celui du régime d'émission spontanée même pour des P_{inj} faibles et intermédiaires, comme montré en Figure 3.15. lorsqu'on augmente P_{inj} , le comportement ne change pas et la présence des pics parasites persiste. De plus, ces pics parasites, bien qu'ils semblent se concentrer au centre de la bande de gain du TA, « sautent » régulièrement à des positions aléatoires comme pour le TA 2 W. La puissance à une fréquence donnée peut subir de grandes variations sans aucun contrôle de l'utilisateur, rendant ce montage inutilisable tel quel dans les expériences.

Rétro-injection par une ligne 4f

Quand la rétro-injection se fait avec un façonnage spectral par une ligne 4f, le comportement du TA 3 W est très similaire à celui du TA 2 W, mais avec des limites plus fortes : les pics intenses apparaissent plus rapidement en fonction de P_{inj} , ce qui rend l'utilisation du dispositif dans ces conditions compliquée, car le façonnage spectral n'est pas conservé par l'amplification.

Si l'on essaie d'utiliser une fente de sélection la plus petite possible, on arrive à obtenir une raie de 0.02 nm de largeur, mais avec une puissance bien trop faible pour être utile. En ajustant la largeur de sélection pour avoir une raie de largeur 0.1 nm, celle-ci se transforme rapidement en une raie d'environ 0.01 nm (limite de résolution de notre analyseur de spectre) de largeur quand on augmente P_{inj} . Le phénomène produisant les pics parasites où la puissance de l'amplificateur se concentre domine la forme du spectre quand la source d'injection a un spectre trop fin, à moins d'atténuer fortement la puissance d'injection et donc la puissance de sortie du TA.

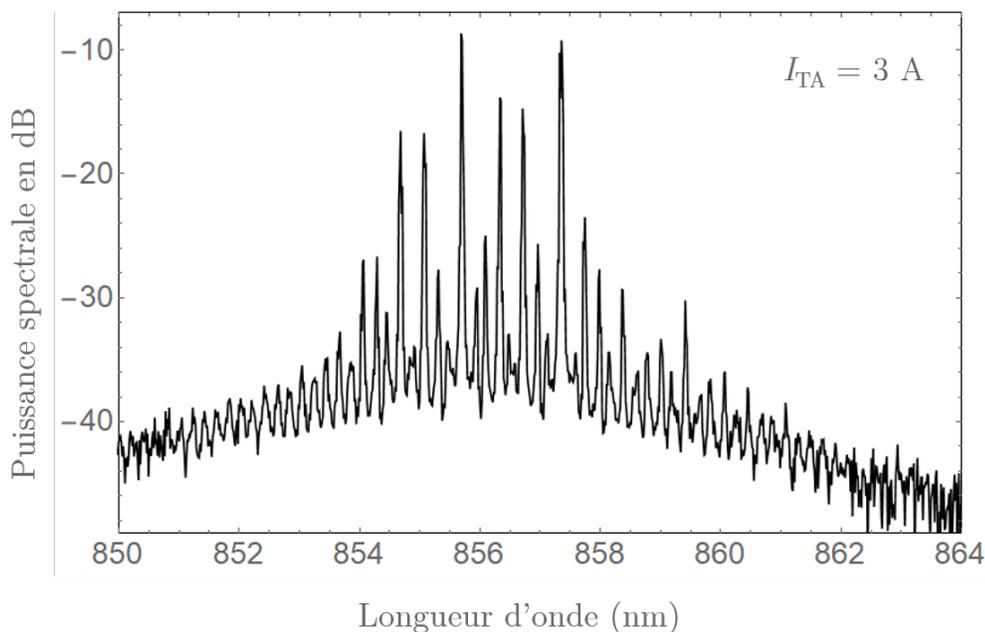


FIGURE 3.15 – Spectre d’un TA 3 W pour $I_{TA} = 3$ A et $P_{inj} = 12.5$ mW. Malgré une puissance d’injection relativement faible et un courant I_{TA} loin des 5 A maximum, on voit de nombreux pics parasites sur le spectre. La puissance de sortie mesurée est $P_{out} = 1290$ mW.

3.2.4 Observation expérimentale et effet des pics parasites

Les pics parasites observés dans les parties précédentes sont le résultat de l’emballement de l’amplification pour certaines fréquences. Il s’agit d’un phénomène de lasage qui est facilité par le caractère homogène du gain. Dans cette partie, nous allons caractériser plus en détails la dynamique des pics de lasage ainsi que leur impact sur les spectres des TA et leur puissance.

Afin d’observer les différents effets mis en jeu, un montage différent de l’analyseur de spectre optique dont nous disposons est nécessaire, car celui-ci a un taux de rafraichissement de 1 s, et les effets de pics parasites varient bien plus rapidement. Pour cette raison, nous avons utilisé des photo-diodes rapides qui nous permettent de mesurer à la fois la puissance totale et la puissance dans un intervalle spectral choisi, noté $\Delta\nu_{fin}$, en couplant l’une des deux à un réseau de diffraction. On se place dans une région du spectre où des pics de lasage apparaissent, et donc principalement au centre de la bande de gain. La première photodiode est placée après un séparateur de faisceau qui prélève une fraction de la puissance totale, et la seconde placée après un réseau optique qui diffracte le faisceau du TA et observe l’intervalle spectral sélectionné, comme illustré en Figure 3.16.

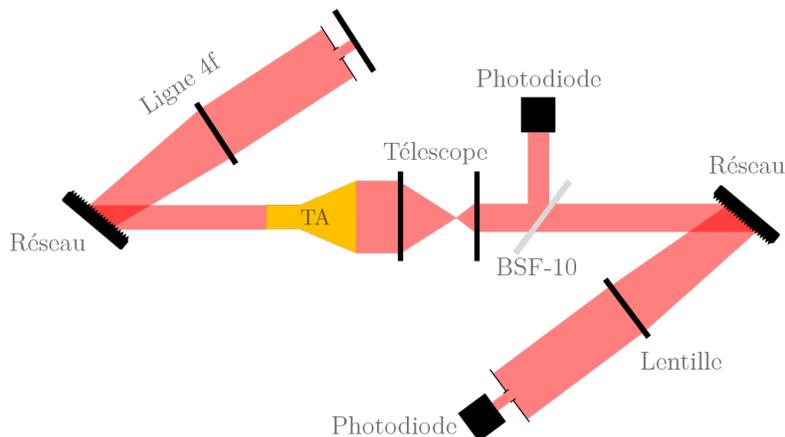


FIGURE 3.16 – Schéma du montage pour l’observation des pics parasites avec des photodiodes. La première photodiode observe la puissance totale grâce à une lame BSF-10 qui prélève moins de 1% de la puissance totale. La seconde photodiode est placée au bout d’un montage similaire à une ligne 4f, à la place du miroir de renvoi habituel, pour observer un intervalle spectral fin.

En mesurant la puissance du spectre total et la puissance d’une bande spectrale fine choisie $\Delta\nu_{\text{fin}}$, nous avons pu observer que les pics parasites apparaissent avec une fréquence de l’ordre de 100 MHz typiquement. L’apparition de ces pics a pour conséquence de faire varier les puissances mesurées pour le spectre total et pour $\Delta\nu_{\text{fin}}$. Lorsqu’un pic apparaît en dehors de $\Delta\nu_{\text{fin}}$, on mesure des relativement faibles augmentations de puissance. En revanche, lorsqu’un pic apparaît dans $\Delta\nu_{\text{fin}}$, la puissance mesurée pour la bande fine est bien plus grande que dans le cas précédent. Nous avons constaté que dans tous les cas, les variations de puissance sont toujours cohérentes en $\Delta\nu_{\text{fin}}$ et la puissance du spectre totale, ce qui nous amène à penser que les pics parasites contribuent fortement aux variations de puissance dans les TA.

3.2.5 Stabilisation du spectre d’un TA 3 W en rétro-injection

Dans le cadre des expériences de refroidissement de BaF, il est nécessaire que les faisceaux qui excitent les transitions de refroidissement ro-vibrationnel aient des spectres stables sur toute la durée de propagation du jet moléculaire. On ne peut donc pas se permettre d’utiliser le TA dans des conditions où des pics parasites apparaissent, et déforment le spectre de manière non contrôlée. La solution qui a été adoptée est basée sur le principe de laser à rétroaction décalée en fréquence (ou FSF pour « frequency shifted feedback laser »), dont la théorie est décrite dans la référence [43].

Pour la réalisation d’un FSF, un élément de décalage de fréquence est ajouté au montage, généralement sous la forme d’un modulateur acousto-optique (AOM pour « acousto-optic modulator »). Lorsqu’un photon de fréquence f passe dans un AOM de fréquence

ν_{AOM} , et qu'il est diffracté par l'onde acoustique dans l'ordre m , alors la fréquence f devient :

$$f \rightarrow f + m\nu_{\text{AOM}} \quad (3.3)$$

Dans notre montage, cet AOM est intercalé entre la face arrière du TA et le miroir de renvoi, comme dans le montage schématisé en Figure 3.8. Dans notre cas, nous avons utilisé un AOM de fréquence $\nu_{\text{AOM}} = 80$ MHz, en envoyant l'émission spontanée du TA dans l'ordre de diffraction $m = -1$. Le système étant en rétro-injection, la lumière passe deux fois par l'AOM, lors de l'aller et du retour, et subira donc un décalage en fréquence tel que $f \rightarrow f - 2\nu_{\text{AOM}}$ avant d'être rétro-injectée dans le milieu à gain. Ainsi, on peut contrecarrer l'effet d'emballement de l'amplification en empêchant la concentration de puissance du milieu à gain sur une bande spectrale fine, car à chaque cycle d'injection celle-ci est décalée en fréquence. Ce shift n'est pas visible avec notre analyseur de spectres, qui a une résolution maximum de 0.01 nm, sachant qu'un décalage de 160 MHz à environ 850 nm correspond à un décalage de 0.0004 nm. Les résultats de ce montage se sont montrés efficaces et sont illustrés en Figure 3.17. Les pics parasites avec un ratio d'intensité entre le maximum et le piédestal du pic de supérieurs à 10 dB sont très fortement atténués. On garde des pics avec un ratio supérieur à 3 dB, avec une puissance de sortie mesurée à $P_{\text{out}} = 1700$ mW, mais le spectre est stable (>1290 mW dans le cas où le faisceau de rétro-injection n'est pas diffracté par l'AOM).

3.2.6 Effets des réflexions dans le milieu à gain

Dans les différents montages utilisés précédemment afin d'étudier les TA, nous avons remarqué que la lumière émise par les faces avant et arrière a toujours le même spectre, que la source d'injection soit façonnée ou non. Ce comportement semble logique dans les cas où il n'y a soit pas d'injection, soit une rétro-injection de l'ASE, mais le fait qu'il soit le même quand le TA est injecté par une source externe montre que des effets autres que l'émission spontanée sont mis en jeu ici. La principale raison de ce comportement est la même que la présence d'effets de cavité dans le milieu amplificateur : les faces du cristal ont un traitement anti-reflet, mais qui n'efface pas complètement les réflexions. En effet, bien que les réflexions sur les faces soient réduites par les traitements à quelques 10^{-4} , elles restent suffisamment importantes pour impacter fortement le fonctionnement du TA.

3.2.6.1 En rétro-injection

Pour observer le fait que les réflexions induisent des spectres similaires en sortie des deux faces des semi-conducteurs, on commence par utiliser un montage en rétro-injection avec un TA 3 W. On se place dans des conditions telles que $I_{\text{TA}} < I_{\text{C}}$, donc quand l'ASE domine mais qu'aucun pic parasite n'est présent dans le spectre. On augmente ensuite la puissance d'injection jusqu'à ce que des pics parasites soient présents dans le spectre en sortie de face avant. Dans ces conditions, on observe le spectre émis par la face arrière et

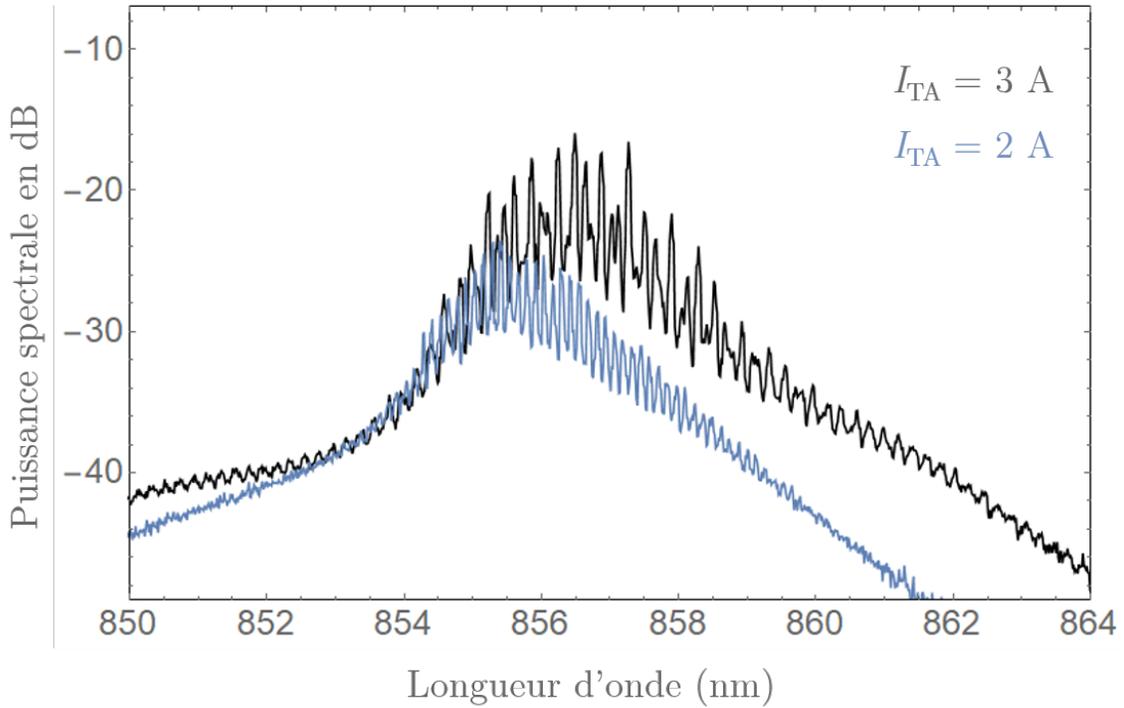


FIGURE 3.17 – Spectres d’un TA 3 W pour $I_{TA} = 3$ A et $P_{inj} = 12.5$ mW en noir (mêmes conditions que dans la Figure 3.15), et en bleu $I_{TA} = 2$ A et $P_{inj} = 4$ mW. Le faisceau de rétro-injection est diffracté dans l’ordre -1 d’un AOM de fréquence $\nu_{AOM} = 80$ MHz.

on voit en effet que le spectre est le même que celui de la face avant, alors que l’ASE (donc sans rétro-injection) est lisse dans ces conditions de courant.

On peut donc soupçonner que bien que les réflexions de la face avant vers la face arrière dans le cristal représentent une puissance infime, cette lumière est en fait amplifiée lors de son trajet et que, dans l’ensemble du milieu à gain, la puissance va se concentrer sur les fréquences des pics parasites.

Si l’on regarde le comportement de la puissance émise par la face arrière en fonction de la puissance d’injection, plusieurs régimes sont visibles selon les courants d’injection auxquels on se place. Ces mesures sont présentées en Figure 3.18. Lorsqu’on travaille avec des I_{TA} qui sont bas, la puissance émise en arrière augmente de manière linéaire en fonction de la puissance rétro-injectée. Cela est compatible avec le fait que le gain n’est pas saturé dans ces conditions.

Avec des I_{TA} moyens, P_{rear} augmente linéairement mais atteint rapidement un plateau. Enfin, dans le dernier régime qui correspond aux I_{TA} élevés, la puissance de sortie atteint un maximum dès les plus basses valeurs de P_{inj} . Mais contrairement au régime moyen, la P_{rear} ne montre pas de plateau et diminue avec l’augmentation de P_{inj} .

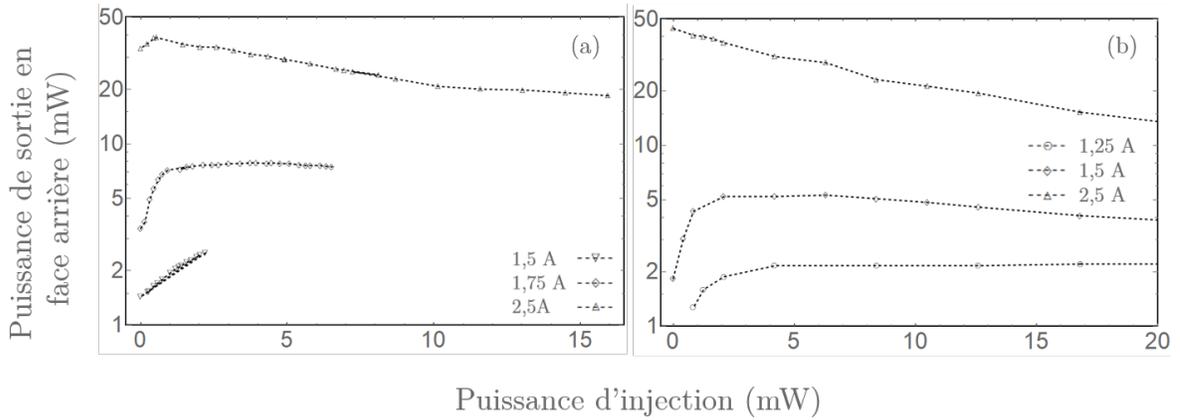


FIGURE 3.18 – (a) Mesure de la puissance émise pas la face arrière d’un TA 3 W en rétro-injection par un miroir, pour $I_{TA} = 1.5, 1.75$ et 2.5 A. Les points représentent les mesures expérimentales et les lignes en tirets sont un guide visuel. La puissance qui peut être rétro-injectée augmente avec I_{TA} . (b) Mesure de la puissance émise pas la face arrière d’un TA 3 W en injection par une source externe (ASE non façonnée d’un TA identique), pour $I_{TA} = 1.25, 1.5$ et 2.5 A. Les points représentent les mesures expérimentales, et les lignes en tirets sont un guide visuel.

3.2.6.2 Injection indépendante externe

Le comportement de P_{rear} en fonction de P_{inj} , provenant d’une source externe, est similaire à ce qui a été observé dans le montage en rétro-injection, comme on peut le constater en Figure 3.18. On retrouve les trois même régimes en fonction de I_{TA} présentés en Figure 3.18. Dans ce montage, comme la source d’injection est découplée du TA, nous ne sommes plus limités en P_{inj} dans les régimes de I_{TA} moyen et bas. On voit que dès $I_{TA} = 1.5$ A, quand P_{inj} devient assez grand, la puissance émise par la face arrière commence à diminuer au profit de P_{out} . Une compétition entre l’amplification de l’injection et des réflexions par la face de sortie du TA au cours de leur propagation dans le semi-conducteur est mise en évidence.

3.2.7 Modélisation simple et comparaison avec l’expérience

3.2.7.1 Cadre du modèle

Pour mieux comprendre nos observations qui semblent faire intervenir une réflexion amplifiée dans les TA, une modélisation de l’amplification d’une source a été réalisée. Plusieurs points sont à préciser à propos du modèle. Celui-ci n’a pas été développé dans l’optique de décrire parfaitement notre système. Pour cela il faudrait prendre en compte à la fois l’émission spontanée du cristal, le gain non linéaire dans le milieu à gain de par

sa géométrie et donc des puissances de saturations elles aussi non linéaires. Ce modèle à été fait pour nous permettre de confirmer que la compréhension des différents phénomènes que nous étudions dans les mesures prenant part à l'amplification est correcte.

Plusieurs paramètres sont donc consciemment différenciés de la réalité, le premier étant la forme du milieu à gain. Dans les TA, celui-ci montre une forme évasée avec une largeur croissante du cristal, mais nous avons ici considéré un milieu à gain de largeur, longueur et épaisseur constantes. Le second paramètre que l'on peut mentionner est la réflexion des faces d'entrée et de sortie du cristal. Pour simplifier le modèle, nous avons considéré que la face d'entrée n'induisait aucune réflexion, et que seule la face de sortie en produisait. Cette approximation se justifie par le fait que nous supposons qu'en régime stationnaire, la puissance retour dans le milieu à gain au niveau de la face d'entrée est faible. Pour voir un effet fort, il faudrait donc que cette face ait un coefficient de réflexion très élevé, ce qui n'est pas le cas.

Dans notre modèle simple, on se place dans un système de milieu à gain dans lequel des puissances lumineuse se propagent selon une direction z . La puissance se propageant dans le sens positif de z est notée $P_+(z)$, et dans le sens contraire $P_-(z)$, telle que la puissance à la position z est définie comme $P(z) = P_+(z) + P_-(z)$.

On considère que la face d'entrée dans le milieu, à la position z_0 , a un coefficient de réflexion nul, et la face de sortie du milieu à gain en position z_L a un coefficient de réflexion, noté R , non nul et supérieur à 0. Ce système est schématisé en Figure 3.19.

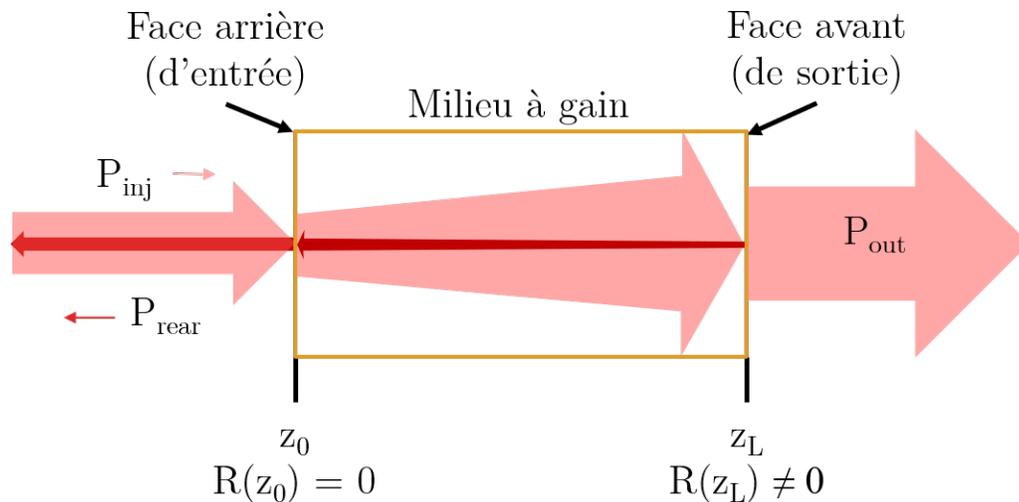


FIGURE 3.19 – Schéma du système considéré pour le modèle. Deux sens de propagation sont distingués dans le milieu à gain : en rouge clair (de z_0 vers z_L) qui correspond au terme P_+ et en rouge foncé (de z_L vers z_0) correspondant au terme P_- , induit par un coefficient de réflexion non nul positif sur la face de sortie.

Dans le système du modèle, on peut écrire les équations de propagation des puissances dans le milieu à gain :

$$\begin{aligned}\frac{dP_+}{dz} &= gP_+ \\ \frac{dP_-}{dz} &= -gP_-\end{aligned}\tag{3.4}$$

où le coefficient de gain $g(z)$ tient compte des effets de saturation et, pour cette raison, dépend de la puissance totale $P(z)$; on l'écrit [44] :

$$g(z) = \frac{g_0}{1 + \frac{P(z)}{P_{\text{sat}}}}\tag{3.5}$$

avec g_0 le coefficient de gain petit signal, P_{sat} la puissance de saturation du milieu à gain et $P(z)$ la puissance à la coordonnée z . On peut alors réécrire les expressions des puissances se propageant dans le milieu à gain comme :

$$\frac{dP_{\pm}}{dz} = \pm g_0 \frac{P_{\pm}}{1 + \frac{P_+(z)+P_-(z)}{P_{\text{sat}}}}\tag{3.6}$$

Notre modèle repose sur trois paramètres : g_0 , P_{sat} et R . Dans notre système, g_0 peut être mesuré expérimentalement à faible puissance d'injection. Le paramètre P_{sat} peut lui aussi être déterminé expérimentalement. Pour faire cela, on peut définir une puissance d'injection saturante à 3 dB. Cette puissance correspond à la puissance d'injection pour laquelle G , donc le rapport $\frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{inj}}}$, est égal à $G_0 - 3$ dB au même courant. Cette puissance d'injection, notée $P_{3\text{dB}}(0)$, s'exprime [44] :

$$P_{3\text{dB}}(0) = P_{\text{sat}} \frac{2\ln(2)}{G_0 - 2}\tag{3.7}$$

ce qui nous permet d'évaluer la puissance de saturation P_{sat} à partir de la lecture graphique de $P_{3\text{dB}}$ (cf Figure 3.20).

Le dernier paramètre, R , est le paramètre variable du modèle.

Enfin, pour vérifier que le modèle est correct, on ne va pas calculer le comportement de la puissance de sortie en face avant, mais en face arrière (P_{rear}), qui provient à la fois de l'ASE du TA et des réflexions de la face avant si les hypothèses formulées au début du modèle sont valides.

Pour produire les courbes théoriques, on choisit une mesure expérimentale de référence, qui nous donne les paramètres P_{sat} et g_0 , de laquelle on essaie de se rapprocher au maximum en faisant varier le paramètre de réflexion R . Une fois satisfait, on fixe les paramètres P_{sat} et R pour évaluer les autres courbes. Ici, on fixe le paramètre P_{sat} car la géométrie du milieu à gain considéré dans le modèle impose une puissance de saturation égale en tout z .

