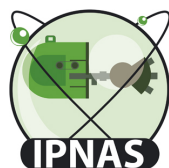


Université de Liège
Faculté des Sciences
Département de Physique



Modélisation des résonances de croisement dans les spectres d'absorption saturée

Application aux spectres du fer et du ruthénium
à 372 nm

Joseph LOMBARDO

Promoteur : Pr. Thierry BASTIN

Comité de lecture :

Pr. Laurent DREESEN
Pr. Pascal QUINET
Pr. Alejandro SILHANEK

Mémoire de fin d'études présenté
en vue de l'obtention du diplôme de
Maître en Sciences Physiques

Année académique 2014-2015

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mon promoteur le Pr. Thierry Bastin. Ses conseils furent plus que déterminants pour mener à bien ce travail et me permirent à de nombreuses reprises de rediriger ma barque lorsque celle-ci s'aventurait en eaux troubles. Je le remercie sincèrement pour m'avoir accueilli à l'IPNAS et pour son encadrement exceptionnel. Je le remercie également pour m'avoir fourni tout le matériel nécessaire pour réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions. Enfin, je le remercie pour sa relecture attentive de ce manuscrit.

Je remercie le Pr. Laurent Dreesen, le Pr. Pascal Quinet et le Pr. Alejandro Silhanek, pour avoir accepté de constituer mon comité de lecture. J'espère que la lecture de ce travail leur sera aussi agréable que possible.

Je remercie Florence Lenaers pour son aide au cours de ce travail, ainsi que Rohan Glover pour son aide au laboratoire et Xavier Baumans pour les discussions très enrichissantes que nous avons eues sur le sujet.

Que seraient des études universitaires sans le lot de rencontres qu'elles apportent ? Merci à mes camarades, des bancs des amphithéâtres aux salles de classe du département : Pauline, Thierry, Lionel, France, Fabian, Sébastien, Lucas, Margaux, Renaud, Sophie, Manon M., Manon P. et Manon B, Kévin, Arnaud, Nicolas, Maxime... Traverser ces années avec vous restera un souvenir à jamais gravé dans ma mémoire. Merci aussi à tout le groupe du Cercle, pour les longues discussions durant les pauses de midi, pour tous les divertissements qui ont joyeusement ponctué ces années et qui nous ont permis de tisser ces liens et de les renforcer.

Merci infiniment à mes parents, pour tout leur soutien et pour tous leurs sacrifices.

Enfin, parce qu'elle n'a jamais cessé de m'encourager : Aurore, merci.

Table des matières

Remerciements	I
Table des matières	III
Table des figures	V
Liste des tableaux	VII
Introduction	1
1 Structure hyperfine et effets isotopiques	5
1.1 Notion de structure hyperfine	5
1.1.1 Rappels sur la structure fine des atomes à plusieurs électrons	5
1.1.2 Spin nucléaire et structure hyperfine	9
1.2 Effets isotopiques	12
1.2.1 Déplacements isotopiques	12
2 Spectroscopie de saturation et résonances crossover	15
2.1 La spectroscopie de saturation	15
2.1.1 Phénomène d'absorption saturée	15
2.1.2 L'élargissement Doppler	17
2.1.3 Élargissement collisionnel	18
2.1.4 Spectre d'absorption saturée	19
2.1.5 Représentation du trou brûlé de Bennett	21
2.1.6 Effet de recul	23
2.2 Résonances crossover	25
2.2.1 Résonance crossover entre transitions partageant un niveau commun	25
2.2.2 Résonance crossover entre transitions n'ayant pas de niveau commun	28
2.2.3 Remarques sur certains processus influençant les résonances crossover	29
3 Modélisation des spectres incluant des résonances crossover	33
3.1 Première approche : formules de Bordé&Bordé	34
3.1.1 Cadre des travaux de Bordé&Bordé	34

3.1.2	Formules de Bordé&Bordé	35
3.2	Seconde approche : Équations de Bloch optiques	37
3.2.1	Les équations de Bloch optiques pour un atome à deux niveaux	38
3.2.2	Adaptation dans le cas d'un atome multiniveaux	41
3.2.3	Détermination de l'intensité d'un pic d'absorption saturée à partir des EBO	49
3.3	Conclusion	50
4	Simulation des spectres du fer et du ruthénium à 372 nm	51
4.1	Application au cas du spectre hyperfin du ^{57}Fe	51
4.1.1	Le fer : carte d'identité	52
4.1.2	Spectres expérimentaux	54
4.1.3	Spectre hyperfin du ^{57}Fe par les formules de Bordé&Bordé	55
4.1.4	Spectre hyperfin du ^{57}Fe par les EBO	58
4.1.5	Analyse des résultats	59
4.2	Application au cas du spectre hyperfin du ^{99}Ru et ^{101}Ru	61
4.2.1	Le ruthénium : carte d'identité	61
4.2.2	Description du dispositif expérimental	64
4.2.3	Spectres expérimentaux	68
4.2.4	Diagramme de King et constantes de structure hyperfine . .	71
4.2.5	Simulations	76
4.2.6	Analyse des résultats	79
	Conclusion	83
	Bibliographie	85

Table des figures

1	Schéma des transitions du fer à 371.993 45 nm et du ruthénium à 372.803 nm	3
2.1	Système à deux niveaux	15
2.2	Nombre moyen de photons diffusés à la résonance	16
2.3	Nombre moyen de photons diffusés pour s fixé.	17
2.4	Élargissement Doppler	19
2.5	Système à deux niveaux soumis à deux radiations laser	19
2.6	Spectre de saturation	21
2.7	Trou brûlé de Bennett	22
2.8	Trou brûlé de Bennett avec effet de recul	24
2.9	Système à trois niveaux	26
2.10	Trou brûlé de Bennett pour les crossovers	28
2.11	Transitions ne partageant pas un niveau commun	29
3.1	Système à deux niveaux incluant l'émission spontanée	38
3.2	Système hyperfin contenant un nombre arbitraire de niveaux	41
4.1	Diagramme d'énergie du ^{57}Fe	53
4.2	Spectre de saturation expérimental du fer	54
4.3	Diagramme des groupes de vitesse du ^{57}Fe	55
4.4	Diagramme d'énergie des transitions $9/2 - 11'/2$ et $7/2 - 9'/2$ du ^{57}Fe	57
4.5	Simulation du spectre du fer par les formules de Bordé&Bordé	58
4.6	Simulation du spectre du fer par les EBO	59
4.7	Diagramme d'énergie du ^{99}Ru et du ^{101}Ru	63
4.8	Dispositif expérimental de spectroscopie de saturation du ruthénium	65
4.9	Évolution de la fréquence du laser au cours du balayage	66
4.10	Spectre de saturation à 372.8 nm du ruthénium enregistré par Baumans	69
4.11	Spectre du ruthénium à 372.8 nm de base pour les mesures	70
4.12	Spectre du ruthénium à 372.8 nm montrant la non-constance de l'intensité des Lamb dips.	72
4.13	Diagramme de King	74
4.14	Diagramme des groupes de vitesse du ^{99}Ru et ^{101}Ru	77
4.15	Distributions de Maxwell-Boltzmann pour les isotopes ^{99}Ru et ^{101}Ru à 800 K.	78
4.16	Simulation du spectre du ^{99}Ru et du ^{101}Ru par Bordé&Bordé	79
4.17	Simulation du spectre du ^{99}Ru et du ^{101}Ru par les EBO	80

4.18 Simulation du spectre du ruthénium à 372.8 nm par Bordé&Bordé	81
4.19 Simulation du spectre du ruthénium à 372.8 nm par les EBO	82

Liste des tableaux

3.1	Formules de Bordé&Bordé	37
4.1	Caractéristiques des transitions à 372 nm du fer	52
4.2	Caractéristiques des isotopes stables du fer	52
4.3	Racines carrées et différences des carrés moyens des rayons de charge nucléaire pour les isotopes stables du fer	53
4.4	k_{SMS} et coefficient F du fer à 372 nm	53
4.5	Constantes de structure hyperfine du ^{57}Fe à 372 nm	54
4.6	Groupe de vitesse pour les crossovers du ^{57}Fe	56
4.7	Intensités relatives des composantes hyperfines du spectre du fer . .	60
4.8	Caractéristiques des transitions à 372.8 nm du ruthénium	61
4.9	Caractéristiques des isotopes stables du ruthénium	62
4.10	Racines carrées et différences des carrés moyens des rayons de charge nucléaire pour les isotopes stables du ruthénium	62
4.11	Constantes de structure hyperfine et de couplage quadrupolaire du ^{99}Ru et du ^{101}Ru	63
4.12	Écarts fréquentiels pour le spectre du ruthénium	71
4.13	Déplacements isotopiques pour le ruthénium	74
4.14	k_{SMS} et coefficient F du ruthénium à 372.8 nm	74
4.15	Écarts fréquentiels entre les composantes hyperfines du ruthénium	101 75
4.16	Constantes de structure hyperfine et de couplage quadrupolaire pour le niveau supérieur du ^{101}Ru	75
4.17	Constante de structure hyperfine et de couplage quadrupolaire pour le niveau supérieur du ^{99}Ru	76

Introduction

LA spectroscopie atomique permet de sonder la dynamique interne des atomes et d'en retirer des données fondamentales sur leur structure. Cette discipline de la physique est capitale pour bon nombre d'autres champs d'étude. La spectroscopie se place en quelque sorte comme « décodeur » de l'univers qui nous entoure. La lumière que nous en recevons nous permet, par son analyse, d'acquérir une quantité incommensurable d'information sur la composition et la structure de notre environnement. L'impact de la spectroscopie s'étend du refroidissement laser d'atomes et de la métrologie à l'astrophysique, où les données spectroscopiques de laboratoire sont capitales pour l'identification des spectres issus des objets célestes. Plus généralement, l'étude des plasmas chauds, qu'ils soient de nature spatiale ou provenant de réacteurs à fusion thermonucléaire, se fait au travers d'analyses spectroscopiques des atomes fortement ionisés. Nous pouvons également mentionner les applications naturelles que la spectroscopie trouve dans l'étude des surfaces, le développement de nouvelles sources lumineuses, l'analyse de composés biologiques, etc. Enfin, le grand nombre de structures atomiques existantes (plusieurs milliers), dont beaucoup parmi elles restent encore mal connues, implique que la spectroscopie atomique reste un domaine en perpétuelle évolution.

Cette évolution fut d'ailleurs considérablement ébranlée en 1960 avec l'avènement de sources de rayonnements laser. Grâce à ces dernières, les techniques expérimentales pour observer des raies d'absorption avec élimination de l'élargissement Doppler purent voir le jour, et avec elles la spectroscopie dite « non-linéaire » est alors apparue. C'est notamment grâce aux travaux de Schawlow et Bloembergen (tous deux prix Nobel 1981) que la spectroscopie non-linéaire a pu avoir l'essor qu'on lui connaît aujourd'hui.

