SPECTROSCOPIE SANS EFFET DOPPLER

P. Jacquinot

► To cite this version:

P. Jacquinot. SPECTROSCOPIE SANS EFFET DOPPLER. Journal de Physique Colloques, 1973, 34 (C10), pp.C10-59-C10-62. 10.1051/jphyscol:19731008 . jpa-00215472

HAL Id: jpa-00215472

<https://hal.science/jpa-00215472>

Submitted on 1 Jan 1973

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.

SPECTROSCOPIE SANS EFFET DOPPLER (*)

P. JACQUINOT

Laboratoire Aimé-Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay, France

Résumé. — Exposé des différentes méthodes utilisables. Jets atomiques, avec détection optique ou non optique des transitions optiques. Interaction sélective d'un faisceau laser avec des atomes ayant une vitesse donnée (affinement des raies de fluorescence ou d'absorption, absorption saturée observée en ondes quasi progressives ou stationnaires, Lamb dip inversé, observation de la fluorescence transverse globale). Transition à deux photons avec compensation des effets Doppler.

Abstract. — The different methods for avoiding Doppler broadening in optical spectral lines are reviewed. Atomic or molecular beams (with optical or non optical detection of optical resonances). Selective interaction of a laser beam with atom having given velocity (fluorescence line narrowing, absorption line narrowing, saturated absorption detected in quasi progressive or standing waves or by inverted Lamb dip or by total transverse fluorescence). Two photon transitions with cancellation of the Doppler shifts.

1. **Rappels sur l'élargissement des raies spectrales.** — On peut distinguer deux classes d'élargissements :

a) **ELARGISSEMENT INHOMOGÈNE.** — Différentes classes d'atomes interagissent avec les différentes fréquences du « profil spectral ». Tel est l'élargissement par effet Doppler dû au fait que la fréquence ω dans le référentiel du laboratoire est $\omega = \omega_0 + KV_z$ ($K = \omega_0/c$) ω_0 fréquence dans le référentiel de l'atome, V_z composante de vitesse par rapport au référentiel du laboratoire, suivant la direction de propagation Oz du rayonnement. Dans un gaz V_z a une distribution maxwellienne de sorte que le profil spectral émis ou absorbé, dans le référentiel du laboratoire est gaussien $G(\omega - \omega_0)$ avec une « largeur Doppler »

$$\delta\omega_D = 0,7 \times 10^{-6} \sqrt{T/M} \omega,$$

T température du gaz, de masse moléculaire M . Pratiquement $\delta\omega \simeq 10^{-6} \omega$; l'élargissement commence à devenir gênant si l'on cherche des résolvances supérieures à 10^6 , ce qui correspond effectivement à de nombreux problèmes de spectroscopie atomique et moléculaire.

L'effet Doppler n'est pas la seule cause d'élargissement inhomogène. Si les différents atomes sont placés dans des champs non uniformes, qui déplacent les niveaux, on a aussi un élargissement inhomogène, qui peut être très important dans le cas des cristaux.

b) **ELARGISSEMENT HOMOGÈNE.** — Chaque atome interagit avec toutes les fréquences du profil. Exem-

ples : largeur « naturelle » due à la durée de vie finie τ des états excités $\delta\omega_N \simeq 1/\tau$; élargissements dus aux collisions.

Toutes ces différentes causes d'élargissement se composent par convolution des différents profils.

En raison de la relation $\delta\omega_D \simeq 10^{-6} \omega$ la largeur Doppler devient négligeable devant $\delta\omega_N$ si ω est suffisamment bas. Tous les procédés spectroscopiques qui utilisent des transitions entre niveaux très voisins (spectroscopie des radiofréquences) ou même tendant à se confondre (croisements de niveaux, effet Hanle) sont en fait de la « spectroscopie sans effet Doppler ». C'est seulement dans le domaine des transitions « optiques » qu'il a été nécessaire d'inventer des méthodes pour s'affranchir de l'élargissement Doppler.

2. **Les différentes possibilités.** — A. — N'avoir, dans le domaine d'interaction, que des atomes et molécules ayant une vitesse V_z bien déterminée : cette *sélection matérielle des V_z* est obtenue au moyen des *jets atomiques ou moléculaires* observés transversalement.