En Figure 3.22 sont présentés les résultats du modèle pour une puissance de saturation du milieu à gain de 250 mW, et un taux de réflexion en face avant de 0.035% qui, au vu de la simplicité du modèle développé, montre un bon accord avec les données constructeur (cf Table 3.1). Les calculs pour trois valeurs de I_{TA} sont tracés en Figure 3.22. Le paramètre g utilisé pour décrire les courbes est le « facteur de gain ». Il est relié au gain simple passage

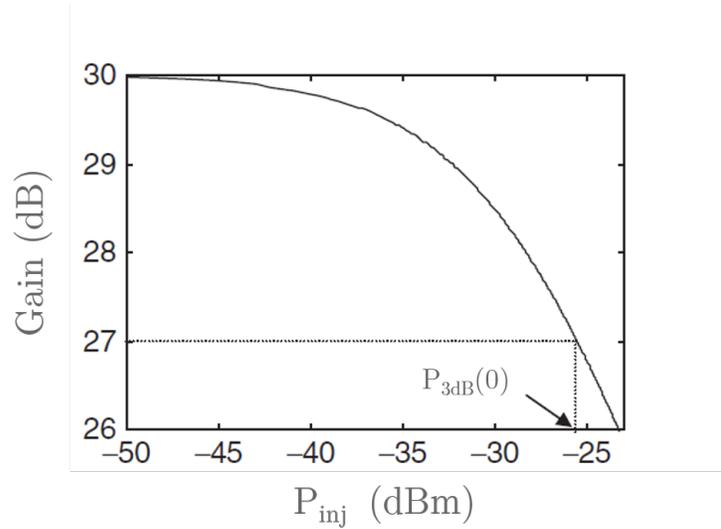


FIGURE 3.20 – Détermination du paramètre $P_{3\text{dB}}(0)$ par lecture graphique. Graphe adapté de [44].

par la relation $G_s = e^{gL}$, où L est le longueur du milieu à gain et g le facteur de gain exprimé en m^{-1} .

3.2.7.2 Comparaison modélisation-mesures expérimentales

Pour les mêmes valeurs de I_{TA} qui ont été évaluées par le modèle, on effectue la mesure de la puissance émise par la face arrière, notée P_{rear} , en fonction de P_{inj} . Les mesures expérimentales correspondantes aux courbes calculées en Figure 3.22 sont présentées en Figure 3.21.

Comme nous l'avions prévu dans la construction du modèle, reproduire fidèlement les données expérimentales est impossible. En revanche, les tendances que l'on peut observer dans les Figures 3.21 et 3.22 montrent que le comportement est globalement bien reproduit. Tout d'abord toutes les valeurs de I_{TA} montrent une première phase de croissance de P_{rear} pour les faibles puissances d'injection. Ensuite, lorsque P_{inj} continue d'augmenter, on remarque que la puissance de sortie de la face arrière atteint un maximum et cesse de croître, et montre même une décroissance pour les courants plus élevés.

La croissance initiale de puissance s'explique par le fait que pour des P_{inj} faibles, les effets de saturation sont négligeables et on a alors $P_-(0) = RP_+(0) \times \exp(g \times 2L)$. La présence d'un maximum s'explique par les phénomènes de saturation. Puisque $R \ll 1$, on peut faire l'approximation que l'amplification de P_- est affectée par P_+ . Le gain dans le sens avant-arrière, $G_-(P_+(z)) = P_-(0)/P_-(z_L)$ diminue et tend vers 1. De plus, pour un I_{TA} donné, $P_-(z_L)$ est croissant avec P_{inj} . La puissance de sortie en face arrière, $P_-(0) = G_-(P_+(z)) \times P_-(z_L)$, est donc le résultat de deux tendances opposées et il existe une puissance d'injection pour laquelle un maximum est atteint.

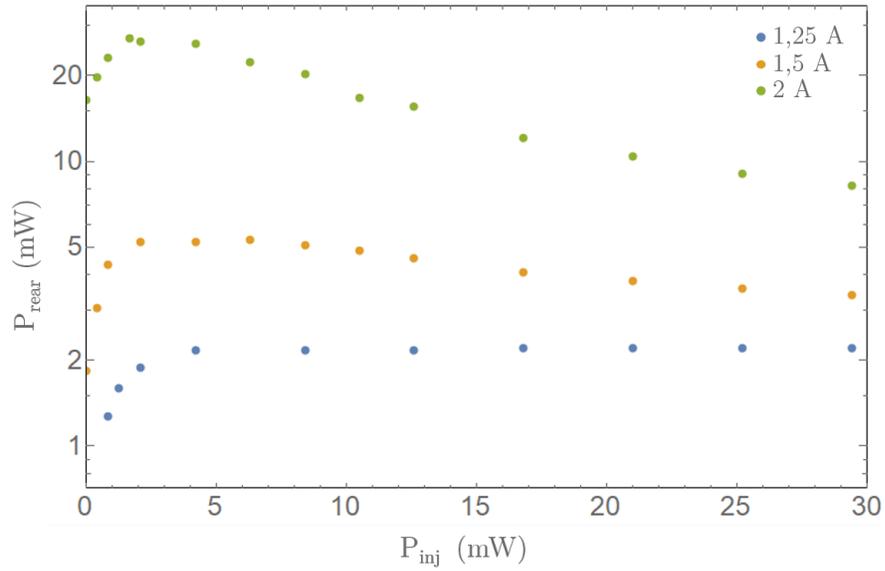


FIGURE 3.21 – Mesures de P_{rear} en fonction de P_{inj} . (a) $g = 4.1 \text{ mm}^{-1}$ correspond au facteur de gain déterminé pour $I_{TA} = 1.25 \text{ A}$, (b) $g = 5.1 \text{ mm}^{-1}$ correspond au facteur de gain pour $I_{TA} = 1.5 \text{ A}$, et (c) $g = 6 \text{ mm}^{-1}$ correspond facteur de gain mesuré pour $I_{TA} = 2 \text{ A}$. $P_{sat} = 250 \text{ mW}$ et $R = 0.035 \%$ sont constants pour toutes les courbes dans le modèle.

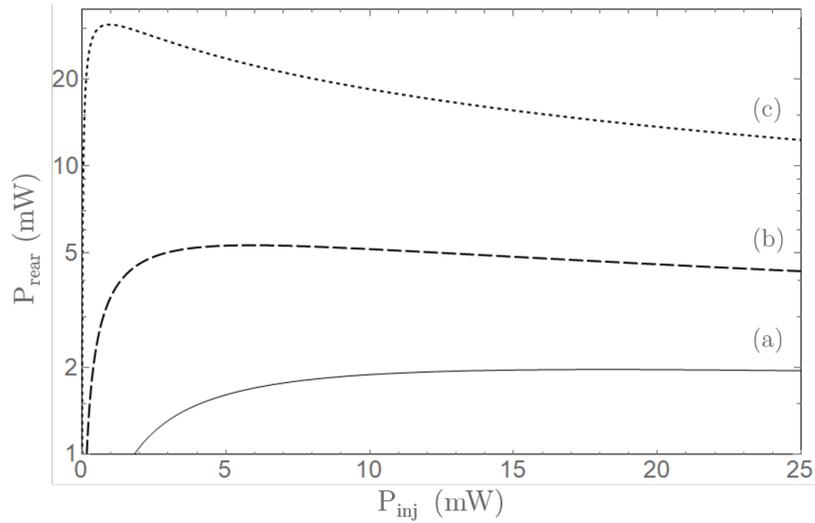


FIGURE 3.22 – Simulation de P_{rear} en fonction de la puissance d'injection. Dans les trois cas, $P_{sat} = 250 \text{ mW}$, et le coefficient de réflexion de la face avant est fixé à $R = 0.035 \%$. (a) $g = 4.1 \text{ mm}^{-1}$. (b) $g = 5.1 \text{ mm}^{-1}$. (c) $g = 6 \text{ mm}^{-1}$. Les valeurs de g utilisées ici correspondent aux facteurs de gains déterminés dans les mesures pour $I_{TA} = 1.25, 1.5$ et 2 A respectivement présentées en Figure 3.21.

3.3 Amélioration des performances

Pour mettre en évidence les avantages à utiliser les TA comme source optique dans le contexte du pompage optique, il est intéressant de les comparer aux autres sources disponibles, c'est-à-dire la diode de puissance 7 W et le laser femtoseconde. En particulier, un paramètre qui est important pour nous est l'intensité spectrale, afin d'exciter les transitions de BaF efficacement. Pour la diode laser et le laser femtoseconde, cette intensité est déterminée dès l'émission. Le façonnage spectral consiste à retirer les fréquences non voulues du spectre et ne récupérer que celles qui nous intéressent. Pour les TA, une fois le spectre façonné, celui-ci est amplifié pour au final avoir une puissance P_{out} qui est presque constante même pour différentes largeurs spectrales. L'intensité spectrale ne fait donc qu'augmenter lorsqu'on affine la sélection spectrale.

Si on regarde un spectre qui excite les transitions rotationnelles $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, J') \leftarrow X^2\Sigma(v'' = 1, J'' \lesssim 41/2)$, ce qui correspond à une largeur de 150 GHz, on peut comparer les performances de ces sources qui sont répertoriées en Table 3.2. On constate qu'on obtient un rapport d'intensité de plus de 50 en comparant le TA au laser femtoseconde et d'environ 3.5 avec la diode de puissance.

Source	Puissance utile (W)	Intensité moyenne du faisceau ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Intensité spectrale I_ν ($\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot [\Gamma/2\pi]^{-1}$)	Sélection spectrale possible
Laser femtoseconde	0.6	2.0	1.8	Filtrage
Diode laser 7 W	2.5	8.5	28	Filtrage
TA 3 W	1.3	4.6	99	Filtrage, reconfiguration

TABLE 3.2 – Comparaison des performances pour un spectre de largeur 150 GHz et des faisceaux avec un diamètre de 0.3 cm. L'intensité spectrale est exprimée en unité de largeur du niveau excité $A^2\Pi_{3/2}$ ($\Gamma \approx 2.1 \cdot 10^7 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) et évaluée au maximum du spectre de la source. La dernière colonne indique les modes de sélection spectrale applicables à la source concernée : le filtrage est la suppression des fréquences non voulues et des puissances associées, la reconfiguration consiste à façonner le spectre sans perte de puissance globale.

Chapitre 4

Refroidissement ro-vibrationnel

Contexte expérimental

De nos jours, les études basées sur la molécule de BaF se sont répandues dans la communauté des molécules froides sous différentes formes. Pour ce qui est des jets cryogéniques, plusieurs expériences récentes sont notables, comme celle de Bo Yan *et al.* [45] qui ont démontré la déviation d'un jet de BaF par force radiative en utilisant les transitions entre les états A et X de la molécule. Il existe aussi un groupe mené par Steven Hoekstra de l'université de Groningen qui cherche à ralentir un jet cryogénique de BaF par décélération Stark dans le but de mesurer le dipôle électrique de l'électron [46]. Cette équipe a aussi réalisé un jet supersonique de molécules de BaF, dans lequel des mesures de temps de vie des états $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$ ont été effectuées [47]. Enfin, on peut aussi mentionner la récente expérience de Tim Langen à l'Université de Stuttgart, qui a réalisé la spectroscopie haute résolution dans un jet cryogénique de BaF sur lequel un ralentissement optique est prévu [48].

Pour les jets supersoniques, une expérience particulièrement précurseur est celle du groupe de David DeMille vers la fin des années 2000, qui a réalisé une expérience de BaF en jet supersonique au cours de la thèse de D. Rahmlow [24], avec notamment pour objectif de faire des mesures de violation de parité. Ce groupe a aussi effectué la spectroscopie fine des états X et A de BaF utilisés dans nos travaux [27].

Le groupe MFC du laboratoire Aimé Cotton a commencé la mise en place d'une nouvelle expérience de jet supersonique de molécules de BaF en 2013. Cela a été fait à la suite des expériences sur les molécules ultrafroides de Cs_2 obtenues par photo-association [12]. Au delà de ses propriétés favorables pour la manipulation optique, le choix de l'espèce BaF s'explique par la disponibilité des sources et du matériel optique nécessaires, le domaine spectral envisagé pour son excitation étant proche de celui utilisé pour Cs_2 . Cela permettait donc de commencer une expérience avec des perspectives à long terme de manière rapide. L'objectif premier de cette expérience était de réaliser un jet de molécules de BaF avec une brillance optimisée qui, par la suite, seraient décélérées et éventuellement piégées. Dans ce chapitre, nous allons discuter des performances du refroidissement ro-vibrationnel du jet par pompage optique des molécules, en nous concentrant plus particulièrement sur l'amélioration du refroidissement des populations rotationnelles grâce aux nouvelles sources optiques présentées dans le chapitre 3.

4.1 Cadre de l'expérience

4.1.1 Cadre et objectif

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, les molécules de BaF sont produites dans la zone de détente par ablation laser. Cette technique dégage une grande quantité d'énergie que la thermalisation avec le gaz porteur ne semble pas dissiper entièrement. La spectroscopie REMPI indique notamment des températures rotationnelles entre 10 K et 50 K et des températures vibrationnelles jusqu'à 2000 K, alors que la température de translation du jet de BaF ensemencé dans l'argon est inférieure à 10 K.

L'objectif de l'expérience est d'augmenter le plus efficacement possible la brillance du jet. Par brillance, on entend ici le nombre de molécules par état interne. Cela revient à dire que nous voulons transférer un maximum de molécules dans le moins de niveaux possible. Ici, le transfert de population sera effectué par des transitions optiques qui utilisent les sources discutées dans le chapitre précédent. Rappelons simplement que les « Tapered Amplifiers » (TA) sont des amplificateurs optiques à semi-conducteur, dont les spectres sont façonnables, dans la gamme de leurs bandes de gain (cf Chapitre 3). De plus, ces dispositifs ont des bons facteurs de qualité de faisceau, ce qui nous permet d'avoir de bonnes résolutions lors du façonnage spectral, mais aussi des bonnes densités de puissance spectrale puisque la puissance finale reste sensiblement la même avec un façonnage du spectre.

Le gaz porteur du jet étant l'argon, nous avons des molécules avec une vitesse de translation d'environ $540 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans la chambre à vide. Ainsi, une fois les molécules passées par l'écorceur, il nous reste $440 \mu\text{s}$ disponibles pour interagir avec les molécules avant qu'elles n'arrivent dans la zone de détection. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'utiliser des sources optiques à haute intensité spectrale, afin d'effectuer le transfert de population dans le temps imparti.

L'ensemble de l'expérience se déroule selon la frise représentée en Figure 4.1, avec une cadence de 10 Hz.

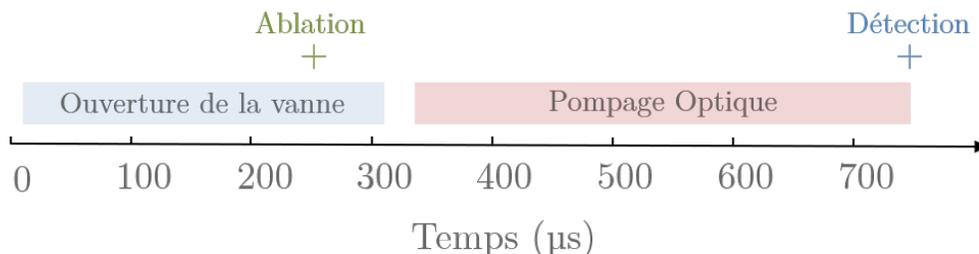


FIGURE 4.1 – Frise temporelle du déroulé d'une expérience.

4.1.2 Les TA de refroidissement

4.1.2.1 Ligne de vibration

Deux lignes optiques sont utilisées : la première dédiée aux transitions vibrationnelles qui seront les transitions entre les états $A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma^+$ à environ 850 nm, et la seconde pour les transitions rotationnelles qui se feront entre les états $A^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Sigma^+$ autour de 860 nm. Ces deux montages sont schématisés en Figure 4.2.

Le pompage vibrationnel repose sur un TA 2 W qui excite les transitions $A^2\Pi_{1/2}(v' = v'' - 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'')$. Celui-ci fonctionne en rétro-injection, régime discuté dans la partie 3.2.3. Le façonnage spectral est effectué par une ligne 4f (cf Figure 3.9), composée d'un réseau optique de pas $a = 2000$ traits/mm, d'une lentille cylindrique de focale $f = 200$

mm. Une fente ajustable en position et en largeur est disposée devant le miroir pour faire la sélection spectrale. À la sortie du TA, un télescope cylindrique puis un télescope sphérique se succèdent afin d'ajuster les dimensions du faisceau optique pour optimiser le recouvrement avec le jet moléculaire. Le faisceau passe ensuite par un isolateur optique pour protéger le TA de retours possibles de puissance : cela signifie que notre faisceau est polarisé. Enfin, le faisceau amplifié passe par un AOM de fréquence 80 MHz, dont l'ordre -1 est redirigé vers un cube polariseur grâce auquel nous pourrions combiner les faisceaux de la ligne de vibration et de rotation. Cet AOM nous permet d'allumer et d'éteindre le faisceau de vibration dans la chambre sur demande. On obtient avec cette ligne jusqu'à 1.1 W en entrée de la chambre d'expérience, et une résolution de 0.024 nm.

4.1.2.2 Ligne de rotation

Le pompage rotationnel repose sur l'excitation des transitions $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0, J' = J'' - 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0, J'')$. Pour exciter ces transitions, les spectres utilisés sont nécessairement plus fins spectralement que ceux de la ligne vibrationnelle, car on ne veut pas exciter toutes les branches de la structure rotationnelle. Pour avoir une puissance satisfaisante tout en ayant des spectres assez fins, une ligne composée de deux TA 3 W a été mise en place. Le premier TA fonctionne en rétro-injection sans façonnage spectral, mais avec un AOM 80 MHz placé entre le TA et le miroir, de sorte que l'ordre de diffraction -1 soit redirigé vers l'amplificateur afin de stabiliser le spectre. Ce principe de stabilisation a été expliqué dans le chapitre précédent en partie 3.2.3.2. Ce premier faisceau amplifié passe par un isolateur optique avant d'arriver dans une ligne 4f similaire à celle de la ligne de vibration. Le retour de la ligne 4f est redirigé vers le second TA afin de l'injecter par le spectre façonné. Comme pour la vibration, deux télescopes servent à ajuster les dimensions du faisceau, un isolateur optique protège d'éventuels retours et un AOM, dont l'ordre -1 est dirigé vers le cube polariseur, nous permet de gérer l'allumage du faisceau de rotation. La résolution spectrale est de 0.033 nm et on obtient des puissances en entrée de chambre entre 1 W et 1.3 W selon la largeur du spectre sélectionné.

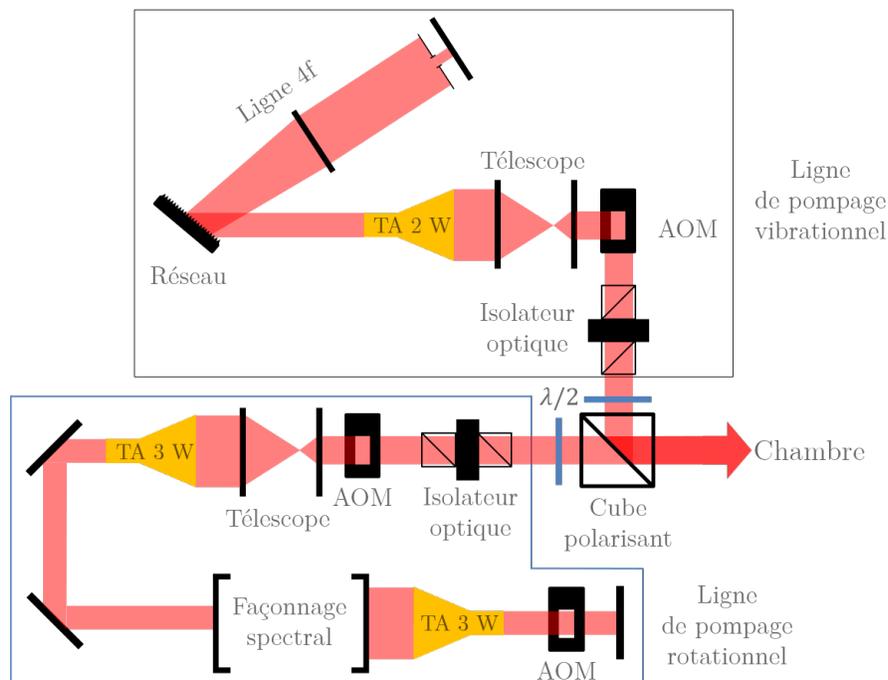


FIGURE 4.2 – Schéma du système optique utilisé pour le refroidissement ro-vibrationnel. La partie de « Façonnage spectral » de la ligne rotationnelle a été présentée dans le chapitre précédent en Figure 3.8.

4.2 Pompage vibrationnel

4.2.1 Principe

Pour le refroidissement vibrationnel, nous avons basé notre approche sur une propriété intrinsèque des molécules de BaF : les facteurs de Franck-Condon $q_{v'v''}$ sont presque diagonaux de $v'' = 0$ jusqu'à $v'' = 7$ environ (par exemple le facteur de FC $q_{00} = 0.955$ pour la transition $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$). Nous allons profiter de ces facteurs pour transférer la population depuis un niveau v'' quelconque vers $v'' = 0$ en faisant une succession de transitions en $\Delta v = -1$ (cf Figure 4.3).

Le fait que les facteurs de Franck-Condon soient presque diagonaux n'est pas qu'un avantage. En effet, si les transitions en $\Delta v = 0$ ont des forces de transition élevées, cela veut aussi dire que les transitions en $\Delta v = -1$ ont des forces de transition plus faibles. C'est pour cela que, si l'on veut avoir un transfert de population rapide, il faut que la source d'excitation ait une densité de puissance spectrale élevée pour que le pompage vers $v'' = 0$ soit terminé avant la fin de la propagation du jet.

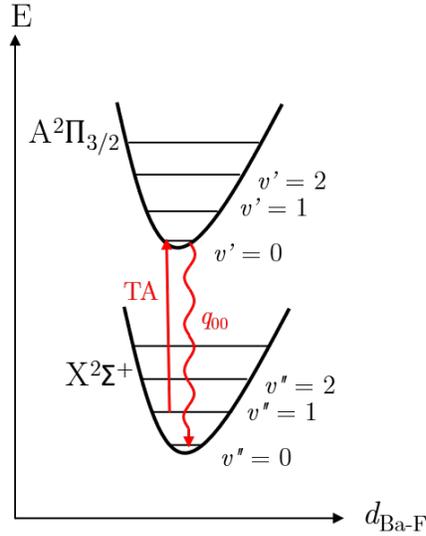


FIGURE 4.3 – Schéma de principe du refroidissement vibrationnel. On excite des transitions $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ avec un $\Delta v = -1$, pour profiter des facteurs de FC favorables aux transitions en $\Delta v = 0$.

Dans les expériences précédentes du groupe, le refroidissement de plusieurs niveaux vibrationnels a déjà été démontré [49], en utilisant une cavité Fabry-Pérot comme dispositif de façonnage spectral. En effet, les transitions vibrationnelles telles que $\Delta v = -1$ dans BaF sont proches et espacées régulièrement. Cela a pour conséquence qu'un spectre d'interférences avec une cavité FP, dont un exemple est montré dans le chapitre précédent sur les TA en Figure 3.2, est parfaitement adapté pour exciter plusieurs de ces transitions simultanément avec une source optique unique car il produit plusieurs raies de largeurs égales avec un espacement spectral régulier.

La source de pompage vibrationnel dans nos expériences aura pour rôle principal de transférer la population du niveau $X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ vers $X^2\Sigma^+(v'' = 0)$. Cela a deux intérêts : le premier est de densifier la population du niveau $v'' = 0$ pour les expériences de refroidissement rotationnel et le second est de repomper la fuite vers le niveau $v'' = 1$ due aux transitions rotationnelles. Cet effet sera expliqué plus loin, dans la partie refroidissement rotationnel.

4.2.2 Analyse du pompage vibrationnel

Grâce aux AOM qui contrôlent l'allumage du faisceau de pompage vibrationnel, il est possible d'ajuster le temps d'interaction avec les molécules en réglant la durée du pulse radio-fréquence (RF) qui alimente l'AOM et donc le temps d'illumination du jet moléculaire. Avec une détection REMPI et des puissances de laser OPO de l'ordre de plusieurs $\text{mJ}\cdot\text{pulse}^{-1}$, l'élargissement par puissance nous permet de détecter l'ensemble des populations rotationnelles en se plaçant sur la branche centrale Q pendant l'acquisition.

4.2.2.1 Effet de l’ablation sur la force du signal

Un effet important à prendre en compte lors des mesures est la décroissance du signal avec le temps. Lorsque le point d’ablation reste à la même position sur la cible de baryum, on peut observer une décroissance forte du signal pendant environ 1000 coups, puis une stabilisation mais toujours avec une décroissance linéaire faible, montrée en Figure 4.4. Avec cette décroissance linéaire, il faut environ 24000 coups d’ablations pour que le signal diminue de moitié. Comme nous le verrons par la suite, nous avons réalisé des mesures pour 18 temps d’interaction différents, avec pour chaque temps assez de points pour avoir une bonne moyenne. Nous avons choisi de mesurer 200 points d’acquisition par temps d’interaction considéré, ce qui revient à 3600 coups d’ablation. En 3600 points de mesures, on aura une diminution du signal de moins de 10%, ce qui est de l’ordre de grandeur du bruit. Nous considérons que cette décroissance a un effet minime sur les mesures du temps de pompage vibrationnel. Nous avons donc choisi de la négliger dans cette mesure.

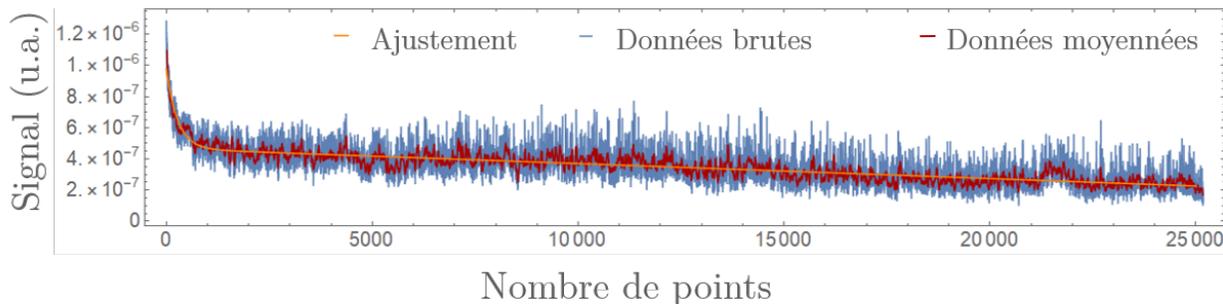


FIGURE 4.4 – Décroissance du signal REMPI en fonction du temps. L’expérience est cadencée à 10 Hz, on mesure donc 24 000 points en 40 minutes.