Les interactions non-linéaires entre la lumière et la matière résident dans le développement aux ordres supérieurs de la susceptibilité électrique χ . Si nous considérons, au départ, que ces interactions sont linéaires, la relation liant la polarisation \mathbf{P} et le champ électrique \mathbf{E} du rayonnement s'écrit de manière usuelle

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}. \quad (1)$$

La susceptibilité χ est alors un tenseur indépendant de l'intensité du rayonnement. Dans le cadre des interactions non-linéaires, on développe cette relation en puissance de \mathbf{E} , ce qui donne pour la composante cartésienne α

$$P_\alpha = \chi_{\alpha\beta}^{(1)} E_\beta^{(1)} + \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta^{(1)} E_\gamma^{(2)} + \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} E_\beta^{(1)} E_\gamma^{(2)} E_\delta^{(3)} + \dots, \quad (2)$$

où les termes d'ordre supérieur peuvent être associés à toute une pléthore de phénomènes dits non-linéaires représentés par les tenseurs $\chi^{(n)}$ ($n > 1$) de susceptibilité non-linéaire.

Parmi ces phénomènes non-linéaires, l'absorption saturée a permis l'apparition d'une technique qui porte son nom : la spectroscopie dite d'absorption saturée. Celle-ci constitue une puissante technique pour sonder la structure de l'atome, car elle permet de réduire l'élargissement des raies d'absorption aux seuls élargissements naturel, collisionnel et de puissance, permettant alors d'observer la structure hyperfine des atomes.

Néanmoins, cette technique implique l'apparition de résonances particulières : les résonances de croisement, aussi communément appelées résonances « crossover ». Celles-ci peuvent parfois rendre l'analyse des spectres d'absorption saturée très complexe. Ce travail est précisément dédié à l'analyse de ces résonances spéciales, notamment dans le cas des spectres de saturation des structures hyperfines du fer et du ruthénium à 372 nm.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres. Le Chapitre 1 introduit les notions de structure hyperfine des niveaux atomiques et les effets isotopiques en décrivant les différents rôles que jouent les paramètres spectroscopiques de coefficient de déplacement de masse spécifique, de déplacement volumique, de constante de structure hyperfine et de constante de couplage quadrupolaire. Au Chapitre 2, les principes de la spectroscopie de saturation sont exposés avant de porter l'accent sur le phénomène de résonance crossover.

Dans le Chapitre 3, nous présentons deux modèles tendant à rendre compte des différentes composantes apparaissant dans les spectres d'absorption saturée comprenant des résonances crossover. Le premier modèle a été développé par Bordé&Bordé [1] en 1979, dont l'un des auteurs, Ch. Bordé, est un des « inventeurs » de la spectroscopie de saturation. Le second modèle fait intervenir les équations de Bloch optiques qui sont ici adaptées au cas plus général des atomes à plusieurs niveaux.

Au Chapitre 4, ces deux modèles sont appliqués au cas de deux spectres d'absorption saturée issus du fer et du ruthénium. Nous nous focalisons sur la transition $3d^6 4s^2 a \ ^5D_4 - 3d^6 4s 4p z \ ^5F_5^o$ du fer et la transition $4d^7 5s a \ ^5F_5 - 4d^7 5p z \ ^5F_5^o$ du ruthénium, toutes deux se situant respectivement à 371.993 45 nm et 372.803 nm [2]. Ces deux transitions sont illustrées à la Figure 1.

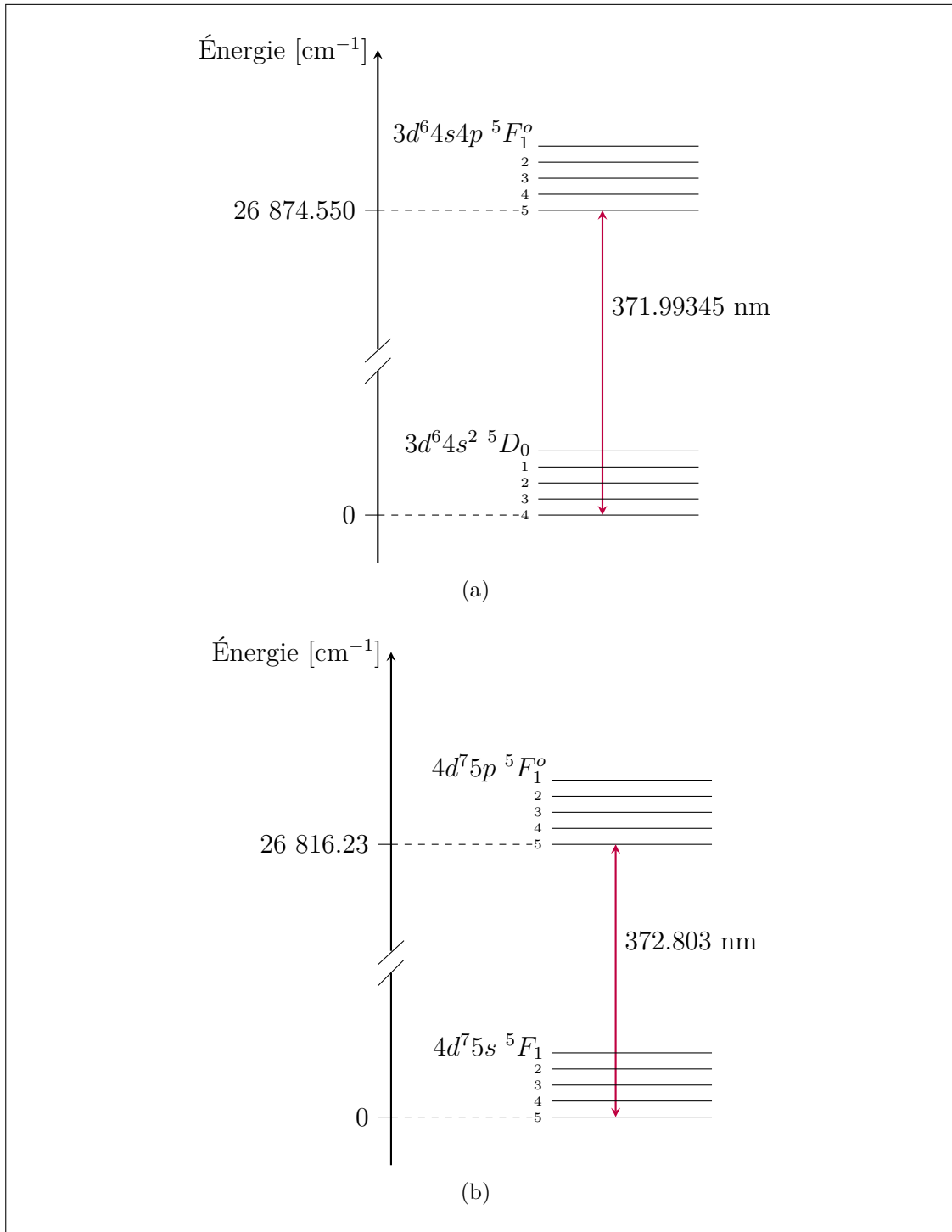


FIGURE 1 – Schéma des transitions (a) du fer à 371.993 45 nm et (b) du ruthénium à 372.803 nm [2].

Chapitre 1

La structure hyperfine des niveaux atomiques et les effets isotopiques

Ce chapitre est consacré aux notions fondamentales relatives à la structure hyperfine des atomes et aux effets isotopiques dans un cadre général. Nous commençons par des rappels sur la structure électronique des atomes à plusieurs électrons. Par après, les effets isotopiques sont décrits.

1.1 Notion de structure hyperfine

Dans cette section, nous jetons d'abord les bases permettant d'établir l'hamiltonien atomique tenant compte de la structure fine des niveaux d'énergie. Nous ajoutons ensuite l'interaction responsable de l'apparition de la structure hyperfine chez certains atomes en incluant les corrections quadrupolaires.

1.1.1 Rappels sur la structure fine des atomes à plusieurs électrons

Chaque atome possède un cortège électronique, et chaque électron i constituant ce cortège est doté d'un moment cinétique de spin \mathbf{s}_i ainsi que d'un moment magnétique de spin $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{s}_i}$ reliés entre eux par le rapport gyromagnétique

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{s}_i} = \gamma \mathbf{s}_i, \quad (1.1)$$

avec

$$\gamma = -g_e \frac{e}{2m_e}, \quad (1.2)$$

où g_e est le facteur de Landé de l'électron valant approximativement 2, m_e est la masse au repos de l'électron et e sa charge électrique. Le moment cinétique de spin de l'électron est caractérisé par un nombre quantique de spin $s = \frac{1}{2}$ ainsi que par un nombre quantique magnétique $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Ces nombres quantiques précisent les

valeurs possibles du module et de la composante z du moment cinétique de spin par les relations :

$$|\mathbf{s}_i| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (1.3a)$$

$$s_{i,z} = m_s\hbar. \quad (1.3b)$$

Chaque électron orbitant autour du noyau est par ailleurs caractérisé par un moment cinétique orbital \mathbf{l}_i . De la même manière que pour le moment cinétique de spin, ce moment cinétique orbital de chaque électron est caractérisé par deux nombres quantiques l et m_l donnant les valeurs possibles de $|\mathbf{l}_i|$ et $l_{i,z}$ par les relations

$$|\mathbf{l}_i| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (1.4a)$$

$$l_{i,z} = m_l\hbar. \quad (1.4b)$$

Dans le cas d'un atome polyélectronique possédant N électrons et Z protons, l'ensemble des électrons forme un moment cinétique de spin global \mathbf{S} ainsi qu'un moment cinétique orbital global \mathbf{L} tels que

$$\mathbf{S} = \sum_i^N \mathbf{s}_i \quad (1.5a)$$

$$\mathbf{L} = \sum_i^N \mathbf{l}_i \quad (1.5b)$$

Comme tout moment cinétique, ces derniers sont en mécanique quantique associés à 2 nombres quantiques S et m_S (resp. L et m_L) qui respectent les mêmes relations que (1.3) et (1.4) :

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad \text{et} \quad S_z = m_S\hbar, \quad (1.6a)$$

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad \text{et} \quad L_z = m_L\hbar, \quad (1.6b)$$

Le moment cinétique global de l'électron i est souvent noté

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i. \quad (1.7)$$

Ceci conduit à écrire le moment cinétique électronique total de l'atome par la relation

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (1.8)$$

Le théorème de composition des moments cinétiques en mécanique quantique nous donne que \mathbf{J} est aussi caractérisé par deux nombres quantiques J et m_J à travers les mêmes relations que (1.3) et (1.4) :

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (1.9a)$$

$$J_z = m_J\hbar. \quad (1.9b)$$

avec $|L - S| \leq J \leq L + S$ et $m_J = -J, \dots, J$ par pas entier.

Hamiltonien atomique

L'hamiltonien atomique doit tenir compte à la fois de l'interaction de chaque électron avec le potentiel coulombien généré par le noyau ainsi que des interactions électrostatiques avec les $N - 1$ autres électrons. En première approximation, on peut négliger les interactions de faible amplitude telles que l'interaction entre les $\boldsymbol{\mu}_{s_i}$ de chaque électron (interaction dite "spin-spin"), et les interactions entre les moments cinétiques de spin et les moments cinétiques orbitaux des autres électrons.