B. — En dehors de ces méthodes de jets on peut :

a) Faire en sorte que la lumière interagisse sélectivement avec les atomes ayant un V_z donné : ce sont les méthodes d'affinement des raies par fluorescence (FLN) ou par absorption (ALN) ou les méthodes d'absorption saturée.

b) Produire par différents moyens (par exemple excitation soudaine) une excitation cohérente de plusieurs niveaux supérieurs voisins : dans ce cas les différentes transitions vers un niveau inférieur sont cohérentes et peuvent donner lieu à des battements dits *battements quantiques*. En résolvant dans le

(*) On donne ici seulement une version résumée de cette conférence. L'exposé étant destiné à des non-spécialistes de la spectroscopie, il a été délibérément choisi de rester à un niveau très simple.

temps ces battements on peut obtenir la distance des niveaux supérieurs. L'effet Doppler n'intervient dans ce cas que sur la fréquence des battements, c'est-à-dire de façon négligeable. Ces méthodes, qui peuvent prendre une grande importance ne seront cependant pas développées ici, car il s'agit en fait d'une *spectroscopie à basse fréquence*, la transition optique ne servant que d'onde porteuse du phénomène étudié.

c) Utiliser des transitions à 2 photons : si les 2 photons contribuant à la transition se propagent en sens inverse l'effet Doppler est annulé.

3. Les lasers. — Bien que non absolument indispensables, *en principe*, les lasers jouent un rôle énorme dans le développement de presque toutes les méthodes étudiées ici. Les différents types de lasers utilisables sont passés rapidement en revue.

— Les lasers à gaz présentent toutes les qualités requises, mais n'oscillent que sur des raies données autour desquelles on peut les accorder dans un domaine restreint. On doit donc compter sur des coïncidences avec les raies à étudier. Dans les spectres moléculaires, très riches, de telles coïncidences sont fréquentes, et de nombreux travaux en ont tiré profit. Dans les spectres atomiques, au contraire, de telles coïncidences sont exceptionnelles et il est nécessaire de disposer de lasers véritablement accordables.

— Les progrès tout récents réalisés sur les lasers à colorants permettent maintenant :

- d'explorer continûment le domaine visible et infrarouge très proche,
- d'avoir un fonctionnement continu (dans un domaine plus restreint),
- de fonctionner en monomode avec une stabilité de quelques MHz, ce qui donne une largeur de raie effective inférieure à la largeur naturelle de la plupart des transitions atomiques.

— Les lasers à diodes (par exemple GaAs) permettent de travailler dans le rouge et le proche infrarouge.

— Les lasers « spin-flip Raman » fonctionnent très bien au voisinage de 5 μm et 10 μm mais sont encore d'un usage assez compliqué.

4. Jets atomiques et moléculaires. — La densité dans le jet étant toujours très faible, il n'y a pratiquement pas d'élargissement par collisions : cette précieuse propriété se retrouve dans toutes les méthodes d'utilisation.

4.1 UTILISATION CLASSIQUE. — Depuis très longtemps les jets atomiques ont permis d'étudier des raies sans élargissement Doppler en analysant à haute résolution la lumière qu'ils émettent (après excitation par bombardement électronique, par exemple) ou absorbent.

4.2 UTILISATION D'UNE RADIATION MONOCHROMATIQUE ACCORDABLE. — On observe ce qui se passe

quand la fréquence d'une radiation monochromatique accordable (RMA), produite par exemple par un laser, traverse l'une des fréquences d'absorption des atomes ou molécules du jet. Ces résonances optiques peuvent être détectées soit optiquement (ODOR), soit non optiquement (INODOR).

4.2.1 Détection optique. — On peut mesurer soit la variation d'intensité de la lumière qui a traversé le jet perpendiculairement, soit, de préférence, l'intensité de la fluorescence globale. Cette méthode de fluorescence est très employée : plusieurs expériences ont été faites dans le cas du sodium (structure hyperfine des raies D_1 et D_2) et de l'iode (structure hyperfine de transitions moléculaires) par exemple. Les largeurs de raies obtenues peuvent approcher les largeurs naturelles. Il faut noter qu'un même atome peut donner lieu à plusieurs photons de fluorescence si le faisceau laser est assez intense ; toutefois ces excitations multiples peuvent fausser les rapports d'intensité à cause d'un effet de pompage optique, si le niveau inférieur de la transition possède plusieurs sous-niveaux.