4.2.2.2 Mesure et estimation de la vitesse de pompage vibrationnel

Afin de mesurer la décroissance de population du niveau $X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ en fonction du temps d’interaction avec le laser de pompage, on va donc réaliser 18 points de mesure à différents temps d’interaction. Entre deux séries de 200 points, on éteindra le laser d’ablation, ce qui stoppera la production de molécules de BaF et donc le signal, tout en limitant le nombre de coups d’ablation pendant la mesure. Pendant cette extinction, on ajuste le pulse RF d’alimentation de l’AOM pour régler la durée d’interaction, puis on passe à la série de points suivante.

Pour exciter la transition de pompage $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 1)$, il faut exciter l’ensemble des niveaux rotationnels peuplés afin de transférer la totalité de la population. Nous avons donc choisi de façonner le spectre du TA de manière à exciter la branche Q de cette transition vibrationnelle, dans laquelle les transitions rotationnelles se recouvrent sur une faible largeur spectrale. La mesure du temps de pompage de $v'' = 1$, pour laquelle le

spectre du TA a été optimisé en largeur et position spectrale, est présentée en Figure 4.5. Ces mesures ont été effectuées avec une puissance utile $P=1.1$ W et un waist du faisceau de 3 mm. On observe une décroissance exponentielle avec un temps caractéristique τ de 83 μs .

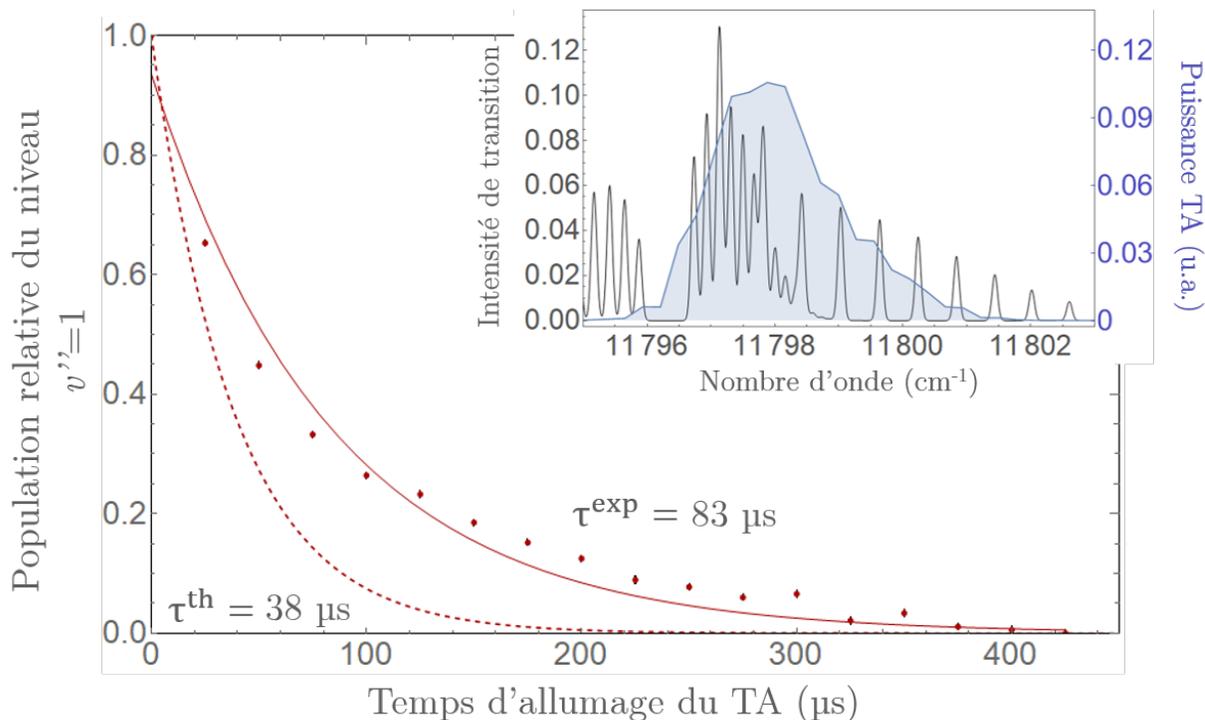


FIGURE 4.5 – Mesure de la population relative de $v'' = 1$ pour différents temps d'interaction avec le TA de pompage vibrationnel, avec une puissance utile $P=1.1$ W et un waist de 3 mm. En points rouges sont représentés les points de mesure moyennés. L'ajustement de la décroissance exponentielle de la population est représenté en trait plein rouge, et estime un temps caractéristique $\tau = 83 \mu\text{s}$. L'estimation théorique à partir des paramètres expérimentaux est représentée en tirets rouges, et donne $\tau^{\text{th}} = 38 \mu\text{s}$. En insert, en bleu le spectre du TA utilisé pour faire le pompage avec une largeur totale à mi-hauteur de 2.2 cm^{-1} , ou 66 GHz. En gris foncé sont tracées les transitions rotationnelles $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ simulées dans PGOPHER pour une température de 10 K et une largeur de raie de 0.1 cm^{-1} .

A partir d'une intensité spectrale, on peut estimer le temps d'excitation de la transition $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ avec notre source incohérente par :

$$\tau_e = \frac{c}{B_e I_\nu} \quad (4.1)$$

où c est la vitesse de la lumière, I_ν l'intensité spectrale de puissance vue par les molécules, et B_e le coefficient d'Einstein défini comme :

$$B_e = \frac{3\lambda^3}{32\pi^2\hbar}\Gamma\alpha \quad (4.2)$$

avec λ la longueur d'onde d'excitation, $\Gamma = 1/(47.9 \text{ ns})$ [47] la largeur naturelle du niveau excité et $\alpha \approx 0.047 \times 0.37 = 1.7 \cdot 10^{-2}$ où 0.047 est le facteur de Franck-Condon et 0.37 le facteur de Hönl-London calculé par PGOPHER pour la transition concernée¹. En considérant que le facteur de Franck-Condon de la transition $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ est proche de l'unité, cela signifie qu'une transition $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ suffit à vider le niveau $v'' = 1$. On peut alors remonter à l'intensité spectrale de puissance effective de la mesure expérimentale à travers le temps caractéristique fourni par l'ajustement de décroissance exponentielle à partir de l'équation 4.1.

On trouve pour la mesure une intensité spectrale de puissance effective $I_\nu^{\text{eff}} = 94 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot [\Gamma/2\pi]^{-1}$. Si on calcule maintenant l'intensité réelle I_ν^{exp} à partir du spectre utilisé lors de la mesure, présenté en insert de la Figure 4.5, on trouve une intensité spectrale de puissance $I_\nu^{\text{exp}} = 203 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot [\Gamma/2\pi]^{-1}$, environ deux fois plus grande que I_ν^{eff} . Cette différence peut venir de plusieurs facteurs. Expérimentalement, le recouvrement spatial entre le faisceau de pompage optique et le jet moléculaire est compliqué à mettre en place précisément, que ce soit au niveau de l'angle de propagation dans la chambre, ou encore de la collimation du faisceau. Une faible variation de ces paramètres suffit à changer sensiblement l'efficacité du pompage. Le seul indicateur de la qualité du recouvrement entre le faisceau et le jet moléculaire est le signal, qui est lui-même bruité. Un rapport 2.2 entre les intensités spectrales de puissance effective et réelle est tout à fait cohérent avec les incertitudes de l'expérience. Ce facteur pourrait donc tout à fait correspondre à l'intensité moyenne vue par les molécules si le recouvrement n'est pas parfaitement optimisé.

Les courbes de décroissance attendues pour les différents types de sources sont représentées sur la Figure 4.6. On constate que les performances du TA 2 W sont bien meilleures que celles des autres sources disponibles pour exciter la transition $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 1)$. Cela est en accord avec les temps et intensités spectrales de puissance regroupés en Table 4.1, où l'on estime des temps caractéristiques de 38 μs , 280 μs et 3400 μs pour le TA 2 W, la diode 7 W et le laser femtoseconde respectivement.

Source	Intensité spectrale I_ν ($\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot [\Gamma/2\pi]^{-1}$)	Temps de pompage estimé (μs)
TA 2 W	203	38
Diode 7 W	28	280
Laser femtoseconde	1.8	3400

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des intensités spectrales et temps caractéristiques estimés avec l'équation 4.1 pour les différentes sources de la Figure 4.6.

1. Facteur de Hönl-London typique des transitions $^{\text{Q}}\text{Q}$ qui varie selon J'' . La valeur donnée ici est différente des cas simples, car les états $A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma^+$ ne sont pas décrits par le même cas de Hund.

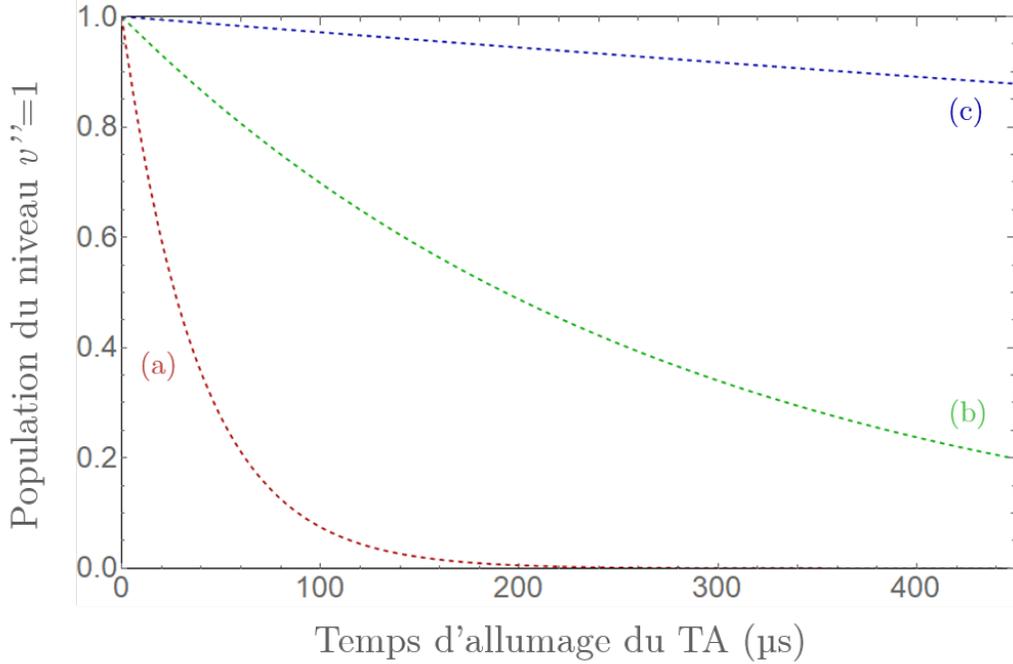


FIGURE 4.6 – Comparaison des vitesses de pompage estimées. Toutes les estimations sont faites avec un waist de 3 mm. (a) Estimation simple donnée par l'équation 4.1 avec les paramètres de la mesure expérimentale, c'est-à-dire une puissance utile de 1.1 W et une largeur spectrale de 66 GHz, qui donne un temps caractéristique $\tau = 38 \mu\text{s}$. (b) Estimation pour la diode 7 W, avec une puissance utile de 2.7 W, et une largeur spectrale de 1 THz, qui donne $\tau = 280 \mu\text{s}$. (c) L'estimation pour le laser femtoseconde, avec une puissance utile de 0.7 W, et une largeur spectrale de 3.6 THz, qui donne $\tau = 3400 \mu\text{s}$.

4.3 Pompage rotationnel

4.3.1 Principe

Pour le refroidissement rotationnel, le principe du schéma de transitions est aussi basé sur une cascade de transitions. Les transitions mises en jeu dans notre système sont illustrées dans la Figure 4.7. Les transitions rotationnelles dans BaF telles que $\Delta J = 0$ sont celles avec les meilleurs facteurs de Hönl-London et sont donc les plus probables lors des relaxations. On veut faire une succession d'excitations avec $\Delta J = -1$ pour que les molécules soient amenées vers les bas J'' . Pour cela, on va exciter les transitions de type $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0, J' = J'' - 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0, J'')$, c'est-à-dire les branches ${}^{\text{O}}\text{P}$ et ${}^{\text{P}}\text{P}$ de la structure rotationnelle

La température rotationnelle étant comprise entre 10 K et 50 K, de nombreux niveaux rotationnels sont peuplés. Or, si on considère la probabilité que N excitations successives de la transition $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0, J' = J'' - 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0, J'')$ se relaxent bien en $\Delta v = 0$, celle-ci évolue comme q_{00}^N , avec q_{00} le FC de cette transition. Pour cette transition, on a

$q_{00} = 0.951$ et $q_{01} = 0.047$. Si on considère alors 13 transitions successives, on aura une probabilité pour que la molécule se relaxe vers $v'' = 0$ de $q_{00}^{13} = 0.951^{13} = 0.52$, ce qui signifie que la moitié de la population initiale reste dans $v'' = 0$. On considère que $q_{02} = 0.001$ est trop faible pour avoir un effet fort, cette transition de fuite sera donc négligée et on ne considèrera que la fuite vers $v'' = 1$, où la seconde moitié de la population se trouvera après 13 excitations. De plus, si on considère que chaque relaxation se fait en $\Delta J = 0$, cela donnera une diminution maximum de 13 unités de moment angulaire seulement avant que la moitié de la population n'ait fui dans $v'' = 1$. Or ce cas correspond à une moyenne, puisque la probabilité de relaxer en $\Delta J = 0$ est elle aussi différente de 1. On peut en effet avoir des $\Delta J = -1$, qui donneraient un $\Delta J_{\text{Tot}} = -2$ pour le cycle concerné, ou encore $\Delta J = 1$ ce qui donnerait un $\Delta J_{\text{Tot}} = 0$ pour le cycle absorption-émission. Pour les expériences de refroidissement rotationnel, il est donc nécessaire que le laser de pompage vibrationnel, qui transfère la population de $v'' = 1$ à $v'' = 0$ soit toujours actif, pour que les molécules qui fuient soient ramenées dans le cycle de refroidissement rotationnel. De cette manière, on reproduit un système de transitions fermées, où les molécules peuvent faire autant de cycles excitation-relaxation que possible dans le temps imparti (cf Figure 4.1).

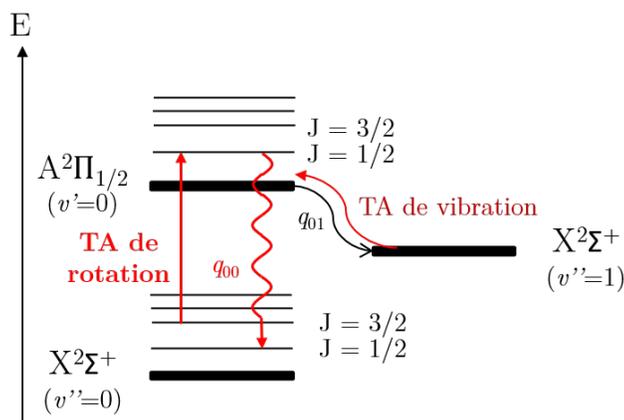


FIGURE 4.7 – Schéma de principe du pompage rotationnel illustré pour une molécule dans l'état initial $X^2\Sigma^+(v'' = 0, J'' = 3/2)$. On excite des transitions rotationnelles de la bande $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ avec un $\Delta J = -1$, représenté par la flèche droite. La transition de relaxation la plus probable est représentée par la flèche ondulée entre les niveaux $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0, J' = 1/2)$ et $X^2\Sigma^+(v'' = 0, J'' = 1/2)$. Ici, la transition avec $\Delta v = 0$ est la plus probable, mais le FC q_{01} n'étant pas négligeable, on a une fuite de population vers $X^2\Sigma^+(v'' = 1)$, représentée par la flèche noire, après plusieurs cycles d'absorption/émission. Le TA de vibration est donc allumé pour repomper la fuite dans les niveaux mis en jeu par le refroidissement rotationnel.

4.3.2 Protocole d'analyse des spectres

4.3.2.1 Ajustement avec une distribution de Boltzmann

La distribution rotationnelle expérimentale est déterminée à partir de l'analyse des spectres REMPI. Nous utilisons un programme écrit sous Mathematica par l'équipe, qui va réaliser deux types d'ajustements principaux.

Dans la première partie de l'analyse, on réalise un ajustement des données expérimentales par une fonction de Boltzmann. Les positions des raies sont déterminées par le programme PGOPHER, dans lequel on utilise les paramètres extraits d'Effantin *et al.* [25] pour les transitions $C^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ et les paramètres de Steimle *et al.* [27] pour les transitions $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$. Dans cet ajustement, le programme fait varier trois paramètres : la largeur de raies Γ , un éventuel décalage constant des raies, $\Delta\nu$, entre la mesure et les positions données par PGOPHER, et enfin la température rotationnelle T_{rot} . Le fait d'utiliser une fonction de Boltzmann ici a pour conséquence que les populations des niveaux rotationnels ne sont pas des variables indépendantes mais sont fixées les unes par rapport aux autres. À partir de cet ajustement, on peut faire une première reconstruction du spectre pour vérifier que la forme générale est bien la même, et qu'aucun des paramètres n'a convergé vers une valeur aberrante. En Figure 4.8, on montre la comparaison entre les données expérimentales en bleu et la reconstruction du spectre avec les paramètres optimisés en noir, qui donne une température $T_{\text{rot}} = 13$ K.

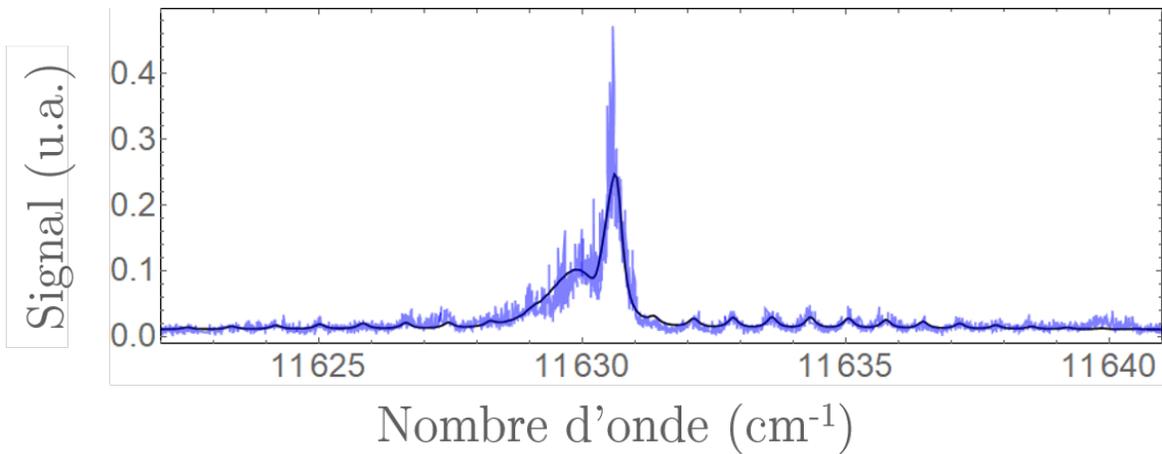


FIGURE 4.8 – En bleu, le spectre expérimental à analyser. En noir, ajustement du spectre expérimental par ajustement des populations des états (J'' , N'') avec une distribution de Boltzmann, qui donne une température rotationnelle $T_{\text{rot}} = 13.2$ K, pour une détection avec l'état $A^2\Pi_{1/2}$.

4.3.2.2 Ajustement par variation des populations individuelles

Dans un second temps, on réalise un nouvel ajustement dans lequel on ne présuppose pas une distribution de Boltzmann, mais une distribution où la population de chaque niveau (N'' , J'') est un paramètre ajustable. Par ailleurs, on fixe la largeur des raie Γ et leur décalage $\Delta\nu$ en prenant les paramètres optimisés par l'ajustement avec la fonction de Boltzmann précédente.

Afin de simplifier l'ajustement, et prévenir des attributions de populations erronées aux niveaux de haut J'' , on choisit le nombre de niveaux rotationnels considérés lors de l'extraction des paramètres de raies dans PGOPHER.

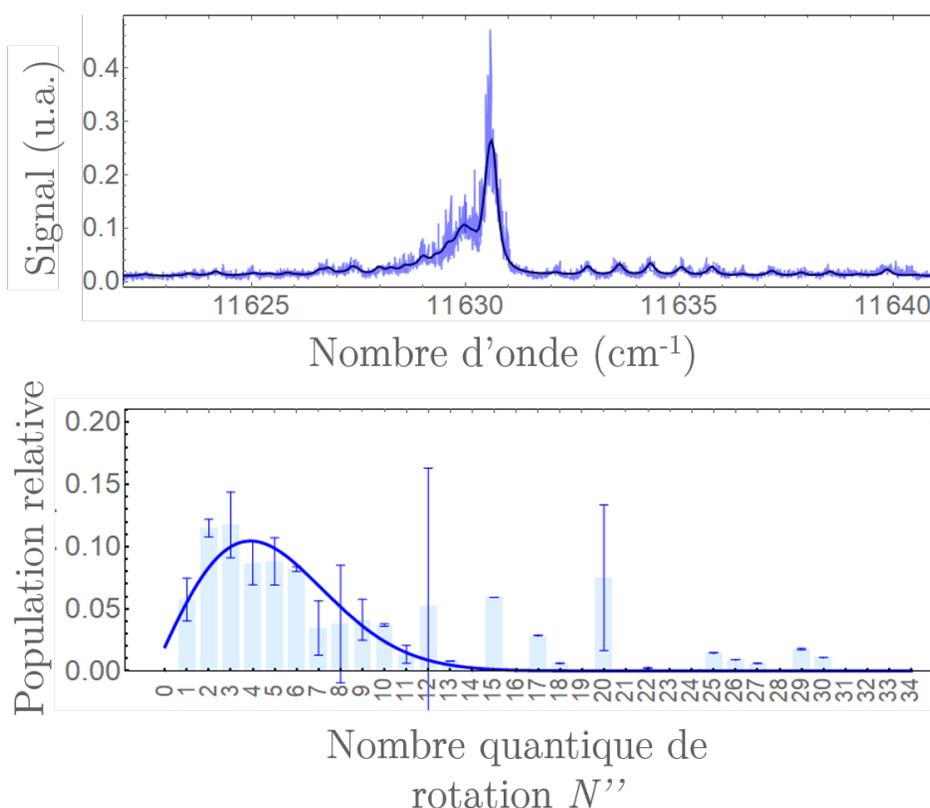


FIGURE 4.9 – En haut, spectre expérimental utilisé en bleu et la reconstruction finale du spectre représentée en noir. En bas, l’histogramme représentant la distribution de populations déterminée par l’ajustement avec en paramètres les populations rotationnelles individuelles avec, en trait plein, le meilleur ajustement de Boltzmann de cette distribution qui donne 12 K, pour une détection avec l’état $A^2\Pi_{1/2}$.

En Figure 4.9 est présenté un exemple de reconstruction de distribution de populations par cette méthode, ainsi que la reconstruction du spectre correspondant. Une fois cette distribution de population reconstruite, on peut évaluer l’énergie rotationnelle moyenne. On

va ensuite la comparer à une température évaluée par un nouvel ajustement de Boltzmann utilisant les populations trouvées par variation des populations individuelles. Une autre description possible pour estimer la température est l'énergie rotationnelle moyenne notée $\langle E_{\text{rot}} \rangle$, que l'on peut exprimer en kelvin en la divisant par la constante de Boltzmann k_B . Le cas présenté ici est celui d'un spectre non refroidi rotationnellement : on obtient $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B = 44.3$ K en utilisant la population de chaque niveau rotationnel déterminé par l'ajustement, et $T_{\text{rot}} = 12$ K à partir de l'ajustement de Boltzmann. L'écart entre T_{rot} et $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B$ pour la mesure avec refroidissement a une origine : la distribution n'est pas une distribution de Boltzmann, ce qui implique que $T_{\text{rot}} \neq \langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B$. De ce fait, les populations attribuées aux grandes valeurs de J'' et N'' contribuent fortement à augmenter la valeur de l'énergie moyenne, même si elles ne sont pas pertinentes, mais auront un impact faible sur la température évaluée par ajustement de Boltzmann.

4.3.3 Résultats avec la diode 7 W

Les résultats présentés dans cette partie sont ceux obtenus par le passé sur le refroidissement de la molécule de BaF [49]. Nous illustrons ici la procédure d'ajustement sur des données expérimentales, ainsi que les paramètres sur lesquels cette analyse s'appuie et ses limites. Ces résultats nous serviront ensuite de référence pour mieux voir l'effet des améliorations apportées pendant ces travaux de thèse.

La source optique utilisée pour le refroidissement était une diode de puissance 7 W. Celle-ci avait un facteur de qualité de faisceau de $M^2 = 21$ pour le meilleur des deux axes. Cela avait pour conséquence que dans la ligne 4f utilisée pour le façonnage spectral, la résolution était limitée à 4 cm^{-1} , résolution insuffisante pour avoir une sélection de raies d'excitation optimale. Les transitions $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, J') \leftarrow X^2\Sigma^+(v' = 0, J'')$ sont représentées en Figure 4.10 dans un diagramme de Fortrat où sont représentées les positions des transitions des différentes branches rotationnelles en fonction de J'' et du nombre d'onde de la transition. Dans l'idéal, on voudrait n'exciter que la branche ${}^P P$. Or, tout comme les branches ${}^Q Q$ et ${}^Q R$, les branches ${}^P P$ et ${}^P Q$ se recouvrent entre elles et sont indistinguables dans notre expérience avec des décalages entre deux transitions d'environ 0.1 cm^{-1} . Pour ce qui est des branches ${}^O P$ et ${}^R R$, les transitions sont les plus espacées avec des écartements d'environ 0.8 cm^{-1} entre deux transitions, mais cet écart est encore faible devant la résolution limitée par le facteur de qualité du faisceau de la diode 7W.

Ce problème de résolution limitait l'efficacité du refroidissement rotationnel, puisqu'il était impossible de façonner le spectre de la diode pour exciter les transitions pour les basses valeurs de J dans la branche P, sans exciter aussi celles de la branche Q. Les données de refroidissement rotationnel avec la diode 7 W sont présentées en Figure 4.11. Dans ces expériences, la détection est faite en utilisant l'état $C^2\Pi_{1/2}$ comme état intermédiaire, avec des excitations telles que $C^2\Pi_{1/2}(v' = v'' + 1) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'')$, donc en $\Delta v = +1$.