Pour décrire la structure atomique des atomes à plusieurs électrons, il est usuel de considérer dans un premier temps que les électrons sont indépendants les uns des autres en négligeant l'interaction coulombienne entre ceux-ci. On considère alors qu'ils se déplacent dans un potentiel fictif à symétrie sphérique, dit *potentiel central* et souvent désigné par la notation $V_c(r)$, qui représente au mieux l'interaction électrostatique entre les électrons et le noyau ainsi que les interactions inter-électrons. Ce potentiel peut être déterminé en suivant différentes approximations, mais doit absolument remplir les conditions suivantes [3] :

$$\begin{cases} V_c(r) \rightarrow -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} & \text{pour } r \rightarrow 0 \\ V_c(r) \rightarrow -\frac{(Z-(N-1))e^2}{4\pi\epsilon_0 r} & \text{pour } r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.10)$$

Il convient ensuite de prendre en compte les interactions électrostatiques entre les différents électrons. L'hamiltonien atomique \hat{H}'_{at} peut alors s'écrire comme

$$\boxed{\hat{H}'_{at} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{W}_f} \quad (1.11)$$

où

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{2m_e} + V_c(|\hat{\mathbf{r}}_i|) \right), \quad (1.12a)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_i^N \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\mathbf{r}}_i|} + \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} - V_c(|\hat{\mathbf{r}}_i|) \right), \quad (1.12b)$$

$$\hat{W}_f = \hat{H}_{so} + \hat{W}_D + \hat{W}_{mv}. \quad (1.12c)$$

Le premier terme \hat{H}_0 contient l'énergie cinétique de l'ensemble des électrons ainsi que leur énergie électrostatique dans le potentiel de champ central $V_c(|\hat{\mathbf{r}}_i|)$ avec $\hat{\mathbf{p}}_i$ l'opérateur impulsion de l'électron i et $\hat{\mathbf{r}}_i$ est l'opérateur position. Le second terme \hat{H}_1 est le terme de correction entre le champ central et le potentiel électrostatique réel prenant en compte l'interaction électron-électron. Le troisième terme, \hat{W}_f , est appelé *hamiltonien de structure fine*. Celui-ci se subdivise en trois contributions

données par

$$\hat{H}_{so} = \sum_i^N \xi(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad \text{avec} \quad \xi(r_i) = \frac{1}{2m_e^2 c^2 r_i} \frac{dV_c(r_i)}{dr_i}, \quad (1.13a)$$

$$\hat{W}_D = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V_c(|\hat{\mathbf{r}}_i|), \quad (1.13b)$$

$$\hat{W}_{mv} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^4}{8m_e^3 c^2}. \quad (1.13c)$$

Le terme \hat{H}_{so} est le *terme d'interaction spin-orbite*. Ce terme tient compte de l'énergie d'interaction entre le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_{s_i}$ de l'électron i avec le champ magnétique qu'il perçoit lié à son propre mouvement autour du noyau. Les deux derniers termes \hat{W}_D et \hat{W}_{mv} sont respectivement le *terme de Darwin* et le *terme de correction masse-vitesse*. \hat{W}_{mv} constitue la première correction relativiste à l'énergie, tandis que \hat{W}_D est la dernière correction relativiste (la seconde étant le terme d'interaction spin-orbite). L'hamiltonien de structure hyperfine agit comme une perturbation et est responsable de la *structure fine* des niveaux d'énergie atomiques.

Couplage LS et couplage jj

À partir de l'hamiltonien atomique (1.11), on peut, pour chaque niveau atomique, distinguer deux cas selon la prédominance de \hat{H}_1 sur \hat{H}_{so} ou vice-versa. Dans le cas où les interactions électrostatiques sont dominantes par rapport aux interactions spin-orbite (cas souvent réalisé dans les atomes légers), on a $\hat{H}_1 \gg \hat{H}_{so}$ et on se place alors dans l'approximation du couplage LS . Dans le cas contraire (ce qui est souvent le cas pour les atomes lourds), $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_{so}$ et on dit alors qu'on se place dans le cadre du couplage jj ¹. Dans la suite de ce travail, nous nous focalisons uniquement sur le couplage LS étant donné que les niveaux atomiques du fer et de ruthénium que nous étudions font partie de cette catégorie.

En écrivant les relations (1.5) et (1.8), nous avons en fait implicitement utilisé les notations de rigueur en couplage LS . En effet, le couplage LS suppose que les interactions de type spin-orbite sont suffisamment faibles pour considérer que les \mathbf{l}_i et les \mathbf{s}_i se couplent individuellement selon (1.5) et que leurs résultantes s'additionnent selon (1.8) [3].

Plus précisément, l'hamiltonien $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$ commute avec les opérateurs $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, \hat{L}_z et \hat{S}_z , ce qui implique que les niveaux d'énergie de l'atome ne dépendent dans un premier temps que des nombres quantiques L et S . Lorsqu'on inclut les corrections liées à l'ajout de \hat{H}_{so} , l'hamiltonien ne commute plus qu'avec $\hat{\mathbf{J}}^2$ et \hat{J}_z ce qui a pour conséquence que chaque niveau d'énergie dépendra du nombre quantique J . Les niveaux d'énergie sont alors notés

$${}^{2S+1}L_J. \quad (1.14)$$

¹Entre ces deux cas extrêmes, il existe des couplages intermédiaires (couplage LK et couplage jk).

L'ensemble des niveaux d'énergie caractérisés par un J différent constitue la structure fine de l'atome. Chaque niveau d'énergie reste alors $2J + 1$ fois dégénéré. L'indice $2S + 1$ est appelé la *multiplicité* du niveau considéré et correspond au nombre maximum de valeurs de J possibles.

1.1.2 Spin nucléaire et structure hyperfine

Les protons et les neutrons, constituants du noyau, sont eux aussi dotés d'un moment cinétique de spin et d'un moment magnétique de spin intrinsèques. Ceux-ci sont généralement notés \mathbf{I}_p (resp. \mathbf{I}_n) et $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{I}_p}$ (resp. $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{I}_n}$). Tout comme dans le cas de l'électron, un nombre quantique I_k ($k = p, n$) est associé au spin des nucléons et vaut $\frac{1}{2}$ tandis qu'on associe au moment magnétique de spin le nombre quantique $m_{I_k} = \pm \frac{1}{2}$. Les moments cinétique de spin et magnétique de spin des nucléons sont eux aussi liés par le rapport gyromagnétique

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{I}_k} = \gamma \mathbf{I}_k, \quad (1.15)$$

avec

$$\gamma = g \frac{e}{2M_k}, \quad (1.16)$$

où $g \approx 5.59$ (resp. $g \approx -3.83$) est le facteur de Landé du proton (resp. du neutron) et où M_k est la masse du nucléon k considéré.

Dans le noyau, les spins des nucléons se couplent pour conférer au noyau un moment cinétique et magnétique de spin global \mathbf{I} et $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{I}}$. On appelle alors ce moment magnétique résultant *moment magnétique nucléaire*. Les différents noyaux constituant les éléments du tableau périodique possèdent donc chacun un spin nucléaire \mathbf{I} , nul ou non-nul, associé à un nombre quantique de spin I pouvant soit être nul, entier ou demi-entier. De nouveau, on associe à une composante du moment magnétique nucléaire un nombre quantique magnétique m_I tel que $-I \leq m_I \leq I$ par pas entier. Ces deux nombres quantiques obéissent aux mêmes relations que (1.3) et (1.4).

La présence de ce spin nucléaire, jusqu'à présent négligé, nous permet de définir le moment cinétique total de l'atome qui est alors noté

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J} \quad (1.17)$$

et qui est caractérisé par les nombres quantiques F tels que $|J - I| \leq F \leq J + I$ et $m_F = -F, \dots, F$. De plus, le spin nucléaire rend nécessaire l'ajout à l'hamiltonien (1.11) de l'énergie d'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le moment magnétique de chaque électron. L'hamiltonien atomique peut alors s'écrire en toute généralité

$$\boxed{\hat{H}_{at} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{W}_f + \hat{W}_{hf}}, \quad (1.18)$$

où \hat{W}_{hf} est l'*opérateur hamiltonien de structure hyperfine*. Lorsqu'on assimile le moment magnétique nucléaire à un dipôle magnétique et qu'on étudie l'interaction

du champ magnétique associé avec le moment magnétique de spin et orbital des électrons, l'énergie d'interaction de ces moments magnétiques est donnée, dans le cas d'un atome polyélectronique, par [3]

$$\hat{W}_{hf} = \frac{2\mu_0}{4\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \hat{\mathbf{I}} \cdot \sum_i^N \left[\frac{\hat{\mathbf{l}}_i}{\hat{r}_i^3} - \left(\frac{\hat{\mathbf{l}}_i}{\hat{r}_i^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_i)\hat{\mathbf{r}}_i}{\hat{r}_i^5} \right) + \frac{8\pi}{3} |\psi_i(0)|^2 \hat{\mathbf{s}}_i \right], \quad (1.19)$$

où g_I est le facteur de Landé du noyau, $\mu_B = e\hbar/2m_e$ est le magnéton de Bohr et $\mu_N = e\hbar/2M_p$ est le magnéton nucléaire. Dans cet hamiltonien, les deux premiers termes représentent l'interaction dipôle-dipôle entre le spin nucléaire et les moments orbitaux et de spin de tous les électrons. Le troisième quant à lui est appelé *terme de contact de Fermi* et représente l'influence des électrons s , c'est-à-dire des électrons associés à un nombre quantique $l = 0$ dont la probabilité de présence, donnée par le module au carré de leur fonction d'onde ψ_i , est non-nulle à l'origine du système de référence centré sur le noyau. Cet opérateur peut se réduire à l'expression

$$\hat{W}_{hf} = A(J) \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}} \quad (1.20)$$

où $A(J)$ est la *constante de structure hyperfine* et est donnée par

$$A(J) = \frac{\mu_I B_{el}}{JI} \quad (1.21)$$

avec B_{el} le champ magnétique produit par les électrons évalué à la position du noyau. La constante de structure hyperfine caractérise la force de l'interaction dipolaire magnétique entre le noyau et les électrons dans l'état $|\gamma I J F\rangle$ considéré.