4.2.2 Détection non optique. — On peut obtenir une plus grande *sensibilité* de détection si chaque transition est détectée par un processus individuel mettant en jeu une énergie plus grande que celle du photon absorbé (détection dite « déclenchée »). Trois procédés ont été expérimentés et ont donné des résultats assez comparables, sur le test classique de la structure hyperfine des raies D_1 et D_2 de Na.

La première, applicable aux atomes paramagnétiques, utilise un dispositif de déflexion magnétique comme dans l'expérience de Rabi. La résonance optique produite dans la région intermédiaire (sans champ) produit un pompage optique qui se traduit par un changement de trajectoire des atomes : les atomes sont détectés par les méthodes habituelles, incluant, quand cela est possible, le rayonnement radioactif.

La seconde méthode (dite « pousse-atome ») utilise le recul subi par les atomes lors de l'absorption résonnante d'un photon : la trajectoire est ainsi légèrement modifiée et l'arrivée des atomes sur un récepteur est détectée comme dans le cas précédent.

Dans la troisième méthode on soumet les atomes d'un jet atomique simultanément au rayonnement d'un laser accordable pour produire la transition à étudier $A \rightarrow B$ et au rayonnement d'une autre source de fréquence juste suffisante pour produire la photo-ionisation à partir du niveau supérieur B. Dans ces conditions, il y a production d'ions si, et seulement si, le laser est accordé sur la transition $A \rightarrow B$: les ions ainsi formés sont facilement séparés des atomes neutres et détectés soit directement, soit par comptage dans les cas d'atomes radioactifs.

Il est encore trop tôt pour comparer entre elles ces trois méthodes, dont la sensibilité ultime n'a pas encore été évaluée, ou pour les comparer, dans les

conditions expérimentales les meilleures pour chaque cas, à la détection par fluorescence.

5. Méthodes faisant usage d'une interaction sélective avec des atomes de vitesse V_z donnée. — Titre volontairement général afin de bien montrer que ces méthodes ne se limitent pas à l'absorption saturée, comme on le croit quelquefois.

5.1 RAPPELS SUR LE COMPORTEMENT D'UN SYSTÈME A DEUX NIVEAUX EN PRÉSENCE DE RAYONNEMENT. — Pour comprendre le principe des méthodes ci-dessous il suffit d'un modèle très simplifié, ne considérant que les populations, liées aux éléments diagonaux de la matrice densité ; mais seule la considération complète de la matrice permet de comprendre toutes les propriétés.

Les populations $n_1(\omega)$ et $n_2(\omega)$ correspondant à une fréquence ω du profil $P(\omega)$ [$n_{1,2}(\omega) = N_{1,2} P(\omega)$] varient avec la densité de rayonnement incident $\rho(\omega)$ suivant les lois

$$n_1 \propto 1 - \frac{x}{2}$$

$$n_2 \propto \frac{x}{2} - \frac{x^2}{2}$$

pour x petit avec $x = \rho/\rho_s$ et $\rho_s = A/2 B$ (A et B coefficients d'Einstein d'émission spontanée et induite).

Quand l'intensité ρ devient plus grande, n_1 et n_2 tendent vers une saturation, ainsi que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, proportionnel à $n_1 - n_2$, qui tend vers 0 : il y a *absorption saturée*.

Dans le cas d'une excitation monochromatique $\rho(\omega)$ est concentré dans un domaine $\delta\omega \ll \delta\omega_D$: il s'ensuit que le profil $n_1(\omega)$ qui est normalement un profil Doppler présente un trou (hole burning) à la fréquence ω , et que $n_2(\omega)$ est constitué par un pic à cette même fréquence. Il y a donc interaction sélective entre le rayonnement $\rho(\omega)$ et les atomes de vitesse V_z donnée par $V_z = (\omega - \omega_0)/K$: si $\rho(\omega)$ occupe un domaine de fréquence beaucoup plus étroit que la largeur homogène $\delta\omega_{\text{hom}}$, la largeur de trou (ou pic) est $\delta\omega_{\text{hom}}$. On peut faire usage soit du pic (FLN ou ALN) soit du trou (absorption saturée).