En Figure 4.11 sont représentés les spectres non refroidi rotationnellement en haut et refroidi en bas en partie (a). En (b) sont représentés les histogrammes des populations correspondant aux deux spectres, et l'ajustement de Boltzmann réalisé sur ces populations. Dans le spectre sans refroidissement rotationnel, on constate que les branches ${}^O P$ sont bien

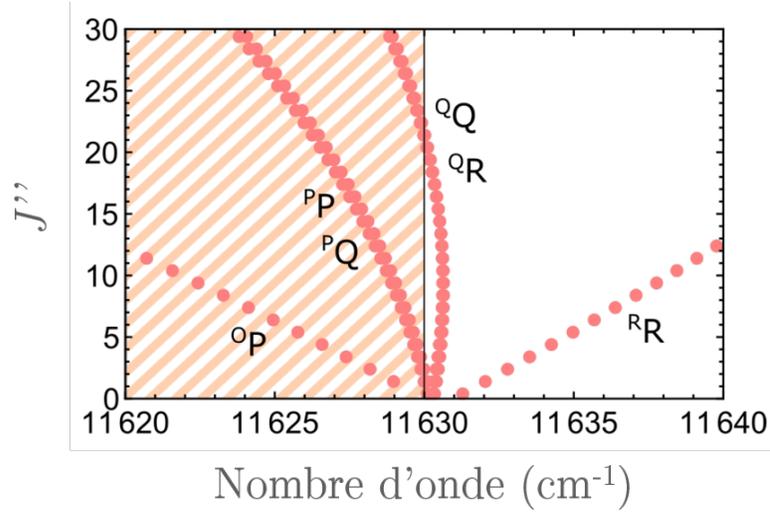


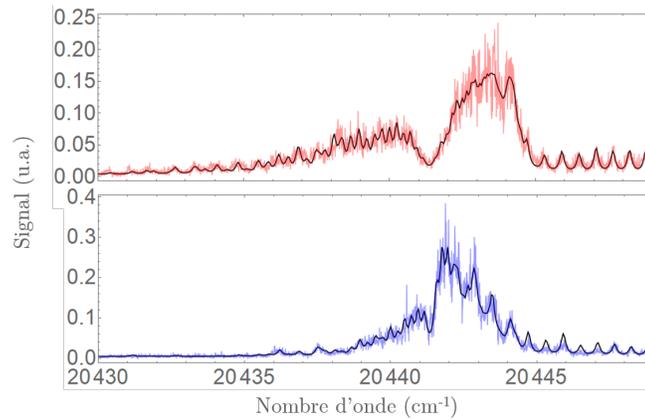
FIGURE 4.10 – Nombre rotationnel quantique en fonction de l'énergie, appelé diagramme de Fortrat, pour la bande (0,0) de la transition $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$. La zone hachurée est la région spectrale que l'on veut couvrir avec le laser de pompage rotationnel. Ainsi on excite les transitions des branches $^O P$, $^P P$ et $^P Q$, en touchant uniquement les transitions qui concernent les hauts J'' des branches $^Q Q$ et $^Q R$ ce qui n'impactera pas significativement le refroidissement.

séparées des raies $^P P$ et $^P Q$, elles-mêmes séparées des branches $^Q Q$ et $^Q R$ qui se recouvrent entre elles. Les raies de la branche $^R R$, qui sont la référence principale pour évaluer les populations dans la détection par $C^2\Pi_{1/2}$, sont aussi bien séparées des branches $^Q Q$ et $^Q R$. Cependant, quand le refroidissement rotationnel est actif, l'ensemble des populations se regroupe sur les premiers niveaux rotationnels de bas N'' , et donc J'' , du niveau $v'' = 0$. Ce regroupement sur les bas niveaux a pour conséquence que les raies qui correspondent à ces bas niveaux se trouvent toutes dans une région spectrale réduite autour de 11630 cm^{-1} et se chevauchent entre différentes branches nous empêchant d'identifier les populations. Le programme ne peut alors plus identifier clairement quelles populations participent au signal. Cet effet est clairement visible dans le spectre où le refroidissement rotationnel est actif, où les raies de la branche $^R R$ se chevauchent avec celles des branches $^Q Q$ et $^Q R$.

Les barres d'erreurs sur les histogrammes représentés dans la Figure 4.11 proviennent des erreurs sur la détermination des populations. Avec les meilleurs ajustements de Boltzmann, on estime une température rotationnelle $T_{\text{rot}} = 60\text{ K}$ pour le spectre non refroidi, et $T_{\text{rot}} = 7\text{ K}$ pour le refroidi. Pour la mesure non refroidie, on trouve ici $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B = 60\text{ K}$ et 22 K avec le refroidissement rotationnel. Avec les deux estimations de la température, on peut tout de même conclure que l'on a réussi à densifier la population sur les niveaux rotationnels de bas N'' . On arrive à regrouper environ 35 % des molécules sur les trois premiers niveaux N'' avec le refroidissement, contre 5% pour le jet non refroidi, soit un rapport 7. Sur les niveaux $N'' = 2$ et 3, on arrive jusqu'à 15% de la population sur chacun des niveaux, soit un rapport au minimum 3 par rapport au jet non refroidi.

Mais, comme on pouvait s'y attendre avec notre résolution de façonnage spectral, on voit sur l'histogramme que la population rotationnelle reste dispersée sur les premiers niveaux jusqu'à $N'' = 10$ environ.

(a)



(b)

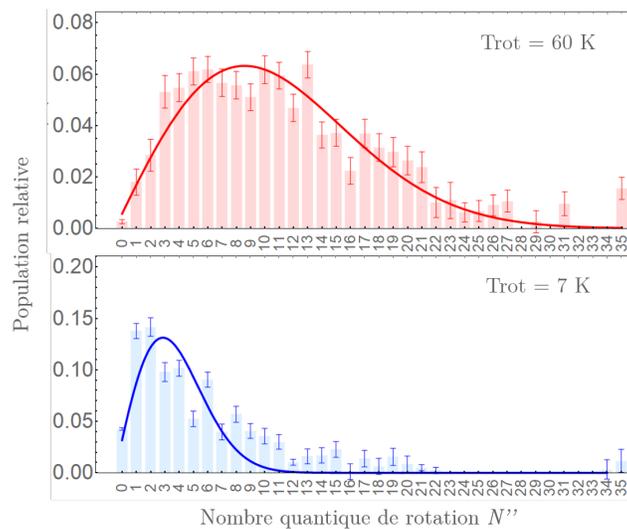


FIGURE 4.11 – Refroidissement rotationnel de la population du niveau $X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ avec la diode 7 W. Le pompage vibrationnel sur la transition $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ est toujours actif. (a) Sont représentés en rouge et bleu les signaux REMPI non moyennés avec et sans pompage rotationnel respectivement. En noir est représentée la reconstruction du spectre par le modèle où les variables sont les populations des niveaux $X^2\Sigma^+(v'' = 0, J'', N'')$. (b) Les histogrammes rouge et bleu représentent les distributions de populations extraites des spectres REMPI correspondants. En trait plein, les ajustements de distribution de Boltzmann.

4.3.4 Résultats avec les TA

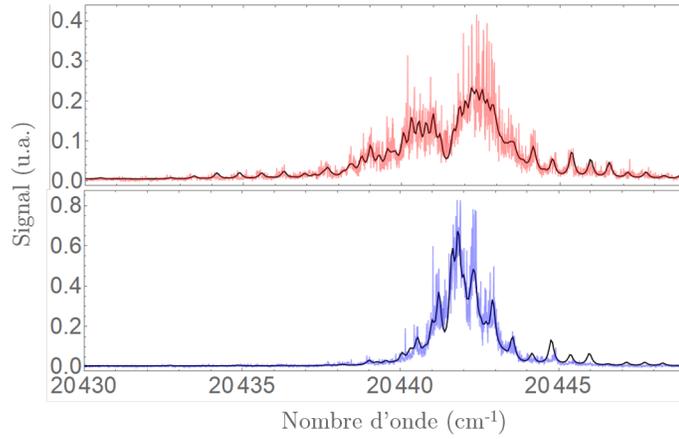
Passons à présent aux résultats obtenus avec les TA au cours de cette thèse. Dans ce système, on utilise comme source de refroidissement rotationnel la ligne composée des deux TA 3 W, qui ont été étudiés dans le Chapitre 3. Avec des M^2 d'environ 1.7 (cf Table 3.1), on gagne plus d'un ordre de grandeur sur le facteur de qualité de faisceau comparé au meilleur des deux axes de la diode 7 W. Ainsi, on atteint une résolution de l'ordre de 0.025 nm, ou environ 0.35 cm^{-1} dans la région autour de 850 nm. Cela signifie que la sélection spectrale a une résolution suffisante pour exciter les transitions de la branche $^{\circ}\text{P}$, sans atteindre la branche Q. Nous devrions donc pouvoir refroidir les plus bas J , ce qui n'était pas possible auparavant. Le schéma de détection REMPI est le même qu'avec la diode 7 W, en utilisant l'état $\text{C}^2\Pi_{1/2}$ comme état intermédiaire.

Une chose importante à noter est que dans les résultats montrés ici, une optimisation des conditions initiales du jet a été faite vis-à-vis des expériences avec la diode 7 W. En effet, un paramètre important a été modifié : la position relative de la cible d'ablation à l'injecteur. Dans les nouvelles conditions, on estime dans le jet non refroidi une température de T_{rot} jusqu'à 10 K.

lorsqu'on allume le refroidissement rotationnel, on constate une concentration forte du signal sur une petite zone spectrale. En effet, les populations semblent se concentrer uniquement sur quelques-uns des plus bas états N'' , ce qui a pour conséquence que notre résolution de détection n'est plus suffisante pour distinguer les raies correspondantes. En utilisant tout de même le modèle et l'ajustement de Boltzmann, on obtient les estimations suivantes : $T_{\text{rot}} = 1.5 \text{ K}$ et $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_{\text{B}} = 5 \text{ K}$. D'après ces valeurs, on a, avec les TA, diminué la température d'au moins un facteur 4 par rapport aux résultats obtenus avec la diode 7W à partir du jet à 60 K initialement.

La reconstruction du spectre par le modèle en Figure 4.12(a) semble surestimer certaines populations pour reconstruire la région centrale, ce qui est visible surtout dans la branche R où les raies sont plus espacées spectralement. Cet effet provient de notre limitation en résolution lors de la détection qui est faite avec un laser OPO d'une résolution spectrale de 0.1 cm^{-1} , combinée à la congestion des raies des bas niveaux rotationnels dans l'état $\text{C}^2\Pi_{1/2}$. En effet, si on regarde les positions des raies de la branche $^{\text{R}}\text{R}$ par exemple, celles-ci se trouvent aux mêmes positions que les raies de la branche $^{\text{R}}\text{Q}$, et avec des forces de transition proches ce qui rend difficile à distinguer les contributions de ces deux raies au signal mesuré, et donc les populations correspondantes.

(a)



(b)

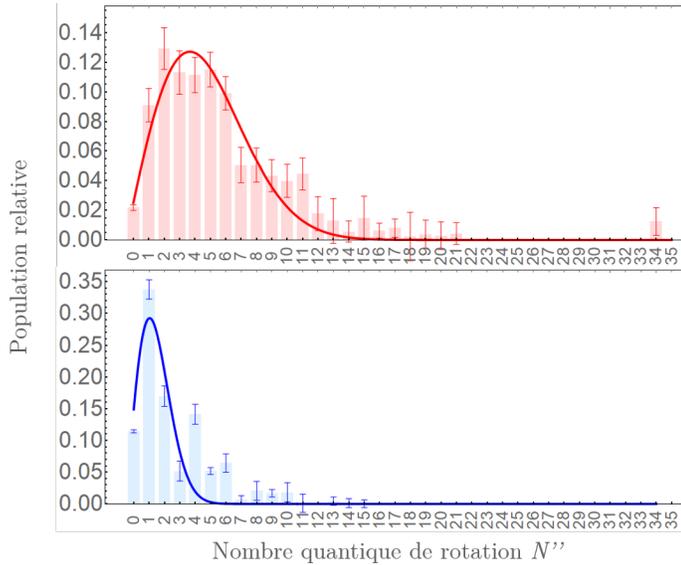


FIGURE 4.12 – Refroidissement rotationnel de la population du niveau $X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ avec la ligne à 2 TA 3 W. Le pompage vibrationnel est toujours actif. (a) Sont représentés en rouge et bleu les signaux REMPI non moyennés avec et sans pompage rotationnel respectivement. En noir est représentée la reconstruction du spectre par le modèle où les variables sont les populations des niveaux $X^2\Sigma^+(v'' = 0, J'', N'')$. (b) Les histogrammes rouge et bleu représentent les distributions de populations sur les spectres REMPI correspondants. En trait plein, les ajustements de distribution de Boltzmann.

Nous n'avons pas réussi à résoudre ce problème avec le système actuel. Une piste intéressante qui a été explorée est de mettre en place une spectroscopie rotationnelle d'un type différent : par déplétion des niveaux rotationnels. En utilisant un laser Ti :Sa fin, l'objectif était de réaliser le premier étage du processus REMPI de manière beaucoup plus sélective qu'avec l'OPO, et ainsi résoudre toutes les raies rotationnelles. Par manque de temps, cette piste n'a pas été explorée jusqu'au bout et a été abandonnée pour l'instant.

Une autre solution a donc été envisagée pour répondre à ce problème : changer les niveaux impliqués dans le processus REMPI, en réalisant un processus REMPI à deux couleurs. Cette idée est présentée dans la partie suivante.

4.3.5 Nouvelles transitions de détection

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la densification de populations sur les bas niveaux rotationnels conduit au recouvrement des raies des différentes branches et semble nous limiter dans la détermination des populations. Pour pallier ce problème, nous avons voulu modifier le schéma de détection REMPI avec pour objectif de « clarifier » le spectre final. Dans le schéma d'origine, on avait un recouvrement des différentes branches rotationnelles, qui, quand on densifiait trop les populations, nous empêchait de résoudre les raies peuplées. On veut donc idéalement passer par un état intermédiaire où les raies rotationnelles sont plus espacées. C'est par exemple le cas pour les états $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$, où, pour une température équivalente, on a des raies plus serrées dans la branche Q, mais moins congestionnées dans les branches P et R qui pourraient permettre de mieux attribuer les populations aux différents niveaux. Cette comparaison est montrée en Figure 4.13, où les positions des raies sont extraites de PGOPHER.

Via l'état $A^2\Pi_{1/2}$, les raies des différentes branches sont plus resserrées que pour $A^2\Pi_{3/2}$, mais les raies présentes dans la région de la branche Q sont moins nombreuses et le spectre nous permet d'identifier les populations plus clairement qu'avec les autres états. Si l'on regarde de plus près l'exemple de la branche R, on voit que la raie correspondant au niveau $J = 1/2$ avec une transition de type ${}^R R_1$ à 11631.3 cm^{-1} est séparée de 0.7 cm^{-1} de la transition la plus proche présente dans la branche Q. De plus, cette transition ne se recouvre avec aucune autre et nous permet donc d'identifier uniquement la population correspondant au niveau $X^2\Sigma^+(v'' = 0, N'' = 0, J'' = 1/2)$.

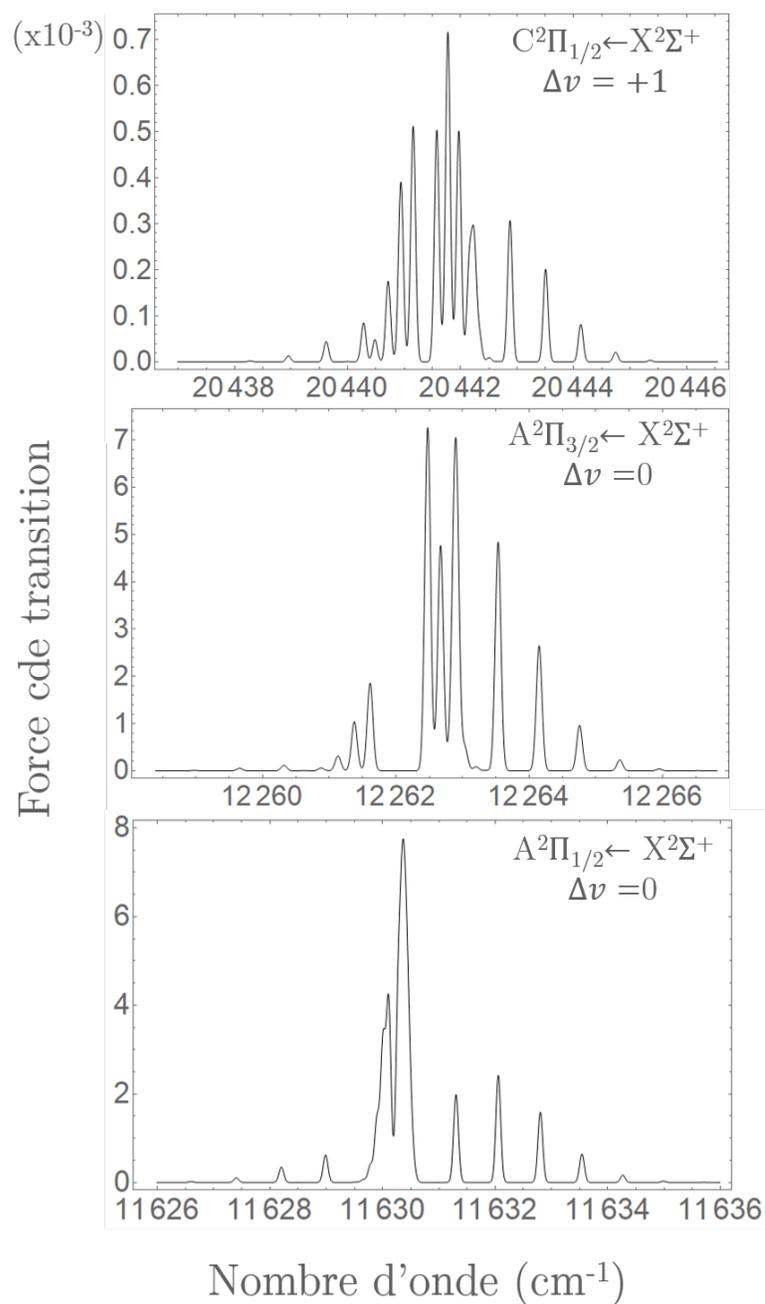


FIGURE 4.13 – Comparaison des structures de raies rotationnelles du niveau $X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ pour les trois bandes $C^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$, simulées dans PGOPHER pour une température de 1.5 K avec un élargissement des raies afin de mieux visualiser le recouvrement possible des raies de 0.1 cm^{-1} . Dans les bandes $A^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$, on se place cette fois dans des transitions en $\Delta v = 0$ pour avoir des forces de transition plus élevées qu'en $\Delta v = +1$.

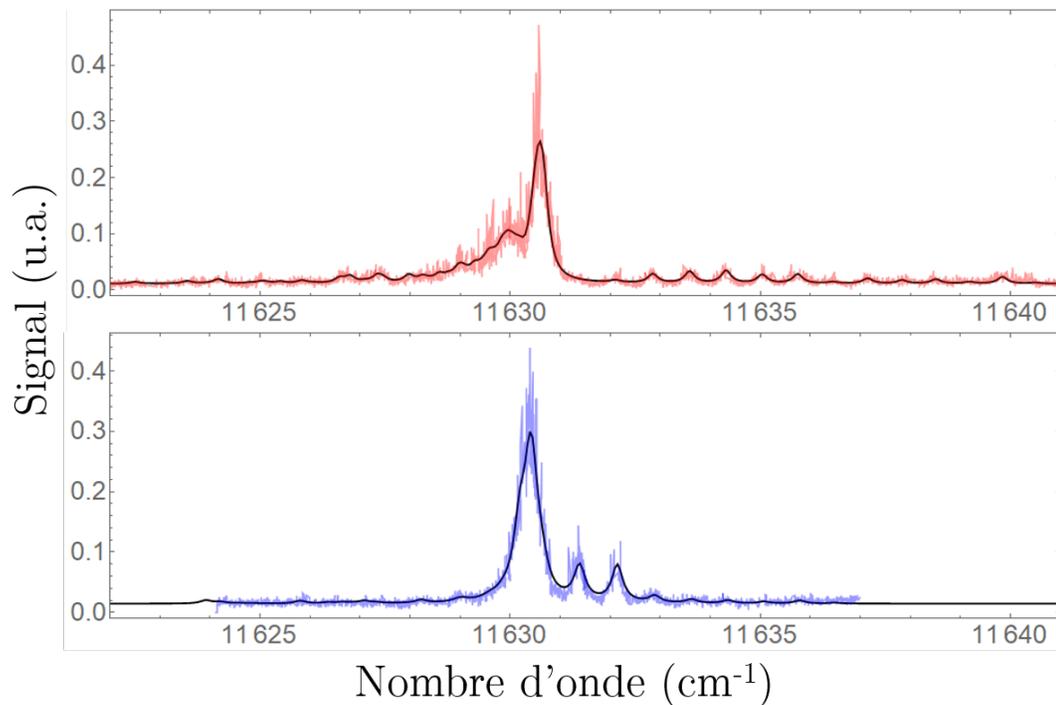


FIGURE 4.14 – Spectres expérimentaux mesurés avec l'état intermédiaire $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0)$ dans le processus REMPI. En rouge le spectre non refroidi et en bleu le spectre refroidi. Les reconstructions de spectres à partir de la méthode de variation des populations individuelles correspondantes sont représentées en noir. On obtient $T_{\text{rot}} = 11.2$ K et 0.86 K et $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B = 64.3$ K et 25.7 K pour les spectres chaud et froid respectivement.

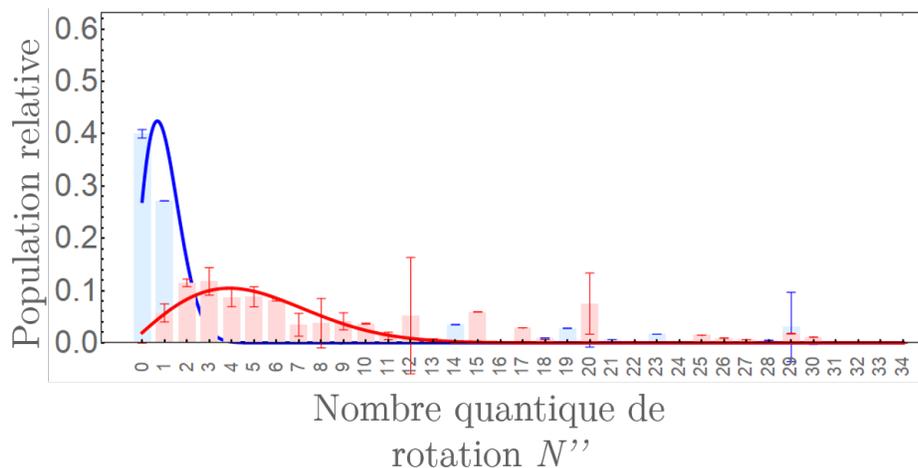


FIGURE 4.15 – En rouge, l'histogramme des populations pour le spectre chaud, et en bleu pour le spectre froid, visibles en Figure 4.14, avec la détection par l'état $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0)$. En trait plein de mêmes couleurs, les ajustements de Boltzmann correspondant.

En Figures 4.14 et 4.15 sont représentées les analyses des mesures réalisées avec une détection REMPI utilisant l'état $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0)$ comme état intermédiaire. L'analyse de ces spectres nous donne des températures rotationnelles de $T_{\text{rot}} = 11.2$ K pour le spectre chaud et 0.86 K pour le spectre refroidi. En énergies rotationnelles, on trouve $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B = 64.3$ K et 25.7 K, des valeurs bien supérieures à celles données par l'ajustement de Boltzmann et qui ne semblent pas être en accord avec le spectre refroidi où l'on voit clairement que les populations des niveaux rotationnels élevés ont une population très faible, sinon nulle. Cet effet se reflète notamment dans les histogrammes présentés en Figure 4.15, où l'on remarque une incertitude sur la population du même ordre ou supérieure à la population déterminée pour les niveaux $N'' = 12, 20$ et 29. De même pour le spectre froid avec les niveaux $N'' = 14, 19$ et 29 pour lesquelles des populations non négligeables sont attribuées, alors qu'on voit clairement sur le spectre que les populations dès le niveau $N'' = 3$ et 4 sont déjà très faibles.

En Figure 4.16 est représentée la reconstruction du spectre expérimental dans laquelle on a décomposé les contributions des premiers niveaux rotationnels et des niveaux avec $N'' > 3$. Dans cette représentation, on constate que les raies centrales proviennent presque exclusivement des niveaux $N'' = 0, 1, 2$ et 3, tandis que les raies correspondant aux populations attribuées aux niveaux de plus hautes énergies, représentés en tirets noir, contribuent à des raies dont l'amplitude est difficilement distinguable du bruit de fond de la mesure. Cependant, dans ce schéma de détection, on semble réussir à mieux voir la contribution importante des premiers niveaux rotationnels à la structure du spectre, ce qui a pour conséquence que l'analyse tend à moins surestimer les populations sur certains niveaux, comme c'était visiblement le cas sur la branche R de la reconstruction montrée en Figure 4.12 où la détection était faite avec l'état intermédiaire $C^2\Pi_{1/2}(v' = 1)$.

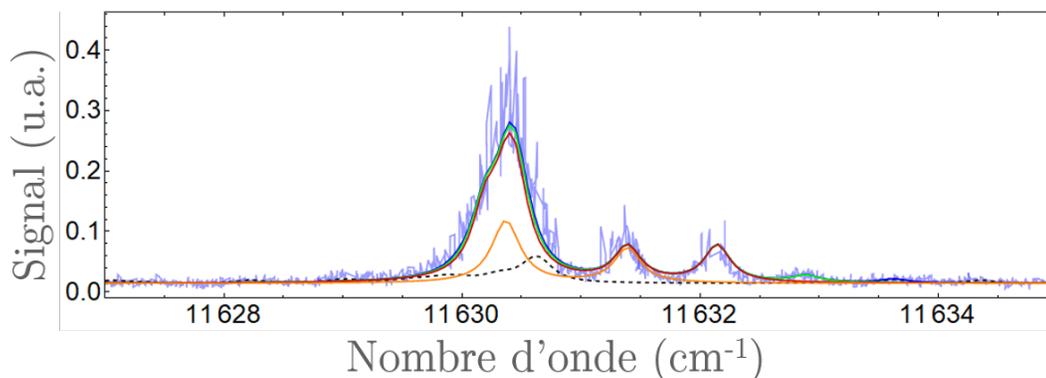


FIGURE 4.16 – Reconstruction du spectre froid mesuré avec l'état $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0)$, en bleu clair, avec une décomposition des contributions des différents niveaux rotationnels. En orange, la contribution de $N'' = 0$, en rouge $N'' = 0$ et 1, en vert $N'' = 0, 1$ et 2, en bleu $N'' = 0, 1, 2$ et 3, et en tirets noir les niveaux $N'' = 3$ à 35.