Correction quadrupolaire

Étant donné que la majorité des noyaux atomiques ne possède pas une symétrie sphérique, il est nécessaire d'ajouter à \hat{W}_{hf} les effets de la non-sphéricité du noyau afin d'avoir une description plus complète de la structure hyperfine. Ceci peut se faire en considérant l'hamiltonien

$$\hat{D} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_p^Z \sum_i^N \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_p - \hat{\mathbf{r}}_i|}, \quad (1.22)$$

qui décrit l'interaction électrostatique entre les protons p du noyau et les électrons i . Cet hamiltonien peut être réécrit sous la forme d'une somme des moments multipolaires électriques (les détails des calculs peuvent être trouvés dans [3, 4, 5])

$$\hat{D} = \sum_j^{\infty} \hat{Q}^{(j)} \hat{U}^{(j)}, \quad (1.23)$$

où $\hat{Q}^{(j)}$ est un opérateur tensoriel lié au noyau et $\hat{U}^{(j)}$ est lié au nuage électronique. On montre [3] que lorsque $j = 0$, le terme associé correspond au moment multipolaire d'ordre 1, c'est-à-dire à la charge électrique totale. Pour $l = 1$, le second terme

correspond au moment dipolaire. Pour $l = 2$, \hat{Q} correspond à l'opérateur moment quadrupolaire du noyau. Ce facteur va donc contenir les effets liés à la répartition des charges nucléaires. On note alors l'hamiltonien d'interaction quadrupolaire

$$\hat{D}_Q = \hat{Q}^{(2)}\hat{U}^{(2)} \quad (1.24)$$

et on considère généralement que les termes d'ordre supérieur sont négligeables. Le produit (1.24) a été calculé par Casimir [6], et l'hamiltonien d'interaction quadrupolaire peut au final s'écrire sous la forme [5]

$$\hat{D}_Q = B \frac{3(\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}})^2 + 3/2\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}} - I(I+1)J(J+1)}{2I(I-1)J(2J-1)}, \quad (1.25)$$

où B est la constante de couplage quadrupolaire du niveau atomique concerné qui est donnée par

$$B = eQ \left\langle \frac{\partial^2 V_e}{\partial z^2} \right\rangle. \quad (1.26)$$

avec Q le moment quadrupolaire du noyau et V_e le champ électrique produit par les électrons évalué à la position du noyau. La constante de couplage quadrupolaire caractérise l'interaction quadrupolaire électrique entre les charges du noyau et les électrons dans l'état $|\gamma I J F\rangle$ considéré et traduit les effets liés à la forme du noyau.

Déplacement énergétique des niveaux hyperfins

L'opérateur de structure hyperfine et l'opérateur de couplage quadrupolaire agissent comme des perturbations sur les niveaux fins $^{2S+1}L_J$. Chaque niveau hyperfin est alors énergétiquement décalé par rapport au niveau fin qui lui correspond. Ce déplacement énergétique δE_F peut être déterminé en calculant les éléments de matrices de \hat{W}_{hf} et de \hat{D}_Q dans la base des états électroniques $\{|\gamma I J F\rangle\}$. L'exécution d'un tel calcul permet de montrer que le déplacement énergétique hyperfin δE_F est, à l'ordre 1 de la théorie des perturbations, donné par [3]

$$\delta E_F = \frac{AC}{2} + \frac{B}{4} \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (1.27)$$

avec

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1). \quad (1.28)$$

Dans l'équation (1.27), le premier terme correspond à la contribution de l'hamiltonien \hat{W}_{hf} sans la partie quadrupolaire électrique qui est quant à elle contenue dans le second terme.

Nous pouvons dès lors écrire l'expression donnant la fréquence de transition $\omega_{FF'}$ entre deux niveaux hyperfins $|\gamma I J F\rangle$ et $|\gamma I J' F'\rangle$. Si ω_0 est la fréquence de

transition en l'absence de structure hyperfine, nous avons

$$\begin{aligned}
 \omega_{FF'} &= \omega_0 + \frac{1}{\hbar}(\delta E_{F'} - \delta E_F) \\
 &= \omega_0 + \frac{1}{\hbar} \frac{A'C' - AC}{2} \\
 &\quad + \frac{1}{\hbar} \frac{B' \frac{3}{2} C'(C' + 1) - 2I(I + 1)J'(J' + 1)}{4 I(2I - 1)J'(2J' - 1)} \\
 &\quad - \frac{1}{\hbar} \frac{B \frac{3}{2} C(C + 1) - 2I(I + 1)J(J + 1)}{4 I(2I - 1)J(2J - 1)}.
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

Cette relation est parfois appelée *formule de Casimir*. On peut souligner que les déplacements hyperfins sont beaucoup plus faibles que les déplacements fins, de l'ordre de 1000 fois plus petits. L'écart entre les niveaux hyperfins est généralement de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} nm.

1.2 Effets isotopiques

Les constantes A et B de structure hyperfine d'un niveau donné sont dépendantes de l'isotope considéré. Pour deux isotopes différents de masse M et M' , et vu (1.21) et (1.26), ces constantes vérifient les relations

$$\frac{A_M}{A_{M'}} = \frac{\mu_{I_M}/I_M}{\mu_{I_{M'}}/I_{M'}}, \tag{1.30a}$$

$$\frac{B_M}{B_{M'}} = \frac{Q_M}{Q_{M'}} \tag{1.30b}$$

où Q_M est le moment quadropolaire électrique de l'isotope considéré. Ces relations permettent de déterminer directement la constante de structure hyperfine $A_{M'}$ et la constante de couplage quadropolaire $B_{M'}$ d'un niveau donné de n'importe quel isotope à partir de la connaissance de ces constantes pour un autre isotope ainsi que de leur moment magnétique nucléaire et de leur moment quadropolaire électrique.

1.2.1 Déplacements isotopiques

Les fréquences de transition atomique sont spécifiques à un certain isotope. En effet, la présence (ou l'absence) d'un nucléon au sein du noyau a des effets sur les niveaux d'énergie de l'atome. On appelle ces variations de fréquence de transition des *déplacements isotopiques*. Ces derniers sont environ du même ordre de grandeur que les déplacements hyperfins [7]. Changer le nombre de nucléons dans le noyau va avoir deux effets évidents : changer la masse du noyau ainsi que son volume, ce qui affecte directement la contribution quadropolaire (1.22) à l'hamiltonien atomique. Ces effets vont tous deux être responsables du déplacement isotopique de manière indépendante.

On représente ces deux effets au travers de deux coefficients k et F . Le coefficient k est le *coefficient de masse* et F est le coefficient de *déplacement de volume nucléaire*. Le coefficient k est lui-même composé de deux contributions : *l'effet normal de masse* (« normal mass shift effect » en anglais) et *l'effet spécifique de masse* (« specific mass shift effect »), chacun associé respectivement aux coefficients k_{NMS} et k_{SMS} . On écrit alors simplement

$$k = k_{\text{NMS}} + k_{\text{SMS}}. \quad (1.31)$$

On peut montrer que le coefficient k_{NMS} est donné par

$$k_{\text{NMS}} = \omega \frac{m_e}{u} \quad (1.32)$$

où u est l'unité de masse atomique et ω , la fréquence angulaire de transition. L'effet normal de masse provient de la simple différence de masse entre deux isotopes, tandis que l'effet de masse spécifique est dû à la modification du mouvement corrélé des électrons. Cet effet est « spécifique » dans le sens où il est lié aux propriétés de chaque état électronique. Ce coefficient est très difficile à évaluer pour des atomes polyélectroniques. La contribution de l'effet de masse au déplacement des niveaux d'un isotope est égale à [8]

$$\delta E = k\mu_{M,M'}^{-1} \quad (1.33)$$

tandis que le déplacement dû à l'effet de volume est, au premier ordre, proportionnel à

$$\delta E \propto \delta \langle r^2 \rangle_{M,M'} \quad (1.34)$$

En tenant compte de ces effets de taille finie et de masse finie du noyau, le déplacement des niveaux atomiques $\delta\omega_{M,M'}$ d'un isotope M' par rapport à un isotope M s'écrit [9] :

$$\boxed{\delta\omega_{M,M'} = k\mu_{M,M'}^{-1} + F\delta \langle r^2 \rangle_{M,M'}}, \quad (1.35)$$

où

$$\mu_{M,M'} = \frac{m_M m_{M'}}{m_M - m_{M'}} \quad (1.36)$$

est la masse réduite calculée entre l'isotope M' et l'isotope M et où $\delta \langle r^2 \rangle_{M,M'} = \langle r^2 \rangle_M - \langle r^2 \rangle_{M'}$ est la différence des carrés moyens des rayons de charge nucléaire $\langle r^2 \rangle_M$ pour ces deux isotopes.

Le diagramme de King

Vu (1.31), on peut dans l'équation (1.35) séparer l'effet de masse normal de l'effet de masse spécifique, ce qui aboutit à réécrire (1.35) sous la forme

$$\boxed{\mu_{M,M'} \delta\omega_{M,M'}^{RIS} = k_{\text{SMS}} + F \mu_{M,M'} \delta \langle r^2 \rangle_{M,M'}} \quad (1.37)$$

où

$$\delta\omega_{M,M'}^{RIS} = \delta\omega_{M,M'} - \mu_{M,M'}^{-1} k_{\text{NMS}} \quad (1.38)$$

est le *déplacement isotopique résiduel*. L'équation (1.37) est celle d'une droite d'ordonnée à l'origine k_{SMS} et de coefficient directeur F . Le tracé d'une telle droite est appelé *diagramme de King* (« King plot ») et constitue une méthode de représentation des déplacements isotopiques résiduels. À partir de la connaissance de $\delta\omega_{M,M'}^{RIS} \mu_{M,M'}$ et de $\mu_{M,M'} \delta r_{M,M'}^2$ on peut estimer les valeurs de k_{SMS} et de F pour la transition étudiée.

Chapitre 2

Spectroscopie de saturation et résonances crossover

DANS ce chapitre, nous exposons les principes de la spectroscopie de saturation (Section 2.1). Nous décrivons ensuite le phénomène de résonance crossover (Section 2.2) intervenant dans les spectres de saturation.

2.1 La spectroscopie de saturation

Après des rappels sur le phénomène de saturation d'une transition atomique, nous décrivons dans cette section les divers types d'élargissements des raies d'absorption. Nous en venons ensuite aux principes sous-jacents au spectre de saturation et nous illustrons ce phénomène à l'aide de la représentation du « trou brûlé de Bennett ».

2.1.1 Phénomène d'absorption saturée

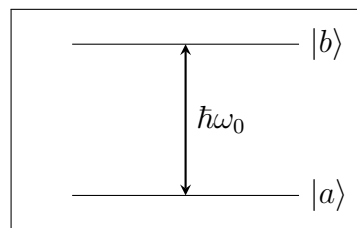


FIGURE 2.1 – *Système à deux niveaux considéré.*

Considérons un atome placé dans un champ électromagnétique généré par une radiation laser de fréquence ω_L . Soit une transition de cet atome, à la fréquence ω_0 , entre les niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ (voir Figure 2.1). Cet atome va diffuser les photons issus de ce rayonnement, c'est-à-dire que l'atome va absorber ces photons et en émettre d'autres. Dans cette section, nous nous limitons au cas où la fréquence ω_L est en quasi-résonance avec la transition de fréquence ω_0 , ce qui implique que nous considérons $|\omega_L - \omega_0| \ll \omega_0$ (*condition de diffusion résonante*). Dans ce type

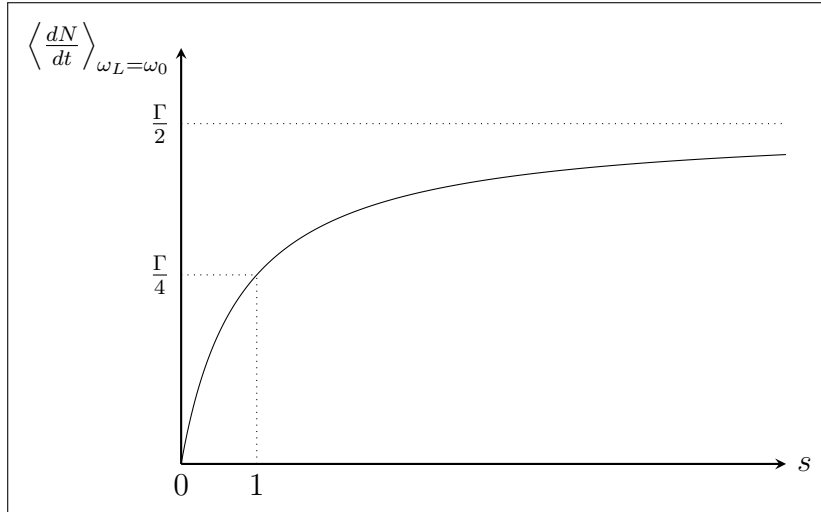


FIGURE 2.2 – Nombre moyen de photons diffusés par unité de temps en fonction du paramètre de saturation s et pour $\omega_L = \omega_0$. Pour des valeurs de s supérieures à 2, on constate que le nombre de photons diffusés par l'atome n'augmente plus significativement pour tendre finalement vers $\Gamma/2$: c'est le phénomène de saturation.

de diffusion particulier, comme le couplage entre les deux niveaux associés à la fréquence de transition ω_0 est dominant face à tout autre phénomène de diffusion, on peut modéliser l'atome comme un simple système à deux niveaux.