5.2 AFFINEMENT DES RAIES DE FLUORESCENCE. — Si plusieurs transitions ω_i , etc... sont comprises dans la largeur Doppler $\delta\omega_D$ et excitées par un rayonnement ω les atomes excités correspondants ont des vitesses V_{zi} données par $\omega = \omega_i + KV_{zi}$.

Si l'on examine la fluorescence sur les mêmes transitions dans la *direction opposée* à celle du rayonnement incident les fréquences reçues sont : $\omega'_i = \omega_i - KV_{zi}$ (signe — puisqu'on inverse la direction) soit :

$$\omega'_i = 2\omega_i - \omega.$$

Le spectre de fluorescence contient donc les raies comprises dans le profil Doppler, émises avec leurs

largeurs *homogènes*, mais dont les distances sont *doublées*. On peut résoudre ce spectre avec les procédés classiques de la très haute résolution, par exemple un spectromètre Fabry-Perot. Si la transition de fluorescence utilisée est différente de la transition excitatrice les relations sont un peu plus compliquées, mais le principe reste le même.

Une méthode très voisine a été appliquée avec succès pour s'affranchir de l'élargissement inhomogène (non Doppler) dans les cristaux.

5.3 AFFINEMENT DE RAIES D'ABSORPTION. — On utilise le pic sur le niveau 2 produit par absorption d'une raie laser à partir du niveau 1 pour étudier des raies d'absorption entre 2 et des niveaux plus élevés. Puisque seuls sont sur ce niveau 2 des atomes de vitesse V_z donnée il n'y a pas d'élargissement Doppler.

5.4 MÉTHODES DITES D'ABSORPTION SATURÉE. — On utilise ici le trou de la courbe $n_1(\omega)$, ou plus exactement de la courbe d'absorption $\alpha(\omega) \propto n_1(\omega) - n_2(\omega)$. Il faut d'abord remarquer que si l'on fait varier la fréquence ω du rayonnement incident, le trou dans la courbe $\alpha(\omega)$ accompagne ω de sorte qu'il est impossible, avec un seul faisceau, de voir que ce trou est effectivement un trou et non une baisse générale de l'absorption. Pour le mettre en évidence et en tirer profit il faut donc utiliser un deuxième faisceau, dit *faisceau sonde*, qui diffère du *faisceau saturant* soit par la fréquence, soit par la direction : c'est cette deuxième solution qui est toujours choisie, le faisceau sonde étant produit par le même laser que le faisceau saturant.

5.4.1 Dispositifs à ondes quasi progressives. — Le faisceau sonde F_p est d'intensité beaucoup plus faible que le faisceau saturant F_s de sorte qu'il explore et utilise le phénomène créé par ce dernier *sans le modifier*. Les deux faisceaux se propageant en sens inverse F_s interagit avec les atomes de vitesse $V_z = (\omega - \omega_0)/K$, et F_p avec ceux de vitesse $V'_z = -(\omega - \omega_0)/K$. Si l'on fait varier ω l'absorption de F_p passera donc par un minimum si $V_z = V'_z = 0$, c'est-à-dire lorsque $\omega = \omega_0$. Cette disposition a permis d'obtenir de très beaux résultats sur la structure hyperfine de Na et sur la structure fine de la raie H α résolue ainsi complètement pour la première fois.

5.4.2 Dispositifs à ondes stationnaires. — Si $I_p = I_s$, le milieu absorbant est le siège d'ondes stationnaires. En étudiant la transmission de l'un des deux faisceaux en fonction de ω on trouve également un minimum lorsque $\omega = \omega_0$. L'explication est ici un peu plus compliquée, chacun des deux faisceaux « creusant son trou » ; mais on comprend sans peine qu'il se passe quelque chose de remarquable lorsque les deux trous coïncident, c'est-à-dire lorsque $\omega = \omega_0$.

La création d'un faisceau F_p tel que $I_p = I_s$ peut s'obtenir en particulier en plaçant le milieu dans une cavité fermée par deux miroirs : on bénéficie ainsi de l'accumulation d'énergie.