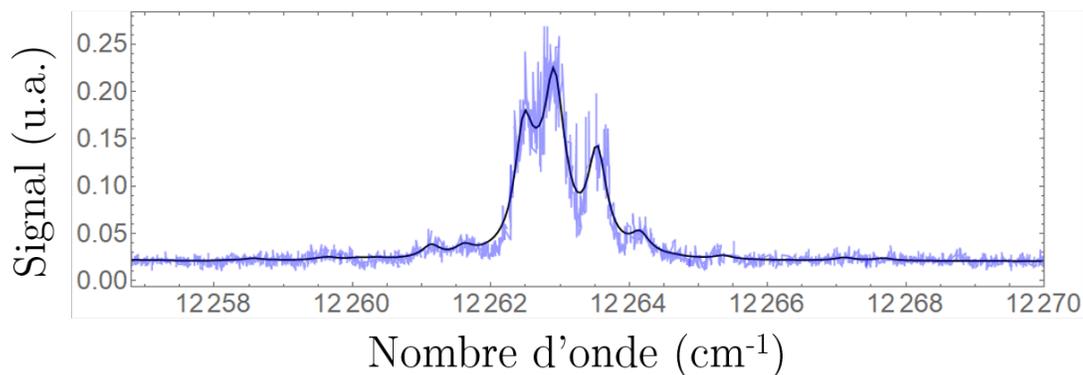


FIGURE 4.17 – En bleu, spectre expérimental refroidi mesuré avec l'état intermédiaire $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0)$ dans le processus REMPI. La reconstruction du spectre à partir de la méthode de variation des populations individuelles correspondante est représentée en noir. On obtient $T_{\text{rot}} = 0.9$ K et $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B = 3.7$ K.

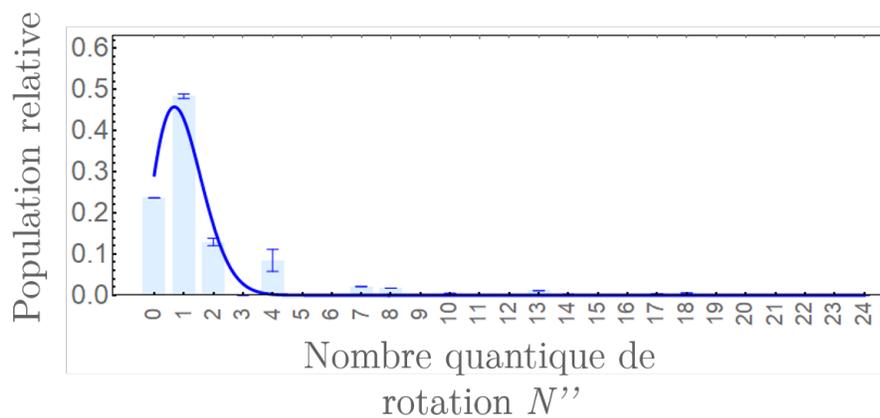


FIGURE 4.18 – En bleu le spectre refroidi de la détection avec l'état $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0)$, donné en Figure 4.17. En trait plein de même couleur, l'ajustement de Boltzmann correspondant.

En Figures 4.17 et 4.18 sont représentés les spectres et leurs reconstructions ainsi que les histogrammes correspondants pour les mesures effectuées avec une détection REMPI utilisant l'état $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0)$ comme état intermédiaire. Dans ce cas, les analyses nous donnent une température rotationnelle $T_{\text{rot}} = 0.9$ K et une énergie rotationnelle moyenne $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B = 3.7$ K pour la mesure de refroidissement ro-vibrationnel. Si l'on regarde l'histogramme des populations pour le spectre refroidi plus en détail, on remarque qu'une population relativement importante a été attribuée au niveau $N'' = 4$ ici. Cette population est certainement une surestimation, puisque si l'on regarde la Figure 4.19, on peut clairement voir sur la courbe en pointillés qui représente les contributions des niveaux rotationnels avec $N'' > 3$ que le signal correspondant est très faible, et notamment pour le niveau $N'' = 4$ dont le signal est à un niveau équivalent au bruit de fond. Il est donc encore une fois difficile de distinguer les populations attribuées aux hauts niveaux rotationnels du bruit.

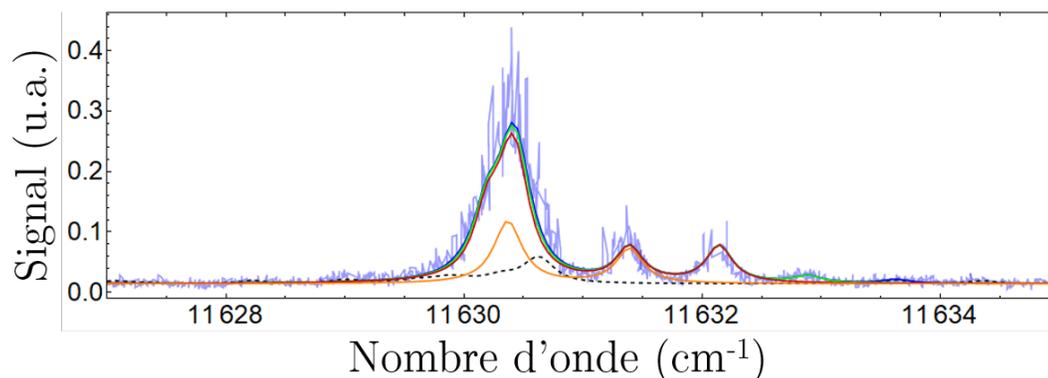


FIGURE 4.19 – Reconstruction du spectre froid mesuré avec l'état $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0)$, en bleu clair, avec une décomposition des contributions des différents niveaux rotationnels. En orange, la contribution de $N'' = 0$, en rouge $N'' = 0$ et 1, en vert $N'' = 0, 1$ et 2, en bleu $N'' = 0, 1, 2$ et 3, et en tirets noir les niveaux $N'' = 3$ à 35.

4.3.6 Discussion de l'analyse des spectres

Comme on a pu le voir dans les différentes analyses de spectres de la partie précédente, les procédures utilisées montrent des différences entre les différentes méthodes de détection. On peut donc douter de la pertinence des attributions de populations dans les états de J'' élevés.

Étudions tout d'abord, le problème d'attribution de populations à des niveaux rotationnels de N'' élevés. Cet effet est le résultat de la combinaison de deux causes principales : le bruit de fond de la mesure expérimentale et la nature de l'ajustement pour la reconstruction du spectre. En effet, le programme de reconstruction de spectre par variation des populations individuelles fait varier les différents paramètres disponibles avec comme

objectif de rapprocher le plus possible le spectre reconstruit du spectre expérimental analysé, ce qui peut donc évaluer des paramètres de manière erronée si ceux-ci permettent de mieux ajuster les données.

Pour faire cela, rappelons un paramètre important optimisé par le programme : l'analyse du spectre REMPI avec l'état $C^2\Pi_{1/2}$ repose fortement sur les raies de la branche $^R R$ pour attribuer les populations aux niveaux rotationnels, car ces raies sont bien résolues et ont de bonnes intensités de transition. Mais pour la détection de la raie centrale, le processus REMPI ne nous donne accès qu'à la forme qui résulte de la somme des branches $^Q Q$ et $^Q R$ (cf Figure 4.10). Dans ce cas, des attributions non pertinentes de populations pour les niveaux de haut J'' peuvent se produire.

Un critère nous permet d'évaluer la pertinence de la distribution de population déterminée : la répartition des parités sur les différents niveaux. Si l'on se rappelle le diagramme de transitions entre un état Σ décrit par le cas (b) de Hund et un état excité Π décrit par le cas (a) de Hund, présenté dans le premier chapitre en Figure 1.6, les niveaux rotationnels de l'état fondamental changent de parité avec celle de N'' . Pour reconstruire le spectre expérimental, le programme peut attribuer de manière totalement inégale les populations sur les niveaux de différentes parités, tant que le signal final reconstruit se rapproche de la forme du spectre expérimental. Or, on sait qu'un cycle d'absorption-émission, à travers les règles de sélection, ne modifie pas la parité du niveau dans lequel se trouve une population donnée au début du refroidissement optique. Si on considère donc un système initial avec une température rotationnelle relativement élevée, on trouvera un ratio proche de 1 entre les populations de parités négatives et positives. En effet si on prend le cas d'un refroidissement rotationnel idéal, alors la totalité des molécules se retrouverait sur le niveau ($N'' = 0, J'' = 1/2$) de parité $+$ et le niveau ($N'' = 1, J'' = 1/2$) de parité $-$. Dans nos analyses, on trouve généralement des ratios entre 1 et 1.3. Sachant qu'une distribution initiale avec une température de 5 K donne un ratio de populations de 1, nos valeurs montrent que les distributions déterminées ne sont pas parfaites mais sont loin d'être aberrantes.

Le dernier paramètre à mentionner est que l'optimisation du refroidissement dépend de la détection utilisée. En effet, de manière générale pour trouver les meilleures conditions expérimentales de refroidissement, nous nous basons sur l'acquisition d'un spectre et les signaux présents sur celui-ci. Or, comme on l'a vu avec les différents schémas de détection, lorsque le refroidissement est efficace, les raies se recouvrent et il est difficile de distinguer les populations, que ce soit pour le programme d'ajustement ou pour notre œil. Il est donc possible qu'une mesure de refroidissement considérée comme très bonne au moment de l'acquisition ne soit pas le cas le plus optimal, que ce soit pour la forme du spectre de pompage optique ou pour la position du spectre de pompage par exemple. Cependant, cet effet n'influe pas sur la qualité de l'ajustement en lui-même, mais uniquement sur la coupe spectrale des TA.

4.4 Conclusions

Comme on a pu le voir à travers les résultats obtenus avec les différents schémas de détection REMPI, bien qu'on ne trouve pas d'estimations avec un parfait accord, on retrouve bien les mêmes ordres de grandeurs que ce soit pour les températures rotationnelles évaluées par les ajustements de Boltzmann, ou les énergies moyennes calculées directement à partir des populations individuelles des distributions de population. De plus, cet accord se retrouve clairement lorsqu'on regarde la densification de population sur les premiers niveaux rotationnels à travers les histogrammes.

Avec l'ancienne source de refroidissement rotationnel, la diode 7 W, la population rotationnelle restait dispersée sur les dix premiers niveaux rotationnels N'' à minima. Avec les TA, les trois méthodes de détection utilisées au cours de cette thèse s'accordent à dire que s'il reste des populations sur les niveaux tels que $N'' \geq 4$, celles-ci sont très minoritaires. Quand on avait des populations relatives de 0.05 dans le niveau $N'' = 0$, 0.15 dans les niveaux $N'' = 1$ et 2, l'analyse la plus pessimiste des résultats avec les TA qui est celle avec la détection par $C^2\Pi_{1/2}$, nous donne des populations relatives de 0.12 dans $N'' = 0$, donc une augmentation de plus de 100%. Pour le niveau $N'' = 1$, on trouve une population relative de 0.33 ce qui représente une augmentation de plus de 100% aussi, dans $N'' = 2$ on trouve 0.18 qui est très proche des résultats avec la diode 7 W. Entre le jet non refroidi et refroidi, nous avons augmenté la population des deux premiers niveaux rotationnels d'un facteur 4 ici.

Ce dernier résultat signifie que même avec une densification conséquente de population relative dans les niveaux $N'' = 0$ et 1 vis-à-vis des performances obtenues par le passé, le reste de la population pour les niveaux $N'' > 2$ est tout de même bien mieux refroidie. Avec les améliorations de la température initiale du jet et du système optique, on retrouve au total plus de 60% de la population sur les trois premiers niveaux rotationnels uniquement, ce qui représente une augmentation de plus de 100% par rapport au pompage avec la diode 7 W à partir de jet à environ 60 K.

Pour ce qui est des autres méthodes d'analyse, on trouve des populations relatives qui atteignent 0.7 dans les deux premiers niveaux rotationnels uniquement, ce qui représente une augmentation d'un facteur 3 vis à vis des résultats passés.

Enfin, entre les spectres non refroidis et refroidis, on gagne un facteur jusqu'à 14 d'après la détection par l'état $A^2\Pi_{1/2}$. De plus, les mesures avec l'état $A^2\Pi_{3/2}$ semblent venir confirmer cette densification, avec une population équivalente regroupées sur les deux premier niveaux rotationnels. Ainsi, nous pensons avoir mis au point une méthode de refroidissement ro-vibrationnel suffisamment efficace pour commencer les expériences suivantes, que sont celles du ralentissement des molécules de BaF dans le jet supersonique.

Chapitre 5

Détermination de la distribution vibrationnelle d'un jet supersonique de BaF

5.1 Cadre et principe de la méthode

Dans cette partie sont présentés les travaux qui concernent le développement d'une nouvelle méthode ayant pour objectif d'estimer la température vibrationnelle d'un jet supersonique, travaux publiés dans la référence [50]. Cette méthode se base sur l'utilisation des TA, qui sont des sources optiques large bande avec un spectre façonnable, dont les différents comportements ont été présentés dans le chapitre 3.

Pour faire la mesure de la température vibrationnelle, plusieurs méthodes existent déjà. L'une de ces méthodes repose sur la spectroscopie de fluorescence. Pour cette mesure, si l'on admet que la population vibrationnelle suit une distribution de Boltzmann, alors on peut faire une estimation de la température vibrationnelle en comparant les intensités relatives des raies de fluorescence [51, 52, 53]. Il est aussi possible d'effectuer la mesure de la population vibrationnelle d'une autre façon : en dissociant de manière sélective les molécules d'un état vibrationnel cible pour mesurer la population de ce niveau [54].

Dans notre expérience, la détection des molécules de BaF se fait par un processus d'ionisation REMPI à deux photons. Il est difficile de déterminer directement la distribution vibrationnelle du jet à l'aide de ce processus, car l'efficacité de détection varie pour chaque niveau vibrationnel considéré. Afin de contourner ce problème, nous utiliserons les TA pour transférer la totalité de la population d'un niveau vibrationnel vers les niveaux vibrationnels proches, comme montré en Figure 5.1. Ce transfert de population est ensuite observé directement avec les signaux REMPI via les incréments de signaux correspondants.

Pour réaliser cette expérience, il est nécessaire de respecter quelques contraintes. La première est que le niveau vibrationnel pompé soit entièrement vidé, ce qui a déjà été démontré en partie 4.2.2.2. La deuxième condition est de travailler avec un système où les distributions rotationnelles sont similaires dans tous les niveaux vibrationnels, pour s'assurer que la détection se fasse dans les mêmes conditions pour chaque niveau vibrationnel. Les distributions rotationnelles sont bien les mêmes pour les différents niveaux vibrationnels dans le jet de BaF, comme on peut le voir dans les différents spectres du chapitre précédent. Mais il faut aussi que cette distribution rotationnelle ne soit pas modifiée significativement lors des transferts de populations, sans quoi les conditions de détections changeraient pour les différents niveaux vibrationnels. Dans notre expérience, il a déjà été démontré que le transfert de la population d'un niveau vibrationnel se faisait avec quelques photons par molécules seulement [49]. La distribution rotationnelle n'est donc presque pas impactée par ces transitions vibrationnelles.

5.2 Modèle

5.2.1 Principe du modèle

Le modèle développé suit le principe suivant : chaque niveau vibrationnel détecté, noté v_d , a une efficacité de détection notée e_{v_d} qui lui est associée et qui relie le signal mesuré à la population correspondante. On veut transférer la population d'un niveau vibrationnel, noté v_e , vers les niveaux vibrationnels voisins en excitant une transition en $\Delta v = -1$,

donc de v_e vers $v_e - 1$. Ensuite, on veut regarder les incréments de signaux correspondants sur les autres niveaux vibrationnels pour évaluer la population relative du niveau v_e . Les niveaux mis en jeu sont représentés en Figure 5.1. Avant d'étudier ce processus global, nous avons étudié l'efficacité de la détection. En Figure 5.2 sont représentés les signaux obtenus pour les niveaux $v_d = 0, 1$ et 2 en fonction de la puissance du laser OPO. On voit que l'efficacité de détection pour ces trois niveaux est bien différente, mais varie aussi différemment pour chaque niveau en fonction de la puissance de l'OPO. Cela signifie que lors des mesures de signal, il faudra utiliser la même puissance de détection pour que les efficacités de détection restent les mêmes au cours de toutes les mesures.

Basé sur ces hypothèses, qui seront vérifiées ultérieurement, de stabilité de l'OPO et de non modification des distributions rotationnelles, on peut raisonnablement supposer une efficacité de détection constante avec ou sans pompage d'un niveau v_d . On peut donc écrire les relations suivantes :

$$\begin{cases} S_{v_d} = e_{v_d} P_{v_d} \\ S_{v_d}^{v_e} = e_{v_d} P_{v_d}^{v_e} \end{cases} \quad (5.1)$$

où S_{v_d} est le signal du niveau vibrationnel v_d , P_{v_d} la population du niveau v_d , $S_{v_d}^{v_e}$ le signal détecté pour le niveau v_d lorsque le niveau v_e est pompé (donc en $\Delta v = -1$) et $P_{v_d}^{v_e}$ la population du niveau v_d lorsque le niveau v_e est pompé.

On considère qu'une population de molécules est excitée depuis le niveau $X^2\Sigma^+(v_e)$ vers $A^2\Pi_{3/2}(v_e-1)$. Cette population se désexcitera majoritairement vers le niveau $X^2\Sigma^+(v_e-1)$ du fait des coefficients de FC et, dans une moindre proportion, vers le niveau $X^2\Sigma^+(v_e)$. Le niveau $X^2\Sigma^+(v_e)$ sera ensuite réexcité par le laser, comme montré en Figure 5.1. Or, on dispose d'une puissance suffisante pour que, dans le temps d'interaction avec le jet, l'ensemble des molécules du niveau pompé v_e soient transférées dans les niveaux adjacents. La fraction de population du niveau v_e transférée dans un niveau v_d donné, notée α_{v_e, v_d} et visible en Figure 5.1, peut être définie à partir des coefficients de FC telle que :

$$\alpha_{v_e, v_d} = \frac{q_{v_e-1, v_d}}{1 - q_{v_e-1, v_e}} \quad (5.2)$$

Cette expression sera démontrée plus loin.

La population d'un niveau vibrationnel v_d lorsque que le niveau v_e est pompé peut donc être exprimée comme :

$$P_{v_d}^{v_e} = \begin{cases} P_{v_d} + P_{v_e} \alpha_{v_e, v_d} & \text{pour } v_d \neq v_e \\ 0 & \text{pour } v_d = v_e \end{cases} \quad (5.3)$$

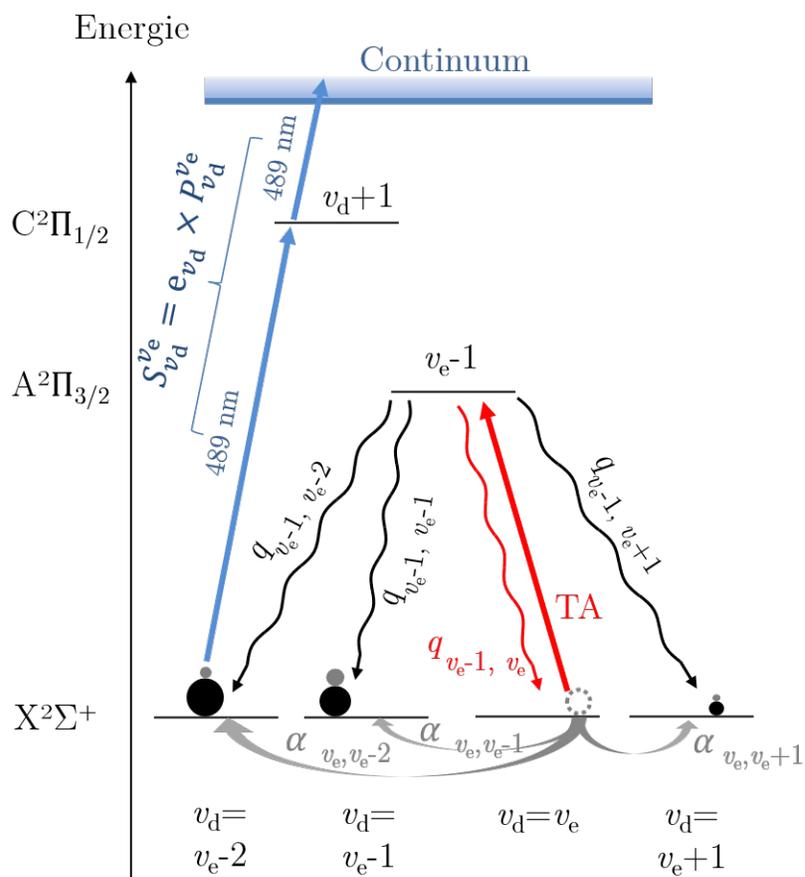


FIGURE 5.1 – Représentation des niveaux vibrationnels mis en jeu dans la mesure de distribution vibrationnelle. Les populations initiales des niveaux v_d sont représentées par les ronds noirs. Le cercle gris pointillé représente la population initiale du niveau v_e qui est transférée dans les autres niveaux. La flèche droite rouge représente le TA d'excitation utilisé pour pomper le niveau v_e en $\Delta v = -1$. La flèche ondulée rouge représente la relaxation vers l'état initial avec un coefficient de FC q_{v_e-1, v_e} et les relaxations vers les $v_d \neq v_e$ sont représentées en noir avec les FC correspondants. Les flèches courbes grises représentent les fractions de P_{v_e} qui seront finalement transférées vers les différents v_d , avec les coefficients α_{v_e, v_d} associés. Les fractions de populations transférées sont représentées par les ronds gris. Les deux flèches bleues représentent les transitions REMPI de la détection, avec le signal correspondant noté $S_{v_d}^{v_e}$ quand un niveau v_e est pompé ou S_{v_d} quand il n'y a pas de pompage. La détection du signal $S_{v_d}^{v_e}$ d'un niveau v_d est caractérisée par une efficacité e_{v_d} , propre à chaque niveau v_d et qui est constante avec ou sans pompage d'un niveau v_e .

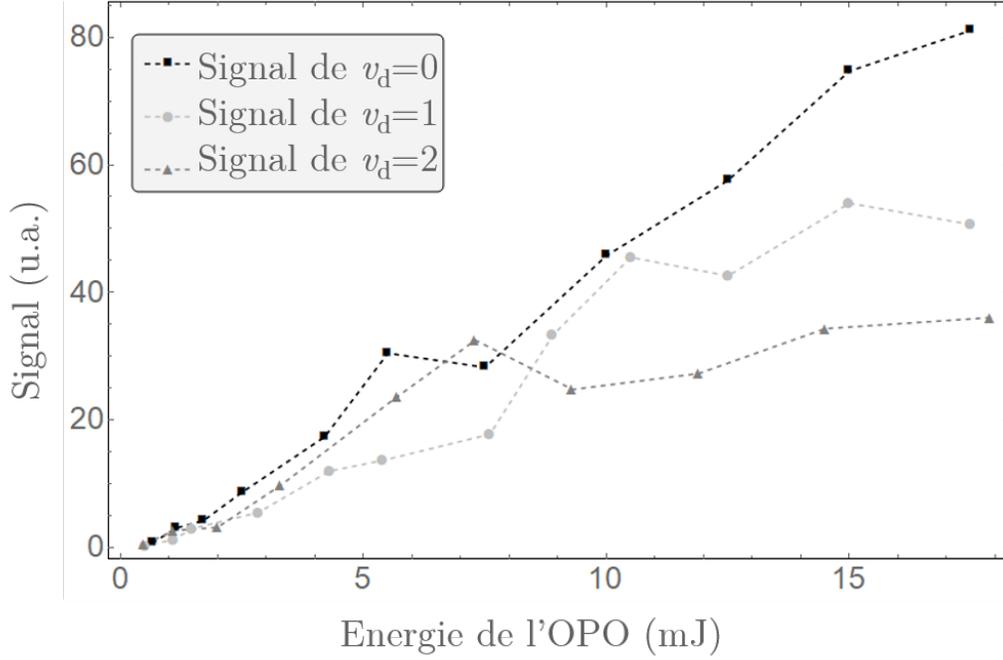


FIGURE 5.2 – Variation de l’efficacité de détection pour les niveaux vibrationnels $v_d = 0, 1$ et 2 en fonction de la puissance du laser OPO.

Notre système peut être décrit par des équations de taux, mais nous présentons ici une vision simple, dont on a vérifié que les résultats sont similaires. Cette vision a pour avantage de très simplement considérer le nombre de photons mis en jeu pour le transfert de population. On va donc considérer les cycles d’excitation-relaxation comme une séquence, dont un segment correspond à un temps pour lequel la totalité de $X^2\Sigma^+(v_e)$ est excitée dans l’état $A^2\Pi_{3/2}(v_e - 1)$. On regarde ensuite la relaxation vers les différents états $X^2\Sigma^+(v_d)$, qui se fait selon les paramètres de FC de la molécule de BaF.

La population effectue donc une première excitation en $\Delta v = -1$ et se trouve alors dans l’état $A^2\Pi_{3/2}(v_e - 1)$. Une fois le système relaxé une première fois, on a les populations d’un état v_d et de l’état v_e données par :

$$P_{v_d}(1) = P_{v_d} + P_{v_e}q_{v_e-1,v_d} \quad , \quad P_{v_e}(1) = P_{v_e}q_{v_e-1,v_e} \quad (5.4)$$

où $P_{v_d}(i)$ et $P_{v_e}(i)$ sont respectivement les populations des niveaux v_d et v_e de l’état électronique fondamental après le $i^{\text{ème}}$ cycle d’excitation-relaxation.