Des considérations d'électrodynamique quantique permettent de montrer que le nombre moyen de photons diffusés par unité de temps est donné par [10]

$$\left\langle \frac{dN}{dt} \right\rangle = \frac{\Gamma}{2} \frac{s}{s+1} \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma \sqrt{1+s}} \right)^2}, \quad (2.1)$$

où

- Γ est le taux de probabilité de transition de l'atome pour passer de l'état $|b\rangle$ à l'état $|a\rangle$. Γ est égal à l'inverse du temps de vie radiative τ du niveau supérieur :

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (2.2)$$

- $s = I_L/I_s$ est le paramètre de saturation de la transition. La grandeur I_L est l'intensité du laser et I_s est l'intensité de saturation de la transition. Celle-ci est donnée par

$$I_s = \frac{\pi h c \Gamma}{3 \lambda_0^3} \quad (2.3)$$

avec λ_0 la longueur d'onde de la transition.

La relation (2.1) nous montre que dans un premier temps, pour $\omega_L = \omega_0$ et $s \ll 1$, le nombre moyen de photons diffusés par l'atome croît linéairement avec

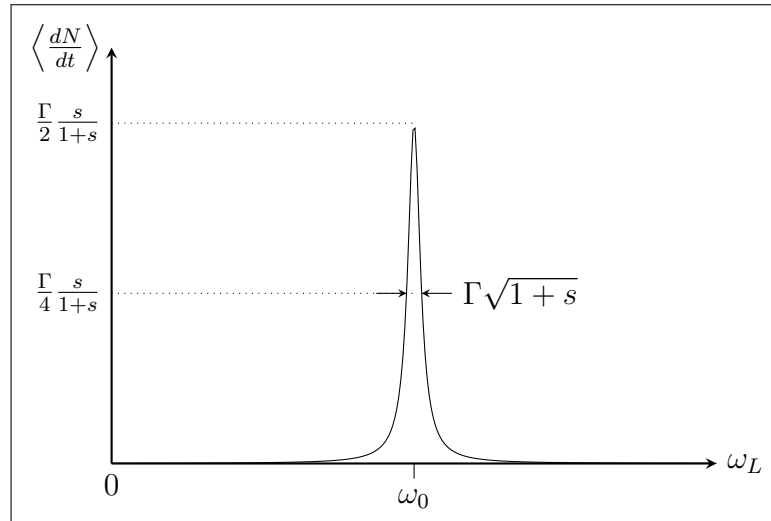


FIGURE 2.3 – Nombre moyen de photons diffusés par unité de temps en fonction de la fréquence pour un paramètre de saturation fixé. Le profil de $\langle \frac{dN}{dt} \rangle$ est une lorentzienne centrée en $\omega_L = \omega_0$ et de largeur à mi-hauteur $\Gamma\sqrt{1+s}$ (largeur naturelle multipliée par l'élargissement de puissance).

le paramètre de saturation, c'est-à-dire pour des intensités lumineuses de plus en plus grandes, avant de tendre vers une valeur palier donnée par $\Gamma/2$ pour $s \gg 1$ (voir Figure 2.2). Le nombre moyen de photons diffusés sature lorsque s devient grand (typiquement lorsque $s = 2$). On dit alors que la transition considérée est *saturée*.

Si, maintenant, nous fixons une certaine valeur de s dans la relation (2.1) et que nous examinons l'évolution de $\langle \frac{dN}{dt} \rangle$ en fonction de la fréquence (Figure 2.3), nous constatons dans ce cas que (2.1) correspond à une fonction lorentzienne centrée en la fréquence de transition ω_0 . La largeur à mi-hauteur de ce profil lorentzien est donnée par $\Gamma\sqrt{1+s}$. Cet élargissement du profil de la raie d'absorption est la contribution de *l'élargissement naturel* Γ et de *l'élargissement de puissance* $\sqrt{1+s}$. Il existe d'autres types d'élargissements que nous allons décrire.

2.1.2 L'élargissement Doppler

Soit une cellule gazeuse contenant un certain type d'atomes, modélisés comme des systèmes à deux niveaux (voir Figure 2.1), soumise à un rayonnement laser se propageant selon une direction définissant un axe z . Dans la cellule, les atomes possèdent chacun une certaine vitesse. Le nombre d'atomes possédant une vitesse v_i dans la direction $i = x, y, z$ est donné par la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$F_{\text{MB}}(v_i) = \frac{1}{\sigma_{\text{MB}}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{v_i^2}{2\sigma_{\text{MB}}^2}\right), \quad (2.4)$$

où

$$\sigma_{\text{MB}} = \sqrt{\frac{k_b T}{M}}. \quad (2.5)$$

avec T la température du gaz, k_b la constante de Boltzmann et M la masse des atomes. À cause de l'effet Doppler, chaque atome va percevoir différemment la fréquence du rayonnement laser. Au premier ordre, on a

$$\omega_{\text{atom}} = \omega_L \left(1 \pm \frac{v_z}{c} \right), \quad (2.6)$$

où le signe est à choisir selon que v_z est parallèle ou antiparallèle au sens de propagation du faisceau et c est la vitesse de la lumière dans le vide. La classe de vitesse v_z des atomes qui sont susceptibles d'absorber des photons issus du rayonnement et d'effectuer une transition à la fréquence ω_0 , est alors donnée par

$$v_z = \pm \frac{1}{k_L} (\omega_L - \omega_0) \equiv \pm \frac{\delta_L}{k_L}, \quad (2.7)$$

où $\delta_L \equiv \omega_L - \omega_0$ est l'écart fréquentiel entre la fréquence de la transition et la fréquence du laser. Cette vitesse est en effet celle pour laquelle $\omega_{\text{atom}} = \omega_0$.

Comme l'intensité de la raie d'absorption est proportionnelle au nombre d'atomes absorbeurs et que ce nombre est donné par la distribution (2.4), on peut écrire, en injectant (2.7) dans (2.4), que l'intensité de la raie d'absorption est proportionnelle au facteur

$$\exp \left(-\frac{(\omega_0 - \omega_L)^2}{2(\sigma_{\text{MB}} k_L)^2} \right) \quad (2.8)$$

au cours du balayage en fréquence du laser. Nous pouvons donc dire que la raie d'absorption d'un seul faisceau par une vapeur atomique possède un profil gaussien centré sur la fréquence de la transition. Ce profil présente une largeur à mi-hauteur donnée par

$$\Delta\omega_D \equiv 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma_{\text{MB}} k_L \simeq 2.35 \sigma_{\text{MB}} k_L \quad (2.9)$$

qui constitue *l'élargissement Doppler* de la raie d'absorption (voir Figure 2.4). On peut noter que cet élargissement est souvent dominant face aux autres types d'élargissements présentés dans ce travail, avec une largeur typique de l'ordre de plusieurs GHz.

2.1.3 Élargissement collisionnel

Dans la cellule gazeuse, les atomes sont sujets aux collisions d'une part entre eux et d'autre part avec les parois du contenant. Les traitements des collisions sont nombreux et dépassent le cadre de ce travail. On peut montrer que l'élargissement engendré par les effets de collision, pour une pression p et une température T donnée, suit un profil lorentzien de largeur à mi-hauteur [11]

$$\Delta\omega_{\text{coll}}(p, T) = \Delta\omega_{\text{coll}}(p_0, T_0) \frac{p}{p_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (2.10)$$

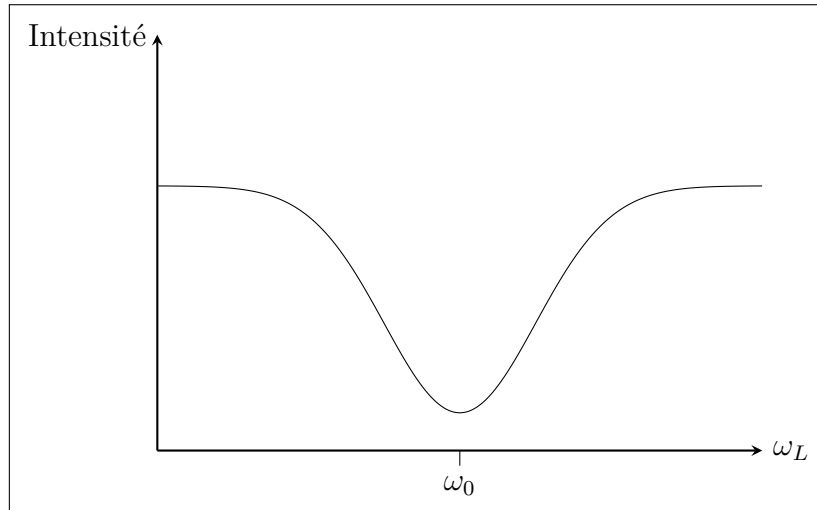


FIGURE 2.4 – Illustration d'un spectre d'absorption avec un profil gaussien dû à l'élargissement Doppler.

où p_0 et T_0 sont respectivement une pression atmosphérique et une température de référence. Cet élargissement est donc très faible à basse pression et à haute température. Nous reviendrons brièvement sur les collisions dans la Section 2.2.3.

2.1.4 Spectre d'absorption saturée

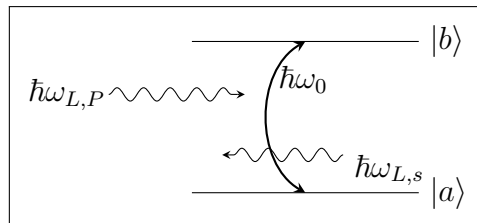


FIGURE 2.5 – Diagramme d'énergie d'un système à deux niveaux soumis à deux faisceaux laser contre-propageants, le faisceau pompe et le faisceau sonde. Les photons provenant de chaque côté représentent les photons issus du faisceau pompe (désignés par l'indice P) et ceux issus du faisceau sonde (désignés par l'indice s).