5.4.3 *Spectroscopie à « Lamb dip inversé » (ILD).* — Cette cavité peut même être celle du laser lui-même, le milieu « actif » et le milieu absorbant étant placés bout à bout entre les miroirs. Dans ce cas si l'on accorde le laser par déplacement d'un des miroirs, les pertes de la cavité laser liées à l'absorption d'énergie par le milieu absorbant passent par un minimum lorsque la fréquence du laser est exactement égale à une fréquence de transition du milieu étudié. On obtient donc un pic très étroit dans la courbe donnant la puissance du laser en fonction de son accord : c'est le phénomène inverse de celui du « Lamb dip » qui traduit, au contraire, un minimum dans le gain du milieu actif. Cette méthode ILD n'est applicable qu'avec un laser à gaz et des transitions moléculaires coïncidant avec une raie du laser. Elle a permis d'obtenir, dans le cas de CH_4 des résultats d'une précision extraordinaire, avec des largeurs de raies de quelques dizaines de kHz !

5.4.4 *Détection de l'absorption saturée par mesure de la fluorescence totale.* — Au lieu de mesurer la variation de l'intensité transmise sur le faisceau sonde on peut mesurer l'intensité de la lumière globale émise par fluorescence sur l'ensemble des transitions à partir du niveau 2, dans le cas où le milieu est le siège d'ondes stationnaires. Si ω est différent d'une des fréquences ω_0 du milieu la courbe de population présente deux pics correspondant aux deux classes de vitesse

$$V_z = \pm (\omega - \omega_0)/K.$$

La fluorescence totale est proportionnelle à la somme des aires définies par ces deux pics : en raison de la variation non linéaire de N_2 avec ρ cette somme passe par un minimum en fonction de ω quand les deux pics se rejoignent. Cette méthode permet d'après ses auteurs un meilleur rapport signal/bruit et une meilleure sensibilité. Elle peut encore être améliorée en modulant les deux faisceaux se propageant en sens inverse à deux fréquences basses différentes f_1 et f_2 et en détectant la fluorescence modulée à la fréquence $f_1 + f_2$.

5.4.5 *Difficultés et surprises des méthodes d'absorption saturée.* — Les signaux d'absorption saturée sont faibles et les expériences nécessitent une assez grande quantité de matière. En outre on peut observer des raies parasites dues à des « résonances croisées »

entre deux transitions qui partagent un niveau commun. Ces transitions correspondent à des atomes dont la vitesse V_z n'est pas nulle et telle que

$$\omega = \omega_1 + KV_z = \omega_2 - KV_z.$$

On a alors :

$$\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2.$$

Dans certains cas leur intensité est égale à la moyenne géométrique des intensités des transitions ω_1 et ω_2 .

Dans le cas des structures un peu compliquées ces raies parasites peuvent être très gênantes ; dans d'autres cas au contraire, on peut en tirer profit pour observer des transitions dont l'intensité serait trop faible.

6. *Utilisation des transitions à deux ou plusieurs photons.* — Si plusieurs photons collaborent à une même transition et ont des directions différentes il peut y avoir compensation des effets Doppler correspondant à chaque photon. Par exemple pour une transition 2ω à deux photons ω se propageant en sens inverse (ω_+ et ω_-) on a

$$\begin{aligned}\omega_+ &= \omega - KV_z \\ \omega_- &= \omega + KV_z\end{aligned}$$

d'où

$$\omega_+ + \omega_- = 2\omega.$$

Tous les atomes quelle que soit leur vitesse peuvent donc participer à la transition, sans effet Doppler.

Bien entendu deux photons ω_+ , ou deux photons ω_- peuvent aussi collaborer et dans ce cas l'effet Doppler n'est pas éliminé. Les raies observées doivent donc comprendre un « fond Doppler » (faible) auquel se superpose une raie sans largeur Doppler.

Cette méthode, très élégante dans son principe se heurte à des difficultés, en raison notamment des très faibles probabilités des transitions à deux photons, les études entreprises se poursuivent activement.

7. *Conclusion.* — La spectroscopie sans effet Doppler ne se limite pas à l'« absorption saturée ». Une grande variété de méthodes existe dont on a seulement esquissé ici les principes en s'attachant surtout à montrer leur enchaînement et leurs relations.