On regarde maintenant la population de ces mêmes niveaux après un deuxième, puis un troisième cycle d’excitation-relaxation :

$$\begin{cases} P_{v_e}(2) = P_{v_e}q_{v_e-1,v_e}^2 \quad , \quad P_{v_d}(2) = P_{v_d} + P_{v_e}q_{v_e-1,v_d} + P_{v_e}(1)q_{v_e-1,v_d} \\ P_{v_e}(3) = P_{v_e}q_{v_e-1,v_e}^3 \quad , \quad P_{v_d}(3) = P_{v_d} + P_{v_e}q_{v_e-1,v_d} + P_{v_e}(2)q_{v_e-1,v_d} \end{cases} \quad (5.5)$$

On peut donc réécrire la population finale du niveau v_d après n cycles d'excitation-relaxation de la population du niveau v_e comme :

$$P_{v_d}^{v_e} = P_{v_d} + P_{v_e} q_{v_e-1, v_d} \sum_{n=0}^{+\infty} q_{v_e-1, v_e}^n \quad (5.6)$$

On obtient finalement :

$$\begin{aligned} P_{v_d}^{v_e} &= P_{v_d} + P_{v_e} \left(\frac{q_{v_e-1, v_d}}{1 - q_{v_e-1, v_e}} \right) \\ &= P_{v_d} + P_{v_e} \alpha_{v_d, v_e} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Notre but est de déterminer les différentes populations P_{v_d} et $P_{v_d}^{v_e}$. Or, nous n'avons pas accès directement aux populations, mais seulement aux signaux correspondants S_{v_d} et $S_{v_d}^{v_e}$, qui sont reliés aux différentes populations par le coefficient de détection e_{v_d} . Nous voulons ici établir un système indépendant de ces coefficients, dépendant uniquement des signaux mesurés.

Intéressons-nous au système qui découle de l'équation 5.1. Dans le cadre d'une base complète des niveaux vibrationnels, c'est-à-dire en incluant le continuum, la relation de fermeture nous donne :

$$\begin{aligned} \sum_{v_d} (P_{v_d}^{v_e} - P_{v_d}) &= 0 \\ \sum_{v_d} \left(\frac{e_{v_d}}{e_{v_d}} P_{v_d}^{v_e} - P_{v_d} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (5.8)$$

On peut alors remplacer e_{v_d} dans l'équation 5.1 :

$$\sum_{v_d} \left(\frac{S_{v_d}^{v_e}}{S_{v_d}} P_{v_d} - P_{v_d} \right) = \sum_{v_d} \left(\left(\frac{S_{v_d}^{v_e}}{S_{v_d}} - 1 \right) P_{v_d} \right) = 0 \quad (5.9)$$

On obtient bien un système qui ne dépend que des signaux auxquels on peut accéder expérimentalement et des populations P_{v_d} . Pour résoudre ce système on peut le réécrire sous forme matricielle, où les éléments de matrice sont les termes $\left(\frac{S_{v_d}^{v_e}}{S_{v_d}} - 1 \right)$, tel que :

$$v_e \downarrow \begin{pmatrix} v_d \rightarrow & & \\ \left(\frac{S_{v_d}^{v_e}}{S_{v_d}} - 1 \right) & \cdots & \\ \vdots & \ddots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{v_d} \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (5.10)$$

Dans notre cas, le système initial est une équation matricielle, correspondant à l'équation 5.10 :

$$v_e \downarrow \begin{pmatrix} v_d \rightarrow \\ M_{v_d}^{v_e} & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{v_d} \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (5.11)$$

où $M_{v_d}^{v_e} = \left(\frac{S_{v_d}^{v_e}}{S_{v_d}} - 1 \right)$. Ce système a plusieurs solutions, dans lesquelles les termes de la matrice des populations sont des rapports de proportionnalité entre les populations des différents niveaux. En fixant la valeur d'une des populations, les autres termes seront donc exprimés proportionnellement à la référence choisie. On choisit dans notre cas de fixer la population du niveau $v_d = 0$ telle que $P_{v_d} = 1$. On peut donc réécrire notre système comme :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ M_{v_d}^{v_e} & \cdots & & & & & & \\ \vdots & \ddots & & & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ P_{v_d} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \mathbf{1} \quad (5.12)$$

où le terme M_0^0 vaut 1 et les termes $M_{v_d \neq 0}^0$ valent 0, car on ne peut pas pomper la population du niveau $v_d = 0$ en $\Delta v = -1$. On note la matrice des termes $M_{v_d}^{v_e}$ \mathbf{M} et le vecteur des populations P_{v_d} comme \mathbf{P} . On aboutit donc au système final :

$$\mathbf{MP} = \mathbf{1} \iff \mathbf{P} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{1} \quad (5.13)$$

5.2.2 Conditions pour accéder aux P_{v_d}

5.2.2.1 Les conditions

Le modèle détaillé dans la partie précédente nous donne donc le système décrit par l'équation 5.9. Maintenant, il faut déterminer comment accéder aux P_{v_d} de manière expérimentale.

Pour ce faire, une condition doit être respectée. Celle-ci est de s'assurer que lorsqu'on veut accéder à $S_{v_d}^{v_e}$ et S_{v_d} pour un niveau v_d donné, on respecte bien le critère :

$$e_{v_d} = \frac{S_{v_d}}{P_{v_d}} = \frac{S_{v_d}^{v_e}}{P_{v_d}^{v_e}} = \text{constante} \quad (5.14)$$

Pour ce faire, deux contraintes sont importantes. La première est que les distributions rotationnelles soient proches entre les différents niveaux vibrationnels. Si elles sont trop différentes entre v_d et v_e , la distribution du niveau v_d serait fortement modifiée par le transfert et la comparaison entre les signaux et les populations serait faussée.

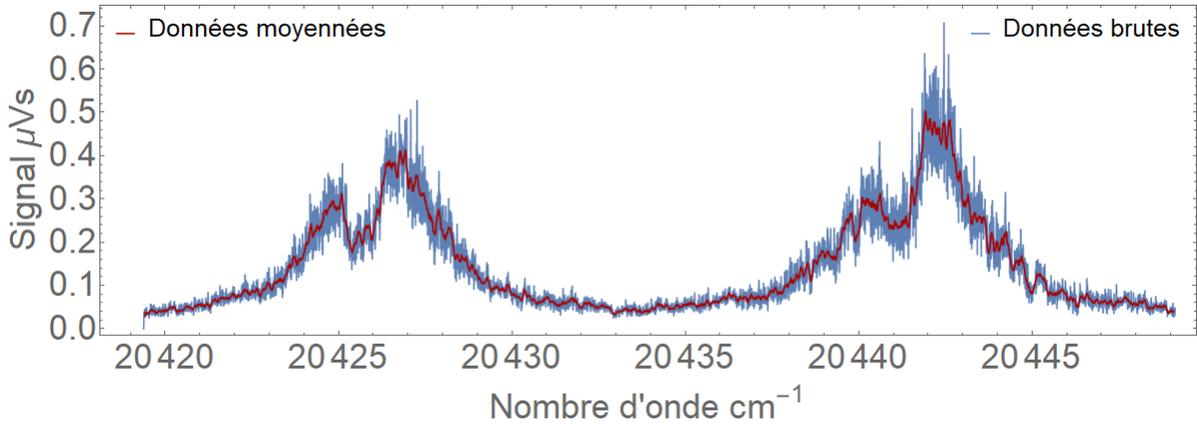


FIGURE 5.3 – Comparaison des structures rotationnelles des états $v_d = 0$ autour de 20443 cm^{-1} et $v_d = 1$ autour de 20447 cm^{-1} . Les spectres moyenné et non moyenné sont respectivement tracés en rouge et bleu. On constate que les structures rotationnelles sont très proches entre les différents niveaux vibrationnels.

La seconde contrainte est que la distribution rotationnelle du niveau pompé ne soit pas fortement modifiée lors du transfert. Dans le cas contraire, même si les distributions initiales entre v_e et v_d sont proches, l'excitation modifierait fortement celle de la population de v_e . On se retrouverait alors dans la même situation que si la condition des distributions rotationnelles similaires n'était pas respectée, avec une modification forte de la distribution dans les niveaux où est transférée la population de v_e .

5.2.2.2 Vérification expérimentale des conditions

Comme montré dans les travaux précédents, les niveaux vibrationnels ont une sous-structure rotationnelle, dont on ne détecte pas forcément la totalité. Nous utiliserons comme moyen de mesure d'un niveau vibrationnel le pic formé par la branche Q, auquel participent plusieurs niveaux rotationnels dans une région spectrale restreinte ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ au maximum) et on se positionnera au maximum de ce pic. Ainsi, à partir du moment où on a une température rotationnelle qui reste relativement stable, la première condition sera respectée.

En Figure 5.3 est représentée une mesure expérimentale des structures rotationnelles pour les niveaux vibrationnels $v_d = 0$ et $v_d = 1$. On voit expérimentalement qu'entre différents v_d , on a des sous-structures rotationnelles qui sont très similaires, à l'amplitude du signal près. On peut donc considérer que la distribution rotationnelle est sensiblement la même pour différents niveaux vibrationnels. La première contrainte expérimentale, définie plus haut, est donc elle aussi respectée.

La dernière contrainte à respecter est la conservation de la structure rotationnelle au cours des transferts de population par excitation laser. Chaque photon absorbé par une molécule va résulter en un changement de J d'une unité au maximum ($\Delta J \leq |1|$). Le changement de distribution rotationnelle dépend donc directement du nombre de photons

absorbés lors du transfert de population entre v_d et v_e . Dans notre cas, on utilise un schéma d'excitation en $\Delta v = -1$ à partir du niveau v_e , donc vers un niveau électronique excité tel que $A^2\Pi_{3/2}(v = v_e - 1)$. On peut évaluer le nombre moyen de photons nécessaires à vider un niveau v_e en prenant un système simple, similaire à celui montré dans la Figure 5.1.

On considère une molécule dans le niveau v_e : on note n le nombre d'excitations et $p(n)$ la probabilité que n excitations se produisent avant que la molécule se désexcite dans un niveau $v \neq v_e$. De manière générale, la probabilité d'avoir $(n + 1)$ excitations est donnée par :

$$p(n + 1) = q_{v_e-1, v_e}^n \quad (5.15)$$

Sachant qu'on a 2 photons impliqués pour un cycle excitation-relaxation, on peut écrire le nombre moyen de photons $\langle n \rangle$ pour vider le niveau v_e comme :

$$\langle n \rangle = 2p(1) + 4p(2) + 6p(3) + \dots \quad (5.16)$$

On peut donc réécrire l'équation 5.16 comme :

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= 2 + 4q_{v_e-1, v_e} + 6q_{v_e-1, v_e}^2 + \dots \\ &= 2 \sum_{n=0}^{+\infty} (n + 1) q_{v_e-1, v_e}^n \\ &= 2 \left[\sum_{n=0}^{+\infty} n q_{v_e-1, v_e}^n + \sum_{n=0}^{+\infty} q_{v_e-1, v_e}^n \right] \end{aligned} \quad (5.17)$$

La première somme peut être réécrite comme :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} n q_{v_e-1, v_e}^n = q_{v_e-1, v_e} \sum_{n=0}^{+\infty} n q_{v_e-1, v_e}^{n-1} \quad (5.18)$$

La somme se calcule en dérivant les séries géométriques, on peut écrire le nombre moyen de photons comme :

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= 2 \left[\left(q_{v_e-1, v_e} \sum_{n=0}^{+\infty} n q_{v_e-1, v_e}^{n-1} \right) + \sum_{n=0}^{+\infty} q_{v_e-1, v_e}^n \right] \\ &= 2 \left[\frac{q_{v_e-1, v_e}}{(1 - q_{v_e-1, v_e})^2} + \frac{1}{1 - q_{v_e-1, v_e}} \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$= \frac{2}{(1 - q_{v_e-1, v_e})^2} \quad (5.20)$$

En prenant le cas le plus défavorable de notre méthode, qui est le pompage de la population du niveau $v_e = 7$, avec un facteur de FC $q_{6,7} = 0.2600$, on trouve un nombre moyen de photons $\langle n \rangle = 3.65$ photons. Sachant que la distribution rotationnelle initiale peuple une vingtaine de niveaux, on peut considérer que la distribution rotationnelle globale sera affectée de manière minimale et donc négligeable lors de l'excitation laser sur cette échelle de distribution.

Ces conditions étant établies, on pourra utiliser le maximum du pic formé par la branche Q comme point de mesure dans la suite des expériences.

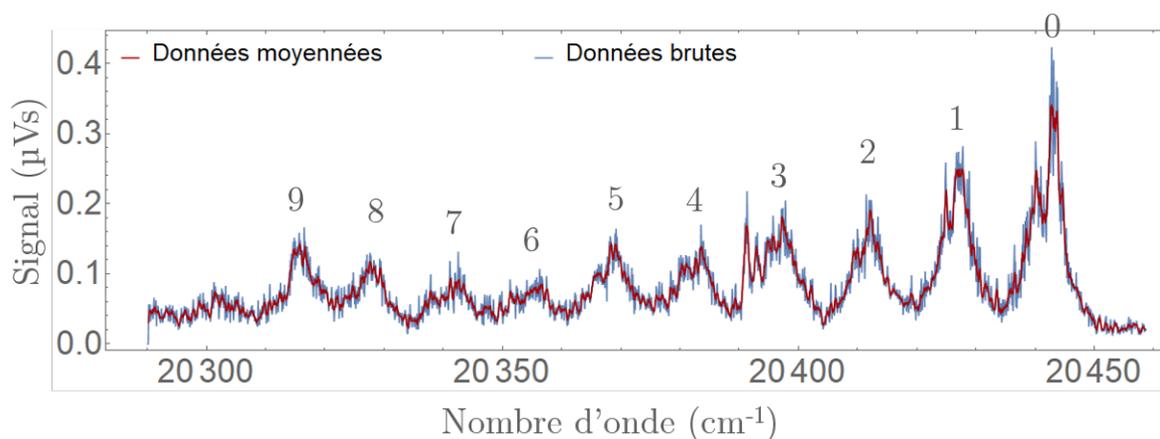


FIGURE 5.4 – Spectre REMPI où l’on détecte les 10 premiers niveaux vibrationnels de la molécule de BaF. Les raies sont indiquées avec la valeur de v_d correspondante. En bleu sont représentées les données sans traitement et en rouge le spectre moyenné. On constate que pour $v_d = 8$, il est difficile de résoudre la population car la détection va être polluée par la population du niveau $v_d = 9$.

5.2.3 Troncature de la base des niveaux vibrationnels

Les hypothèses initiales prises en compte lors du développement du modèle sont des hypothèses valables dans une base complète des niveaux vibrationnels. Expérimentalement, cette base doit être tronquée. Nous avons choisi pour nos expériences de limiter les mesures telles que $v_e \leq 7$.

Le premier argument pour justifier une troncature est celui du rapport signal sur bruit. Au-delà de $X^2\Sigma^+(v_d = 7)$, la détection devient complexe dans notre expérience. Pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant, la puissance du laser OPO doit être augmentée, mais cela a pour conséquence un effet d’élargissement de puissance fort. L’utilisation du pic de la branche Q n’est alors plus un point de mesure valable pour détecter uniquement la population d’un niveau vibrationnel, sans atteindre les niveaux voisins.

5.3 Méthode expérimentale

5.3.1 Cadre de l’expérience

Un exemple de mesure expérimentale est présenté en Figure 5.5. L’expérience globale consiste en huit séries de données. Ces séries correspondent aux sept niveaux vibrationnels dont on va transférer les populations, c’est-à-dire $v_e \in [1; 7]$, ainsi qu’une série qui correspond à la mesure des populations naturelles du jet (et donc sans excitation laser effectuée). Pour chaque $S_{v_d}^{v_e}$ mesuré dans les séries d’acquisitions, on effectue environ 400 points de mesure.

Pour chaque série où une population est transférée, donc chaque v_e donnée, on sondera les niveaux v_d tels que $v_e - 2 \leq v_d \leq v_e + 1$ à la fois avec et sans excitation laser. Au-delà de ces valeurs, on estime que les facteurs de Franck-Condon sont assez faibles pour que les fractions de population transférées dans les autres niveaux soient négligeables, ou trop faibles vis-à-vis du rapport signal sur bruit. Deux exceptions sont à prendre en compte : lorsque $v_e = 1$, où $v_d = 0, 1$, et 2 sont sondés, ainsi que lorsque $v_e = 7$ où, pour rester dans le cadre de la base tronquée, $v_d = 8$ n'a pas été pris en compte.

Avant les acquisitions, une rapide vérification des niveaux adjacents à v_e est faite pour vérifier que l'excitation laser est correctement effectuée et que, par exemple, les niveaux $v_e + 1$ et $v_e - 1$ ne sont pas eux aussi pompés. Enfin, on vérifiera toujours que le niveau v_e est bien vidé par l'excitation laser et qu'il ne reste pas de population non transférée.

Concernant la décroissance du signal décrite en partie 4.2.2.1, après environ 1000 points, c'est-à-dire 100 s, on peut considérer la décroissance comme linéaire, sachant qu'une série de mesures dure environ 10 minutes. On attendra toujours de se trouver dans cette région de décroissance linéaire pour faire les mesures. Au début de la série de mesure, on commencera par mesurer S_0 , puis on reprendra cette même mesure plusieurs fois au cours de chaque série. Ces mesures de S_0 sont utilisées pour contrôler la décroissance du signal et on s'en servira pour établir une correction qui sera appliquée aux autres signaux mesurés dans la série.

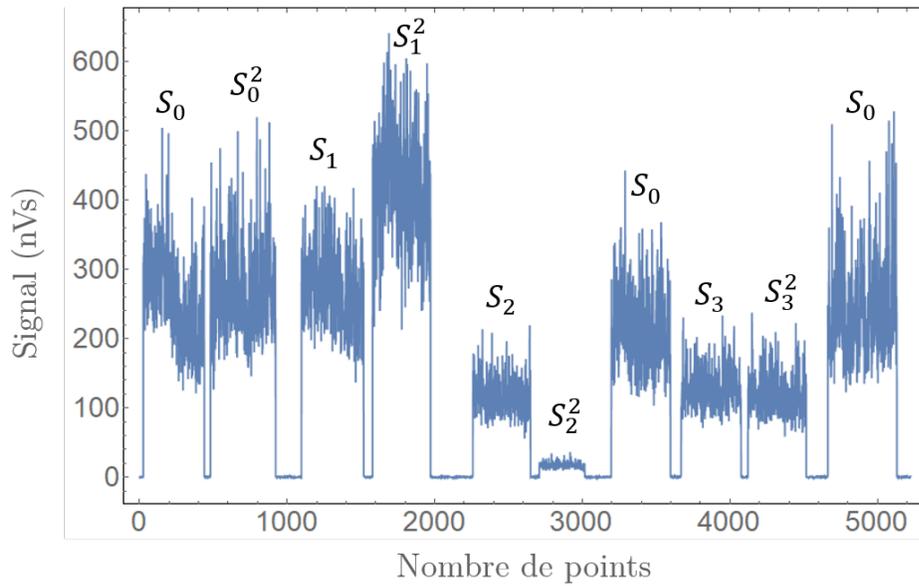


FIGURE 5.5 – Exemple de mesure expérimentale pour le pompage du niveau vibrationnel $v_e = 2$. Pour chaque niveau v_d , on acquiert environ 400 points pour faire une moyenne. Les segments sont décrits par les termes $S_{v_d}^{v_e}$ correspondants que l'on mesure. Le signal S_0 est vérifié régulièrement pour prendre en compte la décroissance du signal due à l'ablation laser (cf partie 4.2.2.1). Lorsque le signal mesuré est nul, cela signifie que le laser d'ablation est éteint. Dans le cas où on détecte le signal du niveau pompé, on mesure un signal non nul qui correspond au fond, comme on peut le voir avec S_2^2 .

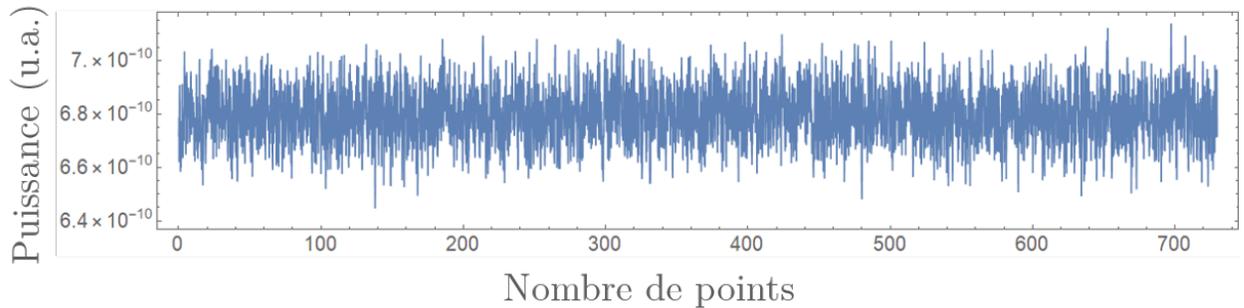


FIGURE 5.6 – Observation de la stabilité de puissance du laser OPO, avec une variation maximum de 6 %.

5.3.2 Mesure d'une moyenne

Dans le modèle développé plus haut, les équations sont définies dans le cadre d'une réalisation unique d'expérience. Or, expérimentalement, on ne va pas mesurer une unique réalisation, c'est-à-dire S_{v_d} et $S_{v_d}^{v_e}$, mais des moyennes sur les 400 points de mesure, donc $\overline{S_{v_d}}$ et $\overline{S_{v_d}^{v_e}}$. Le signal produit par le jet supersonique présente des grandes fluctuations d'une réalisation à l'autre, pouvant aller jusqu'à 30%. L'origine de cette fluctuation reste indéterminée, mais nous avons exclu la variation de puissance des lasers d'ablation et de détection, qui sont stables, comme origine unique de cette variation. Une mesure de la variation de puissance du laser OPO au cours du temps, montrée en Figure 5.6, nous permet de conclure que celle-ci est assez stable, avec une variation de 6 %, pour ne pas contribuer de manière significative à ces fluctuations de signal. Une mesure sur le laser d'ablation a donné environ 10 %, ce qui, couplé à la détection, revient à une variation globale de 15 %, soit environ la moitié de la variation totale observée. Cependant, il est possible qu'entre chaque ablation, le nombre de molécules formées varie, ce qui peut aussi contribuer fortement à cet effet. Dans notre expérience, il y aura forcément des variations entre les différentes mesures, que ce soit au niveau des conditions de la détente adiabatique, ajouté à la variation, même faible, de la puissance des pulses de lasers d'ablation et de détection, mais aussi sur la surface de la cible d'ablation entre chaque coup, ainsi que du nombre total de molécules produites.

5.3.3 Détermination expérimentale de la distribution

Pour obtenir les populations vibrationnelles qui correspondent aux signaux expérimentaux, on utilise l'équation 5.9 dans laquelle les termes $S_{v_d}^{v_e}$ et S_{v_d} sont remplacés par la moyenne des points de mesures, $\overline{S_{v_d}^{v_e}}$ et $\overline{S_{v_d}}$, pour calculer les termes $\frac{\overline{S_{v_d}^{v_e}}}{\overline{S_{v_d}}} - 1$. Mais on sait que la moyenne du rapport, soit $\overline{\left(\frac{S_{v_d}^{v_e}}{S_{v_d}}\right)}$, est différente du rapport des moyennes $\frac{\overline{S_{v_d}^{v_e}}}{\overline{S_{v_d}}}$.

Pour être certain que ce changement est possible et que les équations développées plus haut restent valides, une vérification via une simulation de type Monte-Carlo a été réalisée. Dans l'expérience BaF, il est impossible de mesurer le signal correspondant à la population de chaque niveau vibrationnel considéré de manière simultanée. Pour vérifier que l'utilisation des moyennes est acceptable, nous avons donc effectué cette simulation Monte Carlo en commençant par établir une distribution de Boltzmann, ainsi que les termes S_{v_d} correspondant à cette distribution pour chaque niveau vibrationnel considéré. Dans un second temps, pour chaque niveau vibrationnel, on génère un échantillon de signaux aléatoires autour de S_{v_d} avec une distribution normale d'un écart type de 30 % qui est l'écart expérimentalement observé (cf Figure 5.5), dont on fait la moyenne pour obtenir les termes $\overline{S_{v_d}}$. En reconstruisant une distribution à partir des termes moyennés, nous avons pu conclure que les distributions reconstruites à partir de la simulation Monte Carlo étaient très proches de la distribution d'origine, ce qui nous confirme que l'utilisation des termes $\overline{S_{v_d}^{v_e}}$ et $\overline{S_{v_d}}$ est acceptable pour la suite.

Avec notre méthode, tous les termes $\frac{\overline{S_{v_d}^{v_e}}}{S_{v_d}^{v_e}} - 1$ tels que $v_d = v_e$ valent -1 , car comme le niveau v_e est entièrement dépeuplé, on a $S_{v_d}^{v_e} = 0$. Pour les niveaux $v_d \neq v_e$, on obtient des termes qui sont positifs quand la population du niveau v_d augmente, ou nuls quand elle n'est pas impactée, comme prévu par le modèle.

Dans l'expérience, nous avons remarqué que régulièrement, des termes $\frac{\overline{S_{v_d}^{v_e}}}{S_{v_d}^{v_e}} - 1$ négatifs apparaissaient bien qu'ils soient proches de 0 et correspondent à des variations de population de moins de 10%. Ces termes concernent principalement les niveaux $v_d = v_e + 1$. Aucune erreur n'ayant été remarquée dans les acquisitions ou le traitement des données, une hypothèse pour expliquer des termes négatifs est la suivante : le spectre utilisé pour vider la population d'un niveau v_e peut avoir excité des raies des niveaux voisins au cours du pompage et en modifier légèrement les populations malgré nos précautions. Les variations de populations impliquées étant inférieures à 10 %, nous avons choisi d'ignorer cet effet.

En utilisant les mesures expérimentales, nous avons donc pu reconstruire la distribution vibrationnelle, représentée par les carrés noirs en Figure 5.7, à partir du système matriciel de l'équation 5.10. Les populations sont exprimées par rapport à celle du niveau $v_d = 0$. C'est pour cette raison que le premier point n'a pas d'erreur de mesure associée.