Considérons maintenant deux faisceaux antiparallèles se propageant dans la direction z avec la fréquence ω_L à travers la cellule gazeuse. Nous considérons toujours les atomes comme étant des systèmes à deux niveaux et que la distribution des vitesses selon chaque direction est donnée par la distribution de Maxwell-Boltzmann. Un des deux faisceaux est appelé faisceau sonde tandis que l'autre est appelé faisceau pompe. Ces deux faisceaux possèdent la même fréquence dans le référentiel du laboratoire. La spectroscopie de saturation consiste à mesurer les variations d'absorption relative du faisceau laser sonde lorsque la transition étudiée est saturée par le faisceau pompe.

Considérons un atome ayant la composante v_z de sa vitesse non-nulle. À cause de l'effet Doppler, l'atome va percevoir différemment la fréquence du faisceau pompe et du faisceau sonde. Les fréquences perçues par l'atome sont alors données par les relations

$$\omega_{atom,P} = \omega_L \left(1 - \frac{v_z}{c}\right) = \omega_L - 2\pi \frac{v_z}{\lambda_L}, \quad (2.11a)$$

$$\omega_{atom,s} = \omega_L \left(1 + \frac{v_z}{c}\right) = \omega_L + 2\pi \frac{v_z}{\lambda_L}, \quad (2.11b)$$

où $\omega_{atom,s}$ et $\omega_{atom,P}$ sont respectivement la fréquence du faisceau sonde et la fréquence du faisceau pompe vues dans le référentiel de l'atome, λ_L est la longueur d'onde des deux lasers dans le référentiel du laboratoire et où c est le sens du faisceau pompe qui définit le sens positif des vitesses atomiques.

Dans la cellule gazeuse, les atomes absorbent les photons des deux lasers si leur fréquence respective est fortement proche de ω_0 (condition de diffusion résonante), c'est-à-dire si $\omega_{atom} \approx \omega_0$. De cette manière, seuls les atomes ayant une composante v_z égale à

$$v_z = \frac{\lambda_L}{2\pi} (\omega_L - \omega_0) = \frac{\delta_L}{k_L} \quad (2.12)$$

ou égale à

$$v_z = -\frac{\lambda_L}{2\pi} (\omega_L - \omega_0) = -\frac{\delta_L}{k_L} \quad (2.13)$$

absorbent un photon soit du faisceau pompe soit du faisceau sonde respectivement. Ces vitesses sont généralement différentes et suivent la distribution de Maxwell-Boltzmann (2.4). Les atomes absorbent par conséquent soit un photon du pompe soit un photon du sonde selon qu'ils appartiennent à l'un ou l'autre groupe de vitesse.

Cependant, si $\omega_L = \omega_0$, il n'existe qu'une seule classe de vitesse à laquelle les atomes peuvent absorber les photons issus des deux faisceaux. Cette classe de vitesse est celle pour laquelle $v_z = 0$. Si l'intensité du faisceau pompe est idéalement deux fois supérieure à l'intensité de saturation de la transition (autrement dit si la transition est saturée), la population du niveau inférieur est faible car la grande majorité des atomes est portée au niveau supérieur de la transition par le faisceau pompe. Cette faible population dans le niveau inférieur a pour effet de diminuer le nombre de photons du faisceau sonde absorbés et, par conséquent, d'augmenter son intensité après avoir traversé la cellule gazeuse. Cette brusque augmentation d'intensité peut alors être observée par l'apparition d'un pic dans le spectre d'absorption de l'atome à la fréquence de la transition ω_0 . Cette situation est représentée à la Figure 2.6. Ce pic d'intensité porte le nom de *Lamb dip*, et représente la signature de la transition libérée de tout élargissement Doppler. L'élargissement du pic est alors proportionnel aux élargissements naturel, de puissance et collisionnel. Son profil lorentzien est également dû à ces différents types d'élargissement. Il est commun d'utiliser un dispositif expérimental mettant en jeu un amplificateur lock-in afin d'extraire le Lamb dip du spectre.

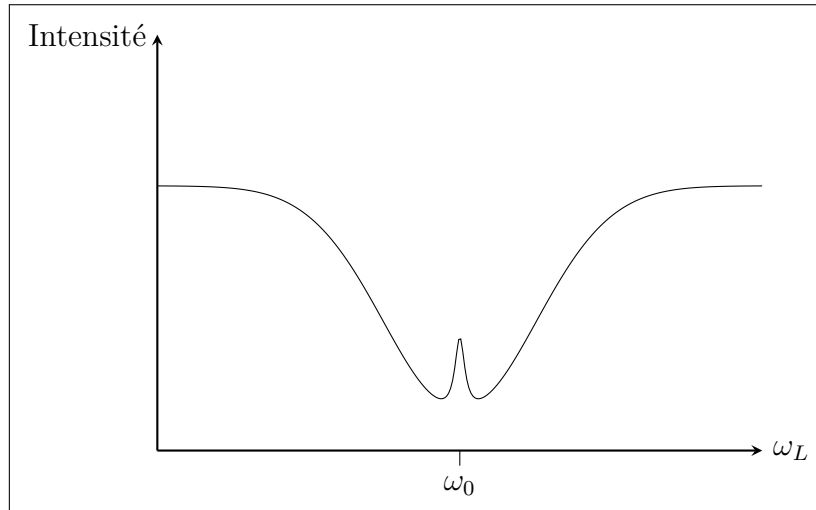


FIGURE 2.6 – Illustration d'un spectre d'absorption saturée. Le Lamb dip apparaît à la fréquence de transition dans le profil gaussien de l'élargissement Doppler. La largeur du Lamb dip est dictée par l'élargissement naturel, augmenté de l'élargissement de puissance et collisionnel.

Élargissement géométrique

L'utilisation de deux faisceaux contre-propageants induit un nouveau type d'élargissement dans le cas où les deux faisceaux ne sont pas parfaitement alignés. Dans ce cas, les deux faisceaux vont en effet agir sur des groupes de vitesse non-nulle, ce qui réduit la résolution. L'*élargissement géométrique* peut être évalué par la relation [12]

$$\Delta\omega_g = \frac{2\bar{v}\omega_L}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2.14)$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne des atomes dans la cellule gazeuse et θ est l'angle formé par les deux faisceaux. L'élargissement géométrique est typiquement au maximum de l'ordre du kHz et peut dans la majorité des cas être totalement négligé devant l'élargissement naturel.

2.1.5 Représentation du « trou brûlé de Bennett » (« Bennett's hole-burning »)

Une manière de représenter l'action des faisceaux sonde et pompe sur l'atome consiste à tracer les graphiques des populations des niveaux inférieur et supérieur de la transition en fonction de la fréquence des faisceaux. Nous savons qu'il est possible d'exprimer la vitesse des atomes au moyen de la fréquence par les relations (2.12) et (2.13). Nous pouvons donc tracer la courbe de distribution de vitesses des atomes dans la cellule gazeuse, qui est de forme gaussienne vu la distribution de Maxwell-Boltzmann, en fonction de la fréquence. Cette représentation est illustrée à la Figure 2.7, où les populations N_{sup} et N_{inf} des niveaux supérieur et inférieur sont représentées. Étant donné que le niveau supérieur de la transition est très

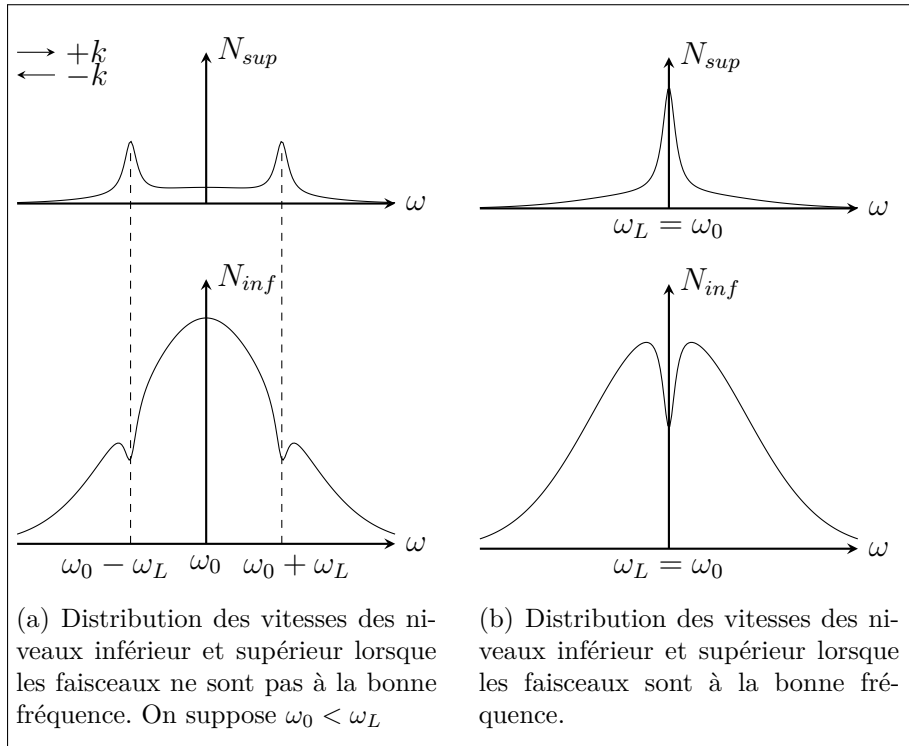


FIGURE 2.7 – Représentation du trou brûlé de Bennett dans le cas (a) où la fréquence ω_L des faisceaux sonde et pompe n'est pas égale à la fréquence de transition ω_0 et (b) où $\omega_L = \omega_0$.

peu peuplé, la distribution des vitesses présente un profil plus plat. Lorsque la fréquence des deux faisceaux laser n'est pas égale à la fréquence ω_0 de la transition, deux groupes de vitesse (donnés par les relations (2.12) et (2.13)) interagissent avec l'un ou l'autre laser. La population du niveau inférieur est alors dépeuplée à deux endroits symétriques par rapport au centre de la transition correspondant au groupe de vitesse nulle. Il apparaît alors deux « trous » dans la distribution des vitesses, trous qui ont été « brûlés » à la suite de l'interaction avec le laser. Ces trous sont souvent appelés « *trous brûlés de Bennett* » [12, 13, 14, 15]. Le niveau supérieur est par conséquent surpeuplé à ces deux mêmes fréquences (c'est-à-dire à ces deux groupes de vitesse), ce qui résulte en l'apparition de deux pics lorentziens dans la distribution des vitesses du niveau supérieur. Mais du point de vue de l'intensité relative des deux faisceaux après avoir traversé la cellule gazeuse, on ne peut déceler de différence étant donné qu'ils sont tous deux absorbés. Aucun Lamb dip n'est donc apparent dans le spectre de saturation qui présente toujours un profil Doppler. Lorsque la fréquence des deux faisceaux est égale à la fréquence de transition, seul un groupe de vitesse (le groupe de vitesse nulle) interagit cette fois avec les deux faisceaux. Un seul trou de Bennett prend donc place au niveau inférieur et un seul pic apparaît au niveau supérieur au centre de la distribution. Ce pic correspond alors au Lamb dip.