Il est intéressant de noter que la distribution vibrationnelle du jet ne suit pas parfaitement une distribution thermique de Boltzmann. Mais, la température étant très grande, cette méthode nous permet tout de même d'obtenir une bonne estimation de T_{vib} qui est d'environ 2100 K, tirée de la courbe en tirets noirs en Figure 5.7.

5.3.4 Évaluation des incertitudes des populations

Pour étudier les erreurs sur les populations trouvées, nous avons utilisé une méthode de propagation des erreurs, décrite dans [55]. Notre problème est le suivant : on considère les quantités $S_{v_d}^{v_e}$, ainsi que les populations P_{v_d} qui sont fonctions de ces quantités. Dans notre expérience, on peut estimer les moyennes des quantités $S_{v_d}^{v_e}$, donc les termes $\overline{S_{v_d}^{v_e}}$, ainsi que la matrice de covariance $\mathbf{V}_{ij} = \text{cov} \left(\overline{S_{v_d i}^{v_e}}, \overline{S_{v_d j}^{v_e}} \right)$ dont les termes diagonaux sont les incertitudes expérimentales sur les moyennes $\overline{S_{v_d}^{v_e}}$. L'objectif de la méthode de propagation des erreurs est de déterminer la matrice de covariance \mathbf{U} des populations telle que $\mathbf{U}_{ij} = \text{cov} \left(P_{v_d} \left(\overline{S_{v_d}^{v_e}} \right)_i, P_{v_d} \left(\overline{S_{v_d}^{v_e}} \right)_j \right)$, dont les éléments diagonaux sont les variances recherchées des populations. Au premier ordre [55], la matrice \mathbf{U} peut être définie comme $\mathbf{U} \approx \mathbf{A} \mathbf{V} \mathbf{A}^T$, où \mathbf{A} est la matrice des dérivées dont les éléments sont les termes $\frac{\partial P_i}{\partial S_{v_d}^{v_e}}$ et \mathbf{A}^T sa transposée.

On a donc, à partir de l'équation 5.13 :

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial S_{v_d}^{v_e}} = \frac{\partial \mathbf{M}^{-1} \mathbf{1}}{\partial S_{v_d}^{v_e}} \quad (5.21)$$

et en dérivant la relation $\mathbf{M} \mathbf{M}^{-1} = \mathbf{1}$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial S_{v_d}^{v_e}} \mathbf{M}^{-1} + \mathbf{M} \frac{\partial \mathbf{M}^{-1}}{\partial S_{v_d}^{v_e}} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\partial \mathbf{M}^{-1}}{\partial S_{v_d}^{v_e}} &= \left(-\mathbf{M}^{-1} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial S_{v_d}^{v_e}} \mathbf{M}^{-1} \right) \end{aligned} \quad (5.22)$$

Ainsi, on peut réécrire l'équation 5.21 comme :

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial S_{v_d}^{v_e}} = \left(-\mathbf{M}^{-1} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial S_{v_d}^{v_e}} \mathbf{M}^{-1} \right) \mathbf{1} \quad (5.23)$$

Avec les matrices \mathbf{A} et \mathbf{V} , on peut maintenant calculer les termes de la matrice \mathbf{U} et déterminer les erreurs sur les populations.

5.3.5 Comparaison avec les facteurs de Franck-Condon connus

Pour vérifier que notre analyse est correcte, nous l'avons comparée à une autre méthode. Pour cela, nous avons reconstruit la distribution de population en nous basant sur les facteurs de FC connus. En utilisant ces derniers, notamment les facteurs présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit, on a, en développant l'équation 5.3, accès aux populations en passant par les mesures de signal avec l'équation :

$$\frac{P_{v_e}^{\text{FC}}}{P_{v_e-1}^{\text{FC}}} = \frac{1}{\alpha_{v_e, v_e-1}^{\text{FC}}} \left(\frac{\overline{S_{v_e-1}^{v_e}}}{\overline{S_{v_e}}} - 1 \right) \quad (5.24)$$

où le paramètre $\alpha_{v_e, v_e-1}^{\text{FC}}$ est calculé, grâce à l'équation 5.2, avec les facteurs de FC connus. Comme dans les parties précédentes, on choisit $P_0 = 1$ comme population de référence, puis on déduit les populations successives avec l'équation 5.24. La comparaison de la distribution vibrationnelle reconstruite avec les FC connus et les mesures expérimentales est présentée en Figure 5.7. Cette comparaison montre un très bon accord entre les deux distributions. Cela tend à confirmer la validité des hypothèses sur les transferts de populations. Cela valide donc notre mesure de la distribution vibrationnelle déterminée expérimentalement, sans utiliser les FC connus, malgré les erreurs pour les niveaux de grands v . Ces erreurs sont attribuées au modèle, dans lequel les erreurs s'accumulent pour chaque population déterminée à partir de la précédente.

Enfin, nous pouvons aussi comparer les paramètres $\alpha_{v_e, v_d}^{\text{FC}}$ aux paramètres évalués à partir des mesures expérimentales $\alpha_{v_e, v_d}^{\text{exp}}$, calculés à partir de l'équation 5.24, mais où les termes P_{v_e} et P_{v_e-1} sont les populations déterminées sans utiliser les FC connus :

$$\alpha_{v_e, v_d}^{\text{exp}} = \frac{P_{v_e-1}}{P_{v_e}} \left(\frac{\overline{S_{v_e-1}^{v_e}}}{\overline{S_{v_e}}} - 1 \right) \quad (5.25)$$

Cette comparaison est présentée en Figure 5.8. Encore une fois, la comparaison des paramètres déterminés avec les FC connus d'un côté et les données expérimentales de

l'autre, montre un très bon accord pour les premiers niveaux vibrationnels, accord qui devient moins bon pour les derniers niveaux pour lesquels l'erreur accumulée grandit fortement.

En particulier, pour les termes $\alpha_{v_e, v_{e+1}}$ pour lesquels les erreurs accumulées dans leur détermination sont les plus faibles, on constate un très bon accord. Cela nous permet de confirmer que notre méthode de détermination des populations, en nous affranchissant des FC connus, nous permet de déduire une distribution de populations vibrationnelles dans notre jet supersonique proche de la réalité. Pour les termes $\alpha_{v_e, v_{e-1}}$ et $\alpha_{v_e, v_{e-2}}$, les erreurs accumulées sont plus grandes dans les termes déterminés à partir des mesures expérimentales sans utiliser les FC connus. Cela vient principalement du fait que la fraction de population envoyée dans les niveaux $v_e - 1$ et $v_e - 2$, lorsqu'on excite la population du niveau v_e en $\Delta v = -1$, est faible. Cela a pour conséquence que la variation de signal correspondante sera faible, voire de l'ordre de grandeur du bruit dans nos mesures REMPI, d'où des barres d'erreurs plus grandes. Cependant, on voit clairement que les tendances entre les termes calculés à partir de nos mesures expérimentales et ceux avec les facteurs de FC connus sont les mêmes.

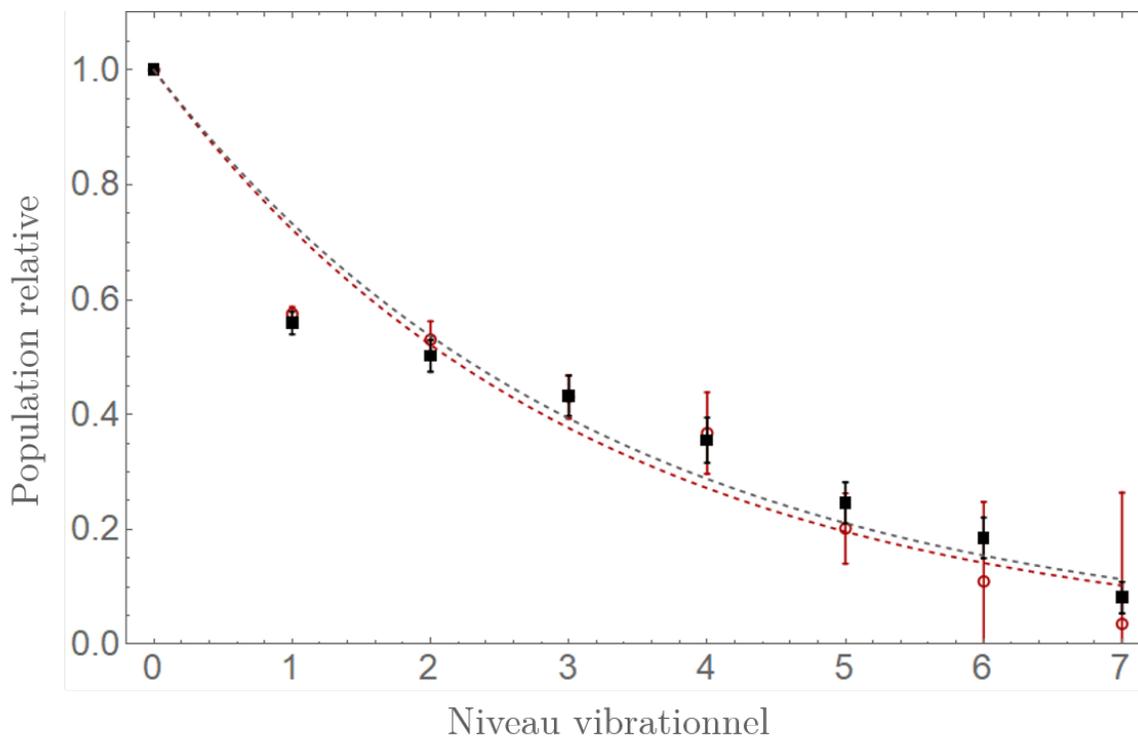


FIGURE 5.7 – Reconstruction de la distribution vibrationnelle, basée uniquement sur les mesures expérimentales (en carrés noirs) et sur les mesures et FC théoriques (en cercles rouges). En tirets noirs et rouges, les ajustements de distributions de Boltzmann correspondants, avec des températures estimées $T_{\text{vib}}^{\text{exp}} = 2100$ K et $T_{\text{vib}}^{\text{FC}} = 2000$ K.

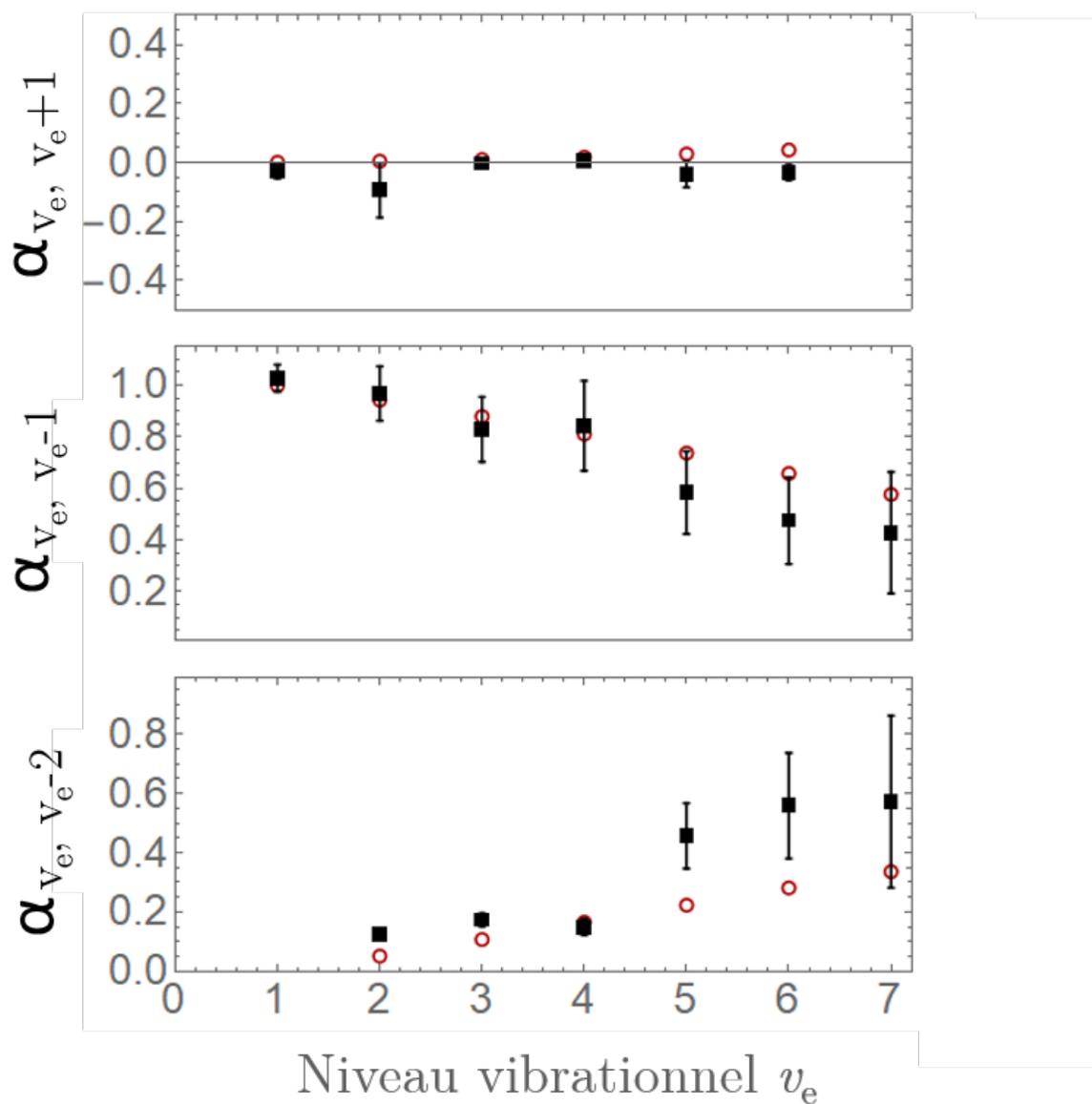


FIGURE 5.8 – Comparaison des paramètres $\alpha_{v_e, v_d}^{\text{exp}}$, représentés par les carrés, et $\alpha_{v_e, v_d}^{\text{FC}}$, représentés en cercles, pour différents niveaux v_d voisins de v_e .

5.4 Conclusion

En conclusion, nous avons montré que les sources large bande façonnables basées sur les TA nous permettent de déterminer les populations vibrationnelles relatives de notre jet supersonique. La méthode présentée ici a l'avantage de s'affranchir de la connaissance préalable des coefficients d'efficacité de détection et des FC de la molécule de BaF, car elle repose uniquement sur la comparaison de signaux expérimentaux. Bien que la démonstration de cette méthode de mesure ait été facilitée par les FC de la molécule de BaF, qui sont particulièrement diagonaux, elle reste théoriquement valable pour d'autres molécules diatomiques. Une adaptation expérimentale peut cependant être nécessaire pour empêcher la dispersion des populations lors des excitations, ce qui pourrait empêcher de détecter clairement les transferts de populations entre niveaux vibrationnels.

Conclusion générale et perspectives

Conclusions

Les travaux de cette thèse avaient pour objectif de réaliser et de caractériser une source optique large bande et façonnable spectralement. L'intérêt premier de cette source est de l'appliquer au pompage optique de molécules de BaF dans un jet supersonique et, plus particulièrement, d'optimiser le refroidissement rotationnel des molécules.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons présenté la molécule de mono-fluorure de baryum, BaF, qui est la molécule au centre des travaux de thèse présentés ici. Cette présentation des caractéristiques de la molécule a montré la nécessité d'une source optique de grande densité spectrale pour effectuer les transitions utiles pour le refroidissement ro-vibrationnel, dont les forces de transition sont faibles. Pour la vibration, cela concerne les transitions en $\Delta v = -1$ et, plus particulièrement, le repompage de la fuite vers $v'' = 1$ lors du pompage rotationnel. Pour la rotation, ce sont les transitions en $\Delta v = 0$ et $\Delta J = -1$ qui sont concernées, sur lesquelles un grand nombre de cycles de fluorescence est nécessaire pour optimiser le refroidissement rotationnel. Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation du jet supersonique de molécules de BaF, dont les molécules sont formées dans la zone de détente adiabatique par ablation laser à partir d'un barreau métallique de baryum adjacent à l'injecteur. Cette méthode de production conduit à des températures vibrationnelles pouvant aller de plusieurs centaines à plusieurs milliers de kelvins et des températures rotationnelles de l'ordre de plusieurs dizaines de kelvins. Avec cette expérience, le temps d'interaction disponible avec les molécules est d'environ $440 \mu\text{s}$ avant qu'elles n'arrivent dans la zone de détection, qui consiste à ioniser les BaF via un processus REMPI à deux photons et les détecter avec un MCP. Cela justifie encore une fois la nécessité de source à haute densité spectrale d'énergie.

Nous avons donc développé des sources optiques large bande, basées sur les TA, qui nous permettent de façonner le spectre et gagner en densité spectrale dans les régions pertinentes pour le refroidissement. Nous avons ensuite étudié les comportements de deux types de TA, l'un avec une puissance de 2 W et l'autre 3 W, centrés respectivement à 850 et 860 nm qui correspondent aux deux régions de transitions vibrationnelles et rotationnelles utilisées dans le refroidissement optique des BaF. Ces sources peuvent fonctionner en amplifiant leur propre rétro-injection, ou en amplifiant l'ASE d'un autre TA. Dans ce processus d'amplification, le spectre de l'injection peut être façonné par différentes méthodes, comme l'utilisation d'une cavité Fabry Perot, ou encore une ligne 4f repliée. Ainsi, nous avons obtenu des sources améliorant grandement les performances du refroidissement rotationnel, avec une augmentation de la densité spectrale d'un facteur au moins 3 comparé à la diode 7 W utilisée auparavant. Au cours de l'étude de ces sources, nous avons compris que non seulement l'ASE, mais aussi les réflexions dans le milieu à gain avaient une influence importante sur le processus d'amplification. Les réflexions ont notamment pour effet l'emballement de l'amplification sur certaines fréquences proches du centre de la bande de gain des TA. Nous avons donc dû déterminer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de spectres stables pour le TA 2 W. Pour le TA 3 W, nous avons réussi à stabiliser le spectre grâce à la mise en place d'un FSF (cf partie 3.2.5) sur la rétro-injection du TA utilisé comme source d'injection pour le second TA 3 W. Nous sommes

donc parvenus à mettre en place ces nouvelles sources dans le cadre du refroidissement ro-vibrationnel des molécules de BaF, avec des puissances optiques concentrées dans les régions spectrales d'intérêt, tout en ayant des spectres stables pendant la durée de nos expériences.

En ce qui concerne les expériences de refroidissement optique des molécules de BaF, nous avons commencé par montrer que le pompage du niveau vibrationnel $X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ vers $X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ en utilisant les TA était bien plus efficace qu'avec la diode 7 W ou le laser femto-seconde, en vidant le niveau $v'' = 1$ en environ 80 μs . Nous avons ensuite comparé les performances de refroidissement rotationnel obtenues avec les TA à celles pour les diodes 7 W, ce qui a montré une densification forte des populations sur les premiers niveaux rotationnels. Ces nouveaux résultats ont aussi mis en évidence les limites de notre mode de détection qui n'était pas capable de résoudre les raies rotationnelles lorsque la population était refroidie. Nous avons donc exploré différents schémas de détection REMPI en utilisant des états intermédiaires pour lesquels les raies rotationnelles des bas niveaux étaient plus simples à identifier. Ces nouveaux schémas de détection nous ont permis de confirmer les progrès effectués avec les TA, mais ont à leur tour mis en lumière les limites de notre procédure d'analyse de spectres. Bien que ces défauts n'aient pas pu être tous corrigés, nous avons réussi à obtenir une procédure finale qui estime de manière très correcte les températures rotationnelles du jet supersonique. Nous avons ainsi pu estimer des densifications de populations d'au moins un facteur 2 sur les deux premiers niveaux rotationnels, tout en gardant la même fraction de population sur le troisième niveau qu'auparavant. Ainsi, nous sommes parvenus à regrouper plus de 60% de la population rotationnelle sur les trois premiers niveaux N'' , et cela en moins de 440 μs dans le jet supersonique de BaF.

Enfin, nous avons présenté une nouvelle méthode pour estimer la température vibrationnelle d'un jet supersonique. Cette méthode, contrairement à celles déjà existantes, ne nécessite pas la connaissance préalable des facteurs de Franck-Condon, ni des différentes forces de transition mises en jeu dans le processus de détection REMPI. En utilisant les TA pour transférer les populations vibrationnelles, il suffit de mesurer les signaux des différents niveaux avec et sans transfert de population et de choisir un niveau dont on prendra le signal comme référence. pour résoudre le système. On peut ensuite définir une efficacité de détection pour chaque niveau en fonction de l'efficacité de référence, et donc une population relative au niveau de référence. Cela nous permet de reconstruire une distribution de population et ainsi évaluer la température vibrationnelle du jet moléculaire. Les résultats obtenus nous donnaient une température vibrationnelle initiale de 2100 K environ pour notre expérience, ce qui est tout à fait dans les ordres de grandeur attendus. Enfin, la méthode a été validée en comparant la distribution vibrationnelle reconstruite à une distribution déduite en utilisant les facteurs de Franck-Condon de la littérature.

Perspectives

Plusieurs points seraient intéressants à explorer dans la suite de l'expérience BaF.

Tout d'abord, le premier point à améliorer concerne le refroidissement ro-vibrationnel. Comme nous l'avons vu dans les derniers résultats, nous sommes parvenus à densifier les populations sur les premiers niveaux rotationnels de BaF. En faisant cela, nous approchons des limites atteignables par le refroidissement optique, puisque les règles de transition ne nous permettent pas de transférer les populations entre les plus bas niveaux rotationnels à cause des parités des états. Une solution serait d'ajouter un couplage micro-onde entre les premiers niveaux de l'état $X^2\Sigma^+$. Plusieurs tentatives rapides ont été faites au cours de la thèse, mais n'ont pas été fructueuses.

Ensuite, une amélioration de la procédure d'analyse des spectres de refroidissement ro-vibrationnel pourrait être envisageable. Si l'on veut améliorer la fiabilité des reconstructions de spectres, il serait notamment intéressant de rajouter des critères directement dans le programme d'ajustement sur le ratio des populations des niveaux de différentes parités par exemple. Ce critère pourrait empêcher le programme d'attribuer des populations dans des niveaux sans tenir compte des parités initiales des populations au début de l'expérience.

Une troisième piste qui pourrait apporter une grande amélioration à la caractérisation des populations finales refroidies serait de poursuivre les travaux avec une détection REMPI dont le premier étage est fait en utilisant non pas le laser OPO, mais le laser Ti :Sa. Celui-ci a une largeur spectrale de 2 MHz, soit $6.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, bien inférieure à celle du laser OPO. On pourrait donc résoudre toutes les raies rotationnelles et identifier clairement les populations. Mais dans cette configuration, le temps nécessaire pour faire l'acquisition d'un spectre complet de la bande $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ serait bien plus long qu'avec le laser OPO, qui lui scanne à une vitesse de $0.4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

On pourrait aussi penser à changer de méthode de détection pour mettre en place une détection par fluorescence induite par laser (LIF pour Light Induced Fluorescence). On aurait alors une résolution spectrale bien supérieure à la détection REMPI actuelle puisque l'on détecterait directement les raies d'émission de la molécule de BaF. Mais comme pour la méthode précédente, le temps nécessaire pour l'acquisition d'un spectre serait démultiplié, à la fois au niveau du scan des fréquences mais aussi parce qu'une accumulation de signal est nécessaire pour obtenir un bon signal avec la spectroscopie LIF.

Pour le futur de l'expérience, l'étape importante est la conception du décélérateur à forces électriques qui devra décélérer et stopper les molécules du jet supersonique de BaF en les ionisant temporairement. Le principe de la décélération est le suivant : la première étape est l'ionisation des BaF en BaF^+ , avec le processus REMPI déjà utilisé par exemple. Ensuite, on applique un champ électrique aux ions nouvellement formés pour les ralentir. Si on considère des ions BaF, de masse 156.9 uma , qui se déplacent à $540 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, en appliquant un champ électrique $E = 0.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, il faudrait $17.5 \mu\text{s}$ pour décélérer complètement les ions. Avec ces conditions, la décélération devrait se faire sur une distance $\Delta x = 14 \text{ mm}$.

Une fois les molécules complètement décélérées, il est prévu de transférer un électron de Rydberg vers l'ion BaF^+ . Pour cela, un jet d'atomes de césium, promu optiquement dans un état de Rydberg, sera mis en place pour intercepter le jet d'ions dans la zone de décélération. Un transfert d'électron va alors se produire pour obtenir un nuage de

molécules de BaF froides, avec une vitesse moyenne proche de 0. Plusieurs questions sont à explorer quant à ce processus, tant sur l'efficacité de la neutralisation des ions BaF^+ que sur la perturbation des états internes des molécules par ce processus, mais aussi sur la présence potentielle de collisions réactives par exemple.

Bibliographie

- [1] John M. Doyle, Bretislav Friedrich, and Edvardas Narevicius. Physics and chemistry with cold molecules. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 17(22) :3581–3582, 2016.
- [2] M. S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, Derek F. Jackson Kimball, A. Derevianko, and Charles W. Clark. Search for new physics with atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, 90(2), 2018.
- [3] J. Baron, W. C. Campbell, D. DeMille, J. M. Doyle, G. Gabrielse, Y. V. Gurevich, P. W. Hess, N. R. Hutzler, E. Kirilov, I. Kozyryev, B. R. O’Leary, C. D. Panda, M. F. Parsons, E. S. Petrik, B. Spaun, A. C. Vutha, and A. D. West. Order of magnitude smaller limit on the electric dipole moment of the electron. *Science (New York, N.Y.)*, pages 269–272, 2014.
- [4] J. Kobayashi, A. Ogino, and S. Inouye. Measurement of the variation of electron-to-proton mass ratio using ultracold molecules produced from laser-cooled atoms. *Nature communications*, page 3771, 2019.
- [5] P. Rabl, D. DeMille, J. M. Doyle, M. D. Lukin, R. J. Schoelkopf, and P. Zoller. Hybrid quantum processors : molecular ensembles as quantum memory for solid state circuits. *Physical Review Letters*, page 033003, 2006.
- [6] N. Balakrishnan. Perspective : Ultracold molecules and the dawn of cold controlled chemistry. *The Journal of Chemical Physics*, 145(15) :150901, 2016.
- [7] Bohn, J. L., Rey, A. M., & Ye, J. Cold molecules : Progress in quantum engineering of chemistry and quantum matter. *Science*, 357 :1002–1010, 2017.
- [8] Deborah S. Jin and Jun Ye. Introduction to ultracold molecules : new frontiers in quantum and chemical physics. *Chemical reviews*, 112(9) :4801–4802, 2012.
- [9] Gerhard Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure*. 1950.
- [10] H. J. Metcalf and P. van der Straten. *Laser cooling and trapping*. Springer, 1999.
- [11] Olivier Dulieu and Françoise Masnou-Seeuws. Formation of ultracold molecules by photoassociation : theoretical developments. *Journal of the Optical Society of America B*, 2003.
- [12] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. Formation of cold cs₂ molecules through photoassociation. *Physical Review Letters*, 80(20) :4402–4405, 1998.

- [13] Jeremy M. Sage, Sunil Sainis, Thomas Bergeman, and David DeMille. Optical production of ultracold polar molecules. *Physical Review Letters*, page 203001, 2005.
- [14] Thorsten Köhler, Krzysztof Góral, and Paul S. Julienne. Production of cold molecules via magnetically tunable feshbach resonances. *Reviews of Modern Physics*, 78(4) :1311–1361, 2006.
- [15] Peter K. Molony, Philip D. Gregory, Zhonghua Ji, Bo Lu, Michael P. Köppinger, C. Ruth Le Sueur, Caroline L. Blackley, Jeremy M. Hutson, and Simon L. Cornish. Creation of ultracold $87\text{rb}133\text{cs}$ molecules in the rovibrational ground state. *Physical Review Letters*, page 255301, 2014.
- [16] Nicholas R. Hutzler, Hsin-I Lu, and John M. Doyle. The buffer gas beam : an intense, cold, and slow source for atoms and molecules. *Chemical reviews*, pages 4803–4827, 2012.
- [17] J. F. Barry, E. S. Shuman, and D. DeMille. A bright, slow cryogenic molecular beam source for free radicals. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(42) :18936–18947, 2011.
- [18] Michael D. Morse. Supersonic beam sources. In *Atomic, Molecular, and Optical Physics : Atoms and Molecules*, volume 29 of *Experimental Methods in the Physical Sciences*, pages 21–47. Elsevier, 1996.
- [19] Alexey Potapov, André Canosa, Elena Jiménez, and Bertrand Rowe. Uniform supersonic chemical reactors : 30 years of astrochemical history and future challenges. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, pages 8618–8640, 2017.
- [20] Eszter Dudás, Nicolas Suas-David, Shuvayan Brahmachary, Vinayak Kulkarni, Abdessamad Benidar, Samir Kassi, Christine Charles, and Robert Georges. High-temperature hypersonic laval nozzle for non-lte cavity ringdown spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 152(13) :134201, 2020.
- [21] Astrid Bergeat, Jolijn Onvlee, Christian Naulin, Ad van der Avoird, and Michel Costes. Quantum dynamical resonances in low-energy $\text{co}(j = 0) + \text{he}$ inelastic collisions. *Nature chemistry*, 7(4) :349–353, 2015.
- [22] J. F. Barry, D. J. McCarron, E. B. Norrgard, M. H. Steinecker, and D. DeMille. Magneto-optical trapping of a diatomic molecule. *Nature*, 512(7514) :286–289, 2014.
- [23] Alexander Prehn, Martin Ibrügger, Rosa Glöckner, Gerhard Rempe, and Martin Zeppenfeld. Optoelectrical cooling of polar molecules to submillikelvin temperatures. *Physical Review Letters*, 116(6) :063005, 2016.
- [24] David A. Rahmlow. Towards a measurement of parity nonconservation in diatomic molecules : Phd thesis. 2010.
- [25] C. Effantin, A. Bernard, J. d’Incan, G. Wannous, J. Vergès, and R. F. Barrow. Studies of the electronic states of the baf molecule. *Molecular Physics*, 70(5) :735–745, 1990.
- [26] W. E. Ernst, J. Kändler, and T. Törring. Hyperfine structure and electric dipole moment of $\text{baf } x \text{ } 2 \text{ S } +$. *The Journal of Chemical Physics*, 84(9) :4769–4773, 1986.

- [27] Timothy C. Steimle, Sarah Frey, Anh Le, David DeMille, David. A. Rahmlow, and Colan Linton. Molecular-beam optical stark and zeeman study of the $a^2P - x^2S + (0,0)$ band system of baf. *Physical Review A*, 84(1), 2011.
- [28] F. Hund. Zur deutung einiger erscheinungen in den molekelspektren. *Z. Physik*, 36 :657–674, 1926.
- [29] E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G Frey, B. Holmstrom, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. Strauss, M. Takami, and A.J. Thor. *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry : IUPAC Green Book : 3rd edition*. RSC Publishing, 2007.
- [30] J. M. Brown and A. Carrington. *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. Cambridge Molecular Science. 2003.
- [31] Yongliang Hao, Lukáš F. Pašteka, Lucas Visscher, Parul Aggarwal, Hendrick L. Bethlem, Alexander Boeschoten, Anastasia Borschevsky, Malika Denis, Kevin Esajas, Steven Hoekstra, Klaus Jungmann, Virginia R. Marshall, Thomas B. Meijknecht, Maarten C. Mooij, Rob G. E. Timmermans, Anno Touwen, Wim Ubachs, Lorenz Willmann, Yanning Yin, and Artem Zapara. High accuracy theoretical investigations of caf, srf, and baf and implications for laser-cooling. *The Journal of Chemical Physics*, 151(3) :034302, 2019.
- [32] Ch. Ryzlewicz T. Törring. Formation and microwave spectrum of the $2S$ -radical barium monofluoride. *Chemical Physics*, 51 :329–334, 1980.
- [33] T. Törring, Ch. Ryzlewicz, H.U. Schütze-Pahlmann, J. Hoeft. Rotationnal spectrum and hyperfine structure of the $2S$ radicals baf and bacl. *Chemical Physics*, 71 :389–399, 1982.
- [34] Colin M. Western. Pgopher : A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186 :221–242, 2017.
- [35] Peter F. Bernath. *Spectra of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford and New York, third edition edition, 2016.
- [36] Maxime Eurin. Réalisation d’un spectromètre à absorption dédié à la détection du monofluorure de baryum : Rapport de stage master 1, université paris saclay. 2018.
- [37] Yan Zhou. Direct observation of rydberg-rydberg transitions via cpmmw spectroscopy : Phd thesis. 2014.
- [38] Andrea Ardenghi. Baf molecules production in function of the ablation wavelength and power, of the ba target : Internship report, universita cattolica del sacro cuore, universite paris-sud.
- [39] Achar V. Harish and Johan Nilsson. Optimization of phase modulation with arbitrary waveform generators for optical spectral control and suppression of stimulated brillouin scattering. *Optics express*, 23(6) :6988–6999, 2015.
- [40] Alex Bayerle, Slava Tzanova, Patrick Vlaar, Benjamin Pasquiou, and Florian Schreck. Tapered amplifier laser with frequency-shifted feedback. *SciPost Physics*, 1(1), 2016.

- [41] Michael J. Connelly. *Semiconductor Optical Amplifiers*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [42] Mehdi Hamamda, Pierre Pillet, Hans Lignier, and Daniel Comparat. Ro-vibrational cooling of molecules and prospects. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48(18) :182001, 2015.
- [43] L. P. Yatsenko, B. W. Shore, and K. Bergmann. Theory of a frequency-shifted feedback laser. *Optics Communications*, 236(1-3) :183–202, 2004.
- [44] Rongqing Hui and Maurice S. O’Sullivan. *Fiber optic measurement techniques*. Elsevier/Academic Press, Amsterdam and London, 2009.
- [45] Tao Chen, Wenhao Bu, and Bo Yan. Radiative deflection of a baf molecular beam via optical cycling. *Physical Review A*, 96(5), 2017.
- [46] Parul Aggarwal, Hendrick L. Bethlem, Anastasia Borschevsky, Malika Denis, Kevin Esajas, Pi A. B. Haase, Yongliang Hao, Steven Hoekstra, Klaus Jungmann, Thomas B. Meijknecht, Maarten C. Mooij, Rob G. E. Timmermans, Wim Ubachs, Lorenz Willmann, and Artem Zapara. Measuring the electric dipole moment of the electron in baf. *The European Physical Journal D*, 72(11), 2018.
- [47] P. Aggarwal, V. R. Marshall, H. L. Bethlem, A. Boeschoten, A. Borschevsky, M. Denis, K. Esajas, Y. Hao, S. Hoekstra, K. Jungmann, T. B. Meijknecht, M. C. Mooij, R. G. E. Timmermans, A. Touwen, W. Ubachs, S. M. Vermeulen, L. Willmann, Y. Yin, and A. Zapara. Lifetime measurements of the a2P1/2 and a2P3/2 states in baf. *Physical Review A*, 100(5), 2019.
- [48] Ralf Albrecht, Michael Scharwaechter, Tobias Sixt, Lucas Hofer, and Tim Langen. Buffer-gas cooling, high-resolution spectroscopy, and optical cycling of barium monofluoride molecules. *Physical Review A*, 101(1), 2020.
- [49] A. Cournol, P. Pillet, H. Lignier, and D. Comparat. Rovibrational optical pumping of a molecular beam. *Physical Review A*, 97(3), 2018.
- [50] T. Courageux, A. Cournol, D. Comparat, B. Viaris de Lesegno, and H. Lignier. Determining a vibrational distribution with a broadband optical source. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 22(35) :19864–19869, 2020.
- [51] Yamagata, Y., Sharma, A., Narayan, J., Mayo, R. M., Newman, J. W., & Ebihara, K. Optical emission study of ablation plasma plume in the preparation of diamond-like carbon films by krf excimer laser. *Journal of Applied Physics*, 86(6) :4154–4159, 1999.
- [52] Tarbutt, M. R., Hudson, J. J., Sauer, B. E., Hinds, E. A., Ryzhov, V. A., Ryabov, V. L., Ezhov, V. F. A jet beam source of cold ybf radicals. *Journal of Physics B*, 35 :5013–5022, 2002.
- [53] N. Zhou, B. C. Hu, Q. Y. Zhang, C. Y. Ma, and S. Z. Hao. New fine structure of red luminescence in zno observed under exciton resonance excitation. *AIP Advances*, 9(4) :045004, 2019.
- [54] Wade G. Rellergert, Scott T. Sullivan, Steven J. Schowalter, Svetlana Kotochigova, Kuang Chen, and Eric R. Hudson. Evidence for sympathetic vibrational cooling of translationally cold molecules. *Nature*, 495(7442) :490–494, 2013.

- [55] P.A. Zyla et al., Particle Data Group. The review of particle physics (2020). *Prog. Theor. Exp. Phys.*, 2020.
- [56] Perrine Berger. Lumière lente et rapide dans les amplificateurs optiques à semi-conducteurs pour des applications en optique micro-onde et aux radar : Manuscrit de thèse. 2012.

Annexes

Détermination des pertes et effets de saturation dans les TA

Nous décrivons ici la procédure permettant de déterminer le gain effectif de nos TA. Ce paramètre est notamment utilisé pour remonter au coefficient de réflexion en partie 3.2.1.2, ainsi que dans les simulations de l'amplification dans les TA en partie 3.2.7.

Tout d'abord, pour un courant I_{TA} donné, on peut définir le gain effectif d'un TA, noté $G_{I_{TA}}$, tel que :

$$G_{I_{TA}} = \frac{P_{amp}}{P_{inj}} \quad (5.26)$$

où P_{amp} correspond à l'amplification de la puissance d'injection P_{inj} sans ASE du TA, donc $P_{amp} = P_{out} - P_{ASE}$.

Si l'on se place à faible courant d'injection I_{TA} , P_{ASE} devient négligeable, on peut donc mesurer $G_{I_{TA}}$ et l'écrire comme :

$$G_{I_{TA}} = \frac{P_{amp}}{P_{inj}} = \exp(g_0 L) \beta_{tot} \quad (5.27)$$

où $\exp(g_0 L)$ est le gain petit signal, équivalent au gain simple passage non saturé et β_{tot} représente les pertes totales et s'écrit :

$$\beta_{tot} = \gamma_i e^{-\gamma L} \quad (5.28)$$

où γ_i représente les pertes d'insertion, γ les pertes par diffusion et L la longueur du semi-conducteur.

On constate avec l'équation 5.27 que le gain $G_{I_{TA}}$ dépend du courant à travers le paramètre g_0 . Il est donc possible de déterminer un courant I_{TA} pour lequel $\exp(g_0 L) = \exp(\gamma L)$. Dans ce cas, on a, à ce courant noté I_{transp} , toute mesure du gain telle que $G_{I_{TA}} = G_{transp} = \gamma_i$.

Pour trouver le courant I_{transp} , on va mesurer le gain $G_{I_{TA}}$ en fonction de P_{inj} pour différents courants, jusqu'à trouver la région dans laquelle $G_{I_{TA}}$ reste constant quand P_{inj} augmente. Cette région est facilement repérable, car pour $I_{TA} < I_{transp}$, le milieu est absorbant, mais l'absorption va saturer et le gain mesuré va augmenter avec P_{inj} . Dans le cas contraire, quand $I_{TA} > I_{transp}$, on aura une saturation du gain et le gain mesuré va diminuer quand P_{inj} augmente.

Mesure expérimentale du gain dans un TA

Pour mesurer le gain dans nos amplificateurs optiques, nous nous sommes inspiré d'une méthode décrite dans la thèse de P. Berger [56]. Dans notre cas, nous avons utilisé un

laser fin Ti :Sa à 859.6 nm comme source externe d'injection des TA. Le faisceau amplifié, composé de la fréquence du Ti :Sa amplifiée et de l'ASE du semi-conducteur, est envoyé sur un réseau de diffraction. En se plaçant à une distance suffisamment éloignée du réseau, on peut ainsi mesurer la puissance effective correspondant aux fréquences du Ti :Sa amplifiées, P_{amp} , en ayant une pollution par l'ASE qui est négligeable. Le montage est présenté en Figure 5.9.

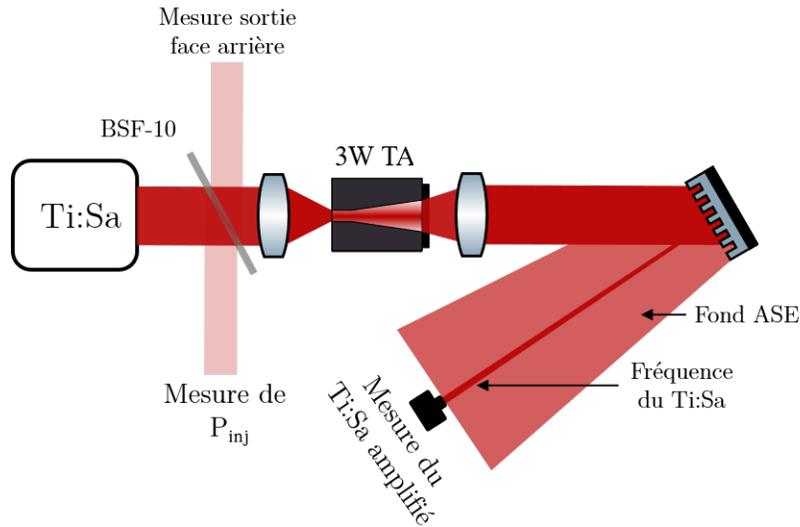


FIGURE 5.9 – Schéma du montage pour les différentes mesures concernant le gain. Ce montage nous permet de mesurer à la fois la puissance d'injection P_{inj} , la puissance de sortie amplifiée P_{avant} pour ensuite avoir accès au gain, et enfin avoir accès à la puissance émise par la face arrière du cristal du milieu à gain, qui correspond au terme P_- du modèle.

En Figure 5.11 sont représentées les mesures de gain en fonction de la puissance d'injection pour différentes valeurs de I_{TA} . Parmi les 4 valeurs de I_{TA} représentées, on peut observer les trois régimes présentés dans la partie précédente. À $I_{\text{TA}} = 0.6$ A, on voit une claire augmentation du gain de 0.4 dB entre 10 dBm et 15 dBm de puissance d'injection. Pour la mesure à $I_{\text{TA}} = 0.8$ A, on voit une décroissance du gain mesuré avec une perte de 1.5 dB entre 2 dBm et 15 dBm. Enfin, pour les mesures à 0.66 A et 0.675 A, on voit que le gain reste stable sur la gamme de puissance d'injection disponible. Ce comportement nous indique que la zone de transparence est proche de ces courants d'alimentation, c'est à dire un I_{transp} entre 0.66 A et 0.675 A et un gain $G_{\text{transp}} \approx -3.5$ dB.

Quand on continue à augmenter le courant d'alimentation, les mêmes tendances restent visibles avec un gain petit signal qui croît avec I_{TA} , et qui diminue avec la puissance d'injection. Lorsque I_{TA} se rapproche d'environ 2 A, on remarque que l'amplificateur montre des instabilités. Cette région étant proche des valeurs de I_C trouvées dans les systèmes en rétro-injection de l'émission spontanée des TA, on soupçonne une corrélation avec ce phénomène, mais cela n'a pas pu être démontré formellement. Si l'on s'intéresse

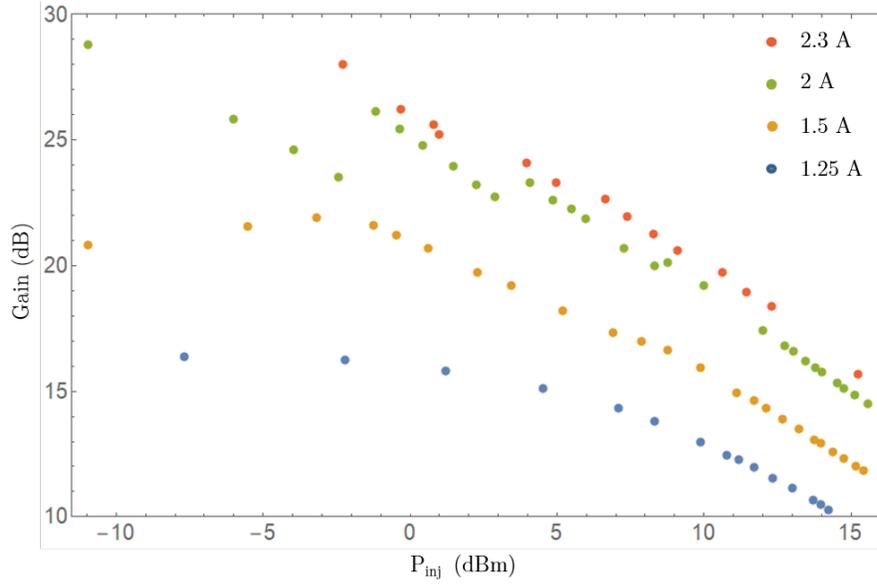


FIGURE 5.10 – Mesures du gain $G_{I_{TA}}$ en fonction de la puissance d’injection, pour différents courants. En bleu, orange, vert et rouge pour $I_{TA} = 1.25, 1.5, 2$ et 2.3 A respectivement, on voit que quand on se rapproche de la zone de I_C des montages en rétro-injection, des instabilités apparaissent quand P_{inj} est faible.

aux mesures à $I_{TA} = 1.5$ et 2 A montrées en Figure 5.10, on voit que l’évolution du gain pour 1.5 A est stable, tandis que pour des faibles puissances d’injection l’évolution du gain à 2 A a des « sauts » qui se produisent pour certaines puissances d’injection. Ces instabilités diminuent quand I_{TA} devient plus grand que I_C , comme on peut le voir pour la mesure à $I_{TA} = 2.3$ A. Ces instabilités semblent liées au fait que dans cette région, on se trouve à la fois à faible puissance d’injection ($P_{inj} = 4$ dBm = 2.5 mW) et à haut courant d’injection. La puissance que l’on mesure est en fait celle de l’ASE de l’amplificateur qui domine le faisceau injecté dans ces conditions. Les points de mesures à très faible P_{inj} ne représentent donc pas un effet qui découle uniquement de l’injection, mais aussi de l’émission spontanée propre au TA.

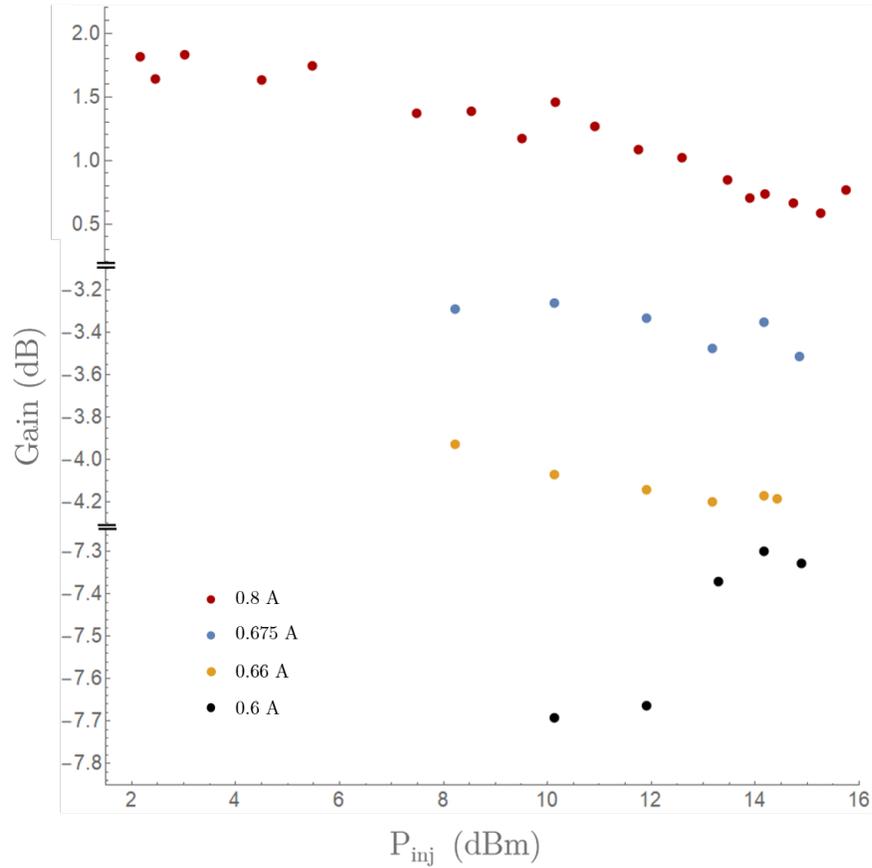


FIGURE 5.11 – Mesures du gain $G_{I_{TA}}$ en fonction de la puissance d’injection, pour différents courants. L’axe des ordonnées est coupé pour mettre en évidence les différentes tendances. En noir, pour $I_{TA} = 0.6$ A, on voit une tendance croissante du gain avec la puissance d’injection, témoin du régime de saturation de l’absorption. En rouge pour $I_{TA} = 0.8$ A, on observe une décroissance du gain avec P_{inj} , témoin de la saturation de l’absorption. En orange et bleu respectivement pour $I_{TA} = 0.66$ A et 0.675 A, on constate que le gain reste stable en variant la puissance d’injection. Cet effet nous indique que le régime de transparence se trouve proche de ces conditions expérimentales, avec $G_{transp} \approx -3.5$ dB.

Titre : Lumière façonnée pour la manipulation et la mesure de la distribution ro-vibrationnelle d'un jet supersonique de monofluorure de baryum

Mots clés : Monofluorure de baryum, Molécules froides, Lasers

Résumé : Les 20 à 30 dernières années ont vu les possibilités expérimentales en physique se développer à un rythme extrêmement rapide, notamment dans le domaine de la matière froide. Dans les années 90, les premiers condensats de Bose-Einstein ont été obtenus avec des gaz de rubidium et sodium. Ces performances ainsi que celles liées au refroidissement optique d'atomes ont motivé le développement de nombreuses approches pour améliorer le refroidissement de molécules, qui présente des intérêts dans divers domaines de la physique et de la chimie. Jusqu'ici, bien que le refroidissement optique d'atomes soit très performant, appliquer ces techniques aux molécules semblait impossible à cause de structures internes plus complexes dans les molécules. Un des problèmes est que la vibration est soumise au principe de Franck-Condon, ce qui a pour conséquence la diffusion des particules sur différents

états lors d'une relaxation depuis un niveau excité et que les transitions ro-vibroniques optiques fermées sont très rares dans les molécules. Dans la première partie de ce manuscrit, nous présenterons la molécule de BaF et ses caractéristiques qui en font un candidat de choix pour le refroidissement optique de molécule, puis nous présenterons l'expérience de jet supersonique utilisée dans ces travaux de thèse. Le développement d'un nouveau type de sources optiques pour le refroidissement est ensuite discuté, avant de montrer les performances du refroidissement optique des BaF obtenues dans le jet supersonique. Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré à la présentation d'une nouvelle méthode d'évaluation de température vibrationnelle dans un jet supersonique à l'aide des sources optiques développées.

Title : Shaped light for the manipulation and measure of the ro-vibrational distribution of a barium monofluoride supersonic beam

Keywords : Barium monofluoride, Cold molecules, Lasers

Abstract : The last 20 to 30 years have seen a very fast development of experimental possibilities in physics, and especially in the field of cold matter. In the nineties, the first Bose-Einstein Condensates were obtained with rubidium and sodium gases. These achievements, as well as the performances in laser cooling of atomic species have motivated the design of several approaches to improve the cooling of molecules, that presents many interests in different fields of physics and chemistry. While the optical cooling of atoms is efficient, transposing the same techniques to molecular cooling seemed hardly feasible because of internal structures much more complex in molecules. One of the main issues of molecular laser cooling resides in the vibration that is governed by the Franck-Condon principle, which

leads to the diffusion of the particles over different states when relaxing from an excited state and that ro-vibronic closed transitions are hard to find in molecules.

In the first part of this manuscript, we will present the BaF molecule and its characteristics which make this species a great candidate to laser cooling, then we will present the supersonic beam experiment used during this PhD. We will discuss the development of a new type of optical sources, before showing the performances obtained for the laser cooling of BaF molecules in the supersonic beam. The last chapter will be dedicated to the introduction of a new technique to probe the vibrational temperature of the beam using the light sources previously developed.