2.1.6 Effet de recul

Lors de l'absorption d'un photon par un atome, l'impulsion du premier est entièrement transmise au second. Supposons qu'un photon d'énergie $\hbar\omega \approx E_b - E_a$ et d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ est absorbé par un atome initialement dans un état d'énergie E_a et d'impulsion $\mathbf{p} = M\mathbf{v}_a = \hbar\mathbf{K}$. L'absorption du photon porte non seulement l'atome à l'état d'énergie E_b , mais modifie également son impulsion d'une quantité $\hbar\mathbf{k}$. Par conséquent, la vitesse de l'atome change lorsque celui-ci absorbe un photon. L'absorption de photons peuple donc le niveau supérieur en atomes associés à un groupe de vitesse légèrement différent de \mathbf{v}_a . Cette différence dans le peuplement de l'état supérieur est responsable du fait que chaque Lamb dip, dans un spectre de saturation, est en fait composé d'un doublet. Cet effet subtil a été prédit par Kol'Chenko *et al.* [16] et observé expérimentalement par Bordé *et al.* [17].

Plus formellement, par conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, nous avons

$$E_a + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \hbar\omega = E_b + \frac{\hbar^2 K'^2}{2M}, \quad (2.15a)$$

$$\hbar\mathbf{K}' = \hbar\mathbf{K} + \hbar\mathbf{k}, \quad (2.15b)$$

où $\hbar\mathbf{K}$ et $\hbar\mathbf{K}'$ sont respectivement l'impulsion de l'atome avant et après l'absorption. En isolant $\hbar\omega$ et en utilisant (2.15b) pour éliminer $\hbar\mathbf{K}'$ on obtient

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_a + E_{rec}. \quad (2.16)$$

Dans cette relation, $\hbar\omega_0 \equiv E_b - E_a$ représente la différence d'énergie entre les deux niveaux, le second terme constitue l'effet Doppler de premier ordre et le dernier terme $E_{rec} \equiv \hbar^2\omega^2/2Mc^2$ est l'énergie de recul. La fréquence d'absorption diffère donc de ω_0 d'une quantité $+E_{rec}/\hbar$. En réécrivant cette relation pour la composante z de la vitesse, on obtient

$$v_{a,z} = \frac{1}{k_z} \left(\omega - \omega_0 - \frac{\hbar\omega^2}{2Mc^2} \right). \quad (2.17)$$

Au niveau supérieur, le groupe de vitesse qui voit son nombre d'atomes augmenter est donné par

$$v_{b,z} = \frac{1}{k_z} \left(\omega - \omega_0 + \frac{\hbar\omega^2}{2Mc^2} \right). \quad (2.18)$$

De ce fait, dans la représentation de Bennett (voir Figure 2.8), le trou du niveau inférieur et le pic du niveau supérieur sont séparés de $\hbar\omega^2/kMc^2$. Étant donné que deux faisceaux sont mis en jeu en spectroscopie de saturation, deux trous et deux pics apparaissent respectivement au niveau inférieur et supérieur. À cause de l'effet de recul, les deux pics du niveau supérieur vont coïncider pour une fréquence différente de celle où les deux trous du niveau inférieur se superposent (Autrement dit, les deux faisceaux agissent sur le même groupe de vitesse du niveau inférieur

et supérieur pour des fréquences différentes) [15]. Dans le cas du niveau inférieur, cette fréquence est donnée, lorsque $v_{a,z} = 0$, par

$$\omega_1 \equiv \omega = \omega_0 + \frac{\hbar\omega^2}{2Mc^2} \quad (2.19)$$

tandis que la superposition des deux pics a lieu au niveau supérieur à la fréquence

$$\omega_2 \equiv \omega = \omega_0 - \frac{\hbar\omega^2}{2Mc^2} \quad (2.20)$$

pour $v_{b,z} = 0$. Les deux dips composant le Lamb dip sont alors séparés de $\hbar\omega^2/Mc^2$. Dans la grande majorité des cas, ce doublet n'est jamais résolu étant donné que pour une longueur d'onde typique de 300 nm, la séparation entre les deux dips est de l'ordre du kHz, souvent bien inférieure à la largeur naturelle des transitions dipolaires électriques, de l'ordre du MHz.

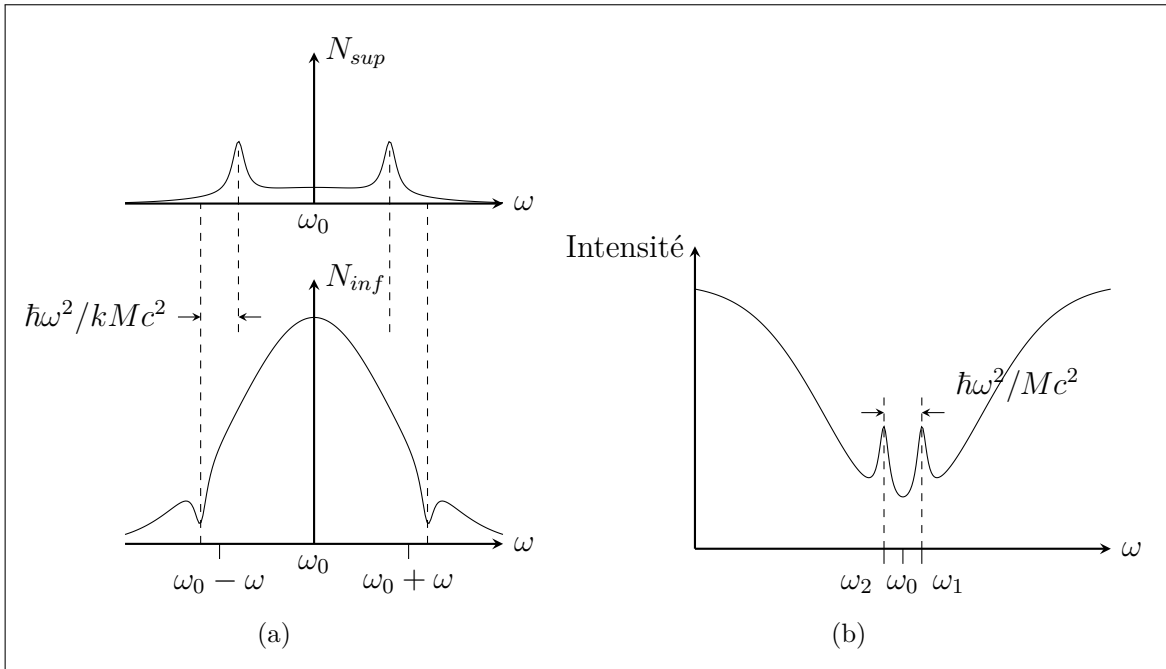


FIGURE 2.8 – (a) Représentation du trou brûlé de Bennett tenant compte de l'effet de recul (b) Dédoublément du Lamb dip par effet de recul. On suppose ici $\omega < \omega_0$.

2.2 Résonances crossover

Maintenant que les principes de base concernant la spectroscopie de saturation à deux niveaux ont été introduits, nous considérons ci-après le cas où l'atome est modélisé comme étant un système à trois ou quatre niveaux et présente deux transitions sur lesquelles les lasers pompe et sonde peuvent agir (voir Figures 2.2.1 et 2.11). Le fait de considérer plus de deux niveaux a d'importantes conséquences sur le spectre d'absorption saturée de l'atome. En effet, cette configuration est à l'origine d'un type de résonance particulier dit *résonance crossover* (prédit théoriquement pour la première fois par Scholssberg&Javan [18]). Ce type de résonance apparaît lorsque la fréquence des lasers sonde et pompe se situe exactement à la moyenne entre les deux fréquences des deux transitions. À cette fréquence particulière, le faisceau pompe (resp. le faisceau sonde) agit sur une des deux transitions tandis que le faisceau sonde (resp. le faisceau pompe) agit sur l'autre transition. Cela provoque une modification drastique de l'absorption du faisceau sonde par les atomes contenus dans la cellule gazeuse comme nous allons le voir dans la section suivante.

Il convient cependant de noter qu'il n'existe pas, à l'heure actuelle, de théorie générale portant sur la modélisation des résonances crossover. Une telle théorie est très complexe à établir à cause du grand nombre de phénomènes ayant une influence sur ce type de résonance, comme les effets de pompage optique et les effets liés à la polarisation du faisceau sonde et du faisceau pompe qui influencent l'éventuel pompage Zeeman entre les différents sous-niveaux magnétiques. Une description complète des résonances crossover doit également tenir compte des collisions entre les atomes qui peuvent avoir un effet important sur le pompage optique. Ces phénomènes sont listés et brièvement décrits dans la Section 2.2.3. Avant cela, les trois différentes configurations dans lesquelles une résonance crossover peut apparaître sont décrites aux Sections 2.2.1 et 2.2.2.

2.2.1 Résonance crossover entre transitions partageant un niveau commun

Considérons un atome interagissant avec un faisceau sonde et un faisceau pompe ayant toujours la même fréquence dans le référentiel du laboratoire. Supposons que cet atome possède deux transitions partageant un niveau commun. Notons $|a\rangle$ ce niveau et $|b\rangle$ et $|c\rangle$ les deux autres. Le niveau $|a\rangle$ peut alors soit constituer le *niveau supérieur commun* aux deux autres niveaux (configuration Λ), soit être le *niveau inférieur commun* (configuration V). Ces deux configurations sont représentées à la Figure 2.9. Les fréquences de transition entre $|a\rangle - |b\rangle$ et $|a\rangle - |c\rangle$ sont respectivement notées ω_{ab} et ω_{ac} . Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, une résonance crossover se produit lorsque l'un des deux lasers est en résonance avec une des deux transitions du système tandis que le second faisceau est en résonance avec l'autre transition. Le phénomène de diffusion résonante étant largement plus probable que tout autre phénomène de diffusion, nous pouvons

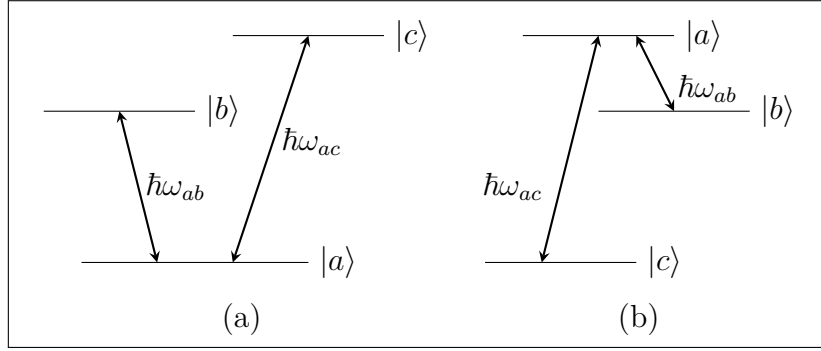


FIGURE 2.9 – Diagramme d'énergie d'un système à trois niveaux possédant (a) un niveau inférieur commun (configuration V) (b) un niveau supérieur commun (configuration Λ).

dans ce cas modéliser l'atome comme un système à trois niveaux.

L'origine de ce schéma d'excitation à 3 niveaux est encore une fois l'effet Doppler. En effet, un atome qui possède une certaine vitesse v_z non-nulle va percevoir les fréquences des photons issus du faisceau sonde et du faisceau pompe différemment, car ceux-ci auront subi un effet Doppler équivalent en amplitude et de signe opposé. À cause de ce double décalage Doppler, il arrive qu'un des faisceaux soit en résonance avec une transition tandis que le second l'est avec une autre. Par exemple, si v_z est positif dans le sens de propagation du faisceau pompe et que ce dernier agit sur la transition $|a\rangle - |b\rangle$, nous avons

$$\begin{cases} \omega_{ab} = \omega_L \left(1 - \frac{v_z}{c}\right) & \text{pour le faisceau pompe,} \\ \omega_{ac} = \omega_L \left(1 + \frac{v_z}{c}\right) & \text{pour le faisceau sonde,} \end{cases} \quad (2.21)$$

Ces deux relations mènent trivialement à la condition

$$\boxed{\omega_L = \frac{\omega_{ab} + \omega_{ac}}{2}} \quad (2.22)$$

déjà mentionnée plus haut et indiquant que la fréquence des lasers dans le référentiel du laboratoire doit être exactement égale à la moyenne des deux fréquences de transition. À cette fréquence sont donc associées deux classes de vitesse v_z données par

$$v_z = \pm \frac{1}{2k_L}(\omega_{ab} - \omega_{ac}), \quad (2.23)$$

qui sont non-nulles à l'inverse du cas du système à deux niveaux exposé à la Section 2.1.4 et qui contribuent toutes deux à l'apparition de la résonance crossover que nous allons décrire.

Selon la configuration des niveaux, les effets sur le spectre de saturation seront différents. Dans le cas de la configuration V, le faisceau pompe porte les atomes à un des niveaux supérieurs, disons le niveau $|b\rangle$ pour reprendre le

même exemple que celui considéré précédemment. Par conséquent, la population du niveau $|a\rangle$ diminue et le faisceau sonde est ainsi moins absorbé. La mesure de l'intensité de ce faisceau croît à la fréquence crossover, ce qui entraîne l'apparition d'un pic à cette fréquence entre les deux Lamb dips aux fréquences ω_{ab} et ω_{ac} dans le spectre d'absorption saturée. Ce pic est alors appelé *pic crossover*.

Si nous considérons la configuration Λ , les deux faisceaux portent les atomes au niveau supérieur commun. À partir de ce niveau, les atomes peuvent se désexciter par émission spontanée et retourner soit vers leur niveau initial soit vers l'autre niveau (voir Section 2.2.3 sur le pompage optique). Dans ce cas, la population du niveau fondamental couplé au faisceau sonde augmente, ce qui implique une plus grande absorption de ce dernier devant provoquer en principe l'apparition d'un pic crossover négatif. Toutefois, il est important de noter que le signe négatif du pic crossover n'est pas toujours garanti. En effet, ce signe est régi par la compétition entre les taux de relaxation par émission spontanée et ceux par processus collisionnel, ces derniers pouvant provoquer la désexcitation de l'atome du niveau $|b\rangle$ vers le niveau $|c\rangle$. Par conséquent, le pic crossover peut être soit positif soit négatif [19] selon l'équilibre qui s'établit entre ces deux processus. La détermination du signe du pic crossover doit alors se faire au cas par cas selon la transition atomique étudiée. Letokhov&Chebotayev mentionnent que si les taux d'émission spontanée des deux niveaux partageant le niveau commun sont égaux, l'intensité relative des pics crossover est égale à la moyenne géométrique des intensités relatives des deux Lamb dips parents [12]. Les travaux théoriques de Saprykin *et al.* mettent en évidence le fait qu'il n'existe pas de lien simple entre l'intensité des vraies transitions hyperfines et celle des crossovers [20], et que des cas où des crossovers apparaissent sans pour autant que les deux transitions parentes soient visibles sont possibles.

Trou brûlé de Bennett pour les résonances crossover avec un niveau commun

Nous pouvons nous rattacher au trou de Bennett pour illustrer l'action des faisceaux sur les populations des différents niveaux dans une résonance crossover. Le cas des crossovers impliquant un niveau commun est représenté à la Figure 2.10. Comme il a été mentionné plus haut, les résonances crossover impliquent toujours deux groupes de vitesse opposés. Chaque groupe voit les deux faisceaux laser agir sur l'une ou l'autre transition et la transition excitée par chaque laser est inversée entre les deux groupes. Dans le cas de la configuration Λ de la Figure 2.10a, le faisceau pompe agit sur la transition $|a\rangle - |b\rangle$ pour le groupe de vitesse positif et le faisceau sonde agit sur la transition $|a\rangle - |c\rangle$. Le faisceau pompe porte les atomes de $|b\rangle$ vers $|a\rangle$, provoquant l'apparition d'un trou et d'un pic dans les distributions de vitesses de ces deux niveaux respectivement. Le faisceau sonde est alors plus absorbé étant donné qu'une partie des atomes en $|a\rangle$ se désexcitent vers l'état $|c\rangle$, dans lequel un pic de population est présent. Le rôle des faisceaux est inversé pour le groupe de vitesse négatif, pour lequel le faisceau sonde subit également une plus grande absorption. Au total, on observe un pic crossover négatif. Pour la configuration V (Figure 2.10b), le faisceau pompe excite les atomes de $|a\rangle$ vers $|b\rangle$

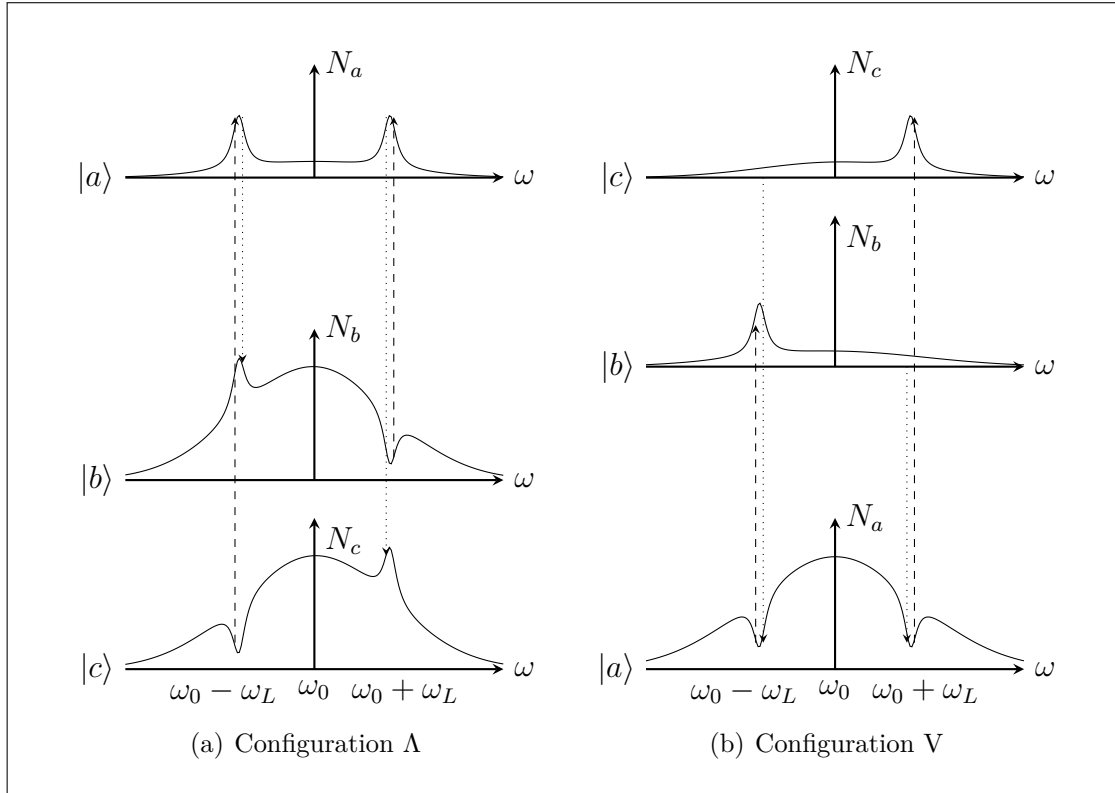


FIGURE 2.10 – Représentation du trou brûlé de Bennett dans le cas (a) d’une résonance crossover en configuration Λ et (b) d’une résonance crossover en configuration V . Dans les diagrammes, le faisceau pompe est représenté par la ligne en trait long et le faisceau sonde par la ligne en pointillé. L’action des faisceaux pompe et sonde est inversée entre les deux groupes de vitesse. Dans le cas de la configuration Λ , on a une absorption nette du faisceau sonde, ce qui mène à une résonance crossover négative ; tandis qu’en configuration V , le faisceau sonde est globalement moins absorbé, auquel cas le crossover est positif.

ou $|c\rangle$ selon le groupe de vitesse. L’apparition de deux trous dans la distribution de $|a\rangle$ s’en suit. Le faisceau sonde, qui agit sur la transition $|a\rangle - |b\rangle$ pour le groupe de vitesse positif et sur la transition $|a\rangle - |c\rangle$ pour l’autre, est par conséquent toujours moins absorbé. Un pic crossover positif est donc observé conformément à l’analyse de la précédente section.

2.2.2 Résonance crossover entre transitions n’ayant pas de niveau commun

Il est possible qu’une résonance crossover apparaisse entre deux transitions ne partageant pas un niveau commun. La description complète d’une telle configuration nécessite par conséquent d’être faite par une théorie de la spectroscopie de saturation pour des atomes à quatre niveaux (une telle théorie peut être trouvée à la Réf. [21]). Nous nous limitons ci-dessous à une brève description de cette

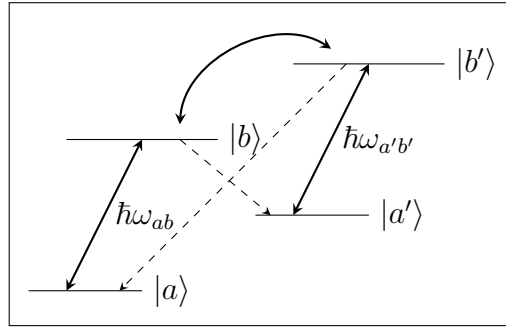


FIGURE 2.11 – Exemple d’une configuration où les niveaux d’énergie ne partagent pas de niveau commun. Deux niveaux peuvent être couplés par l’intermédiaire d’un processus collisionnel représenté par la flèche courbée entre les niveaux $|b\rangle$ et $|b'\rangle$. Si les règles de sélection le permettent, les niveaux $|b'\rangle$ et $|b\rangle$ peuvent être couplés aux niveaux $|a\rangle$ et $|a'\rangle$ respectivement par émission spontanée (représenté par les flèches en trait long).

configuration.

Dans une telle configuration, Levenson&Kano expliquent la forme et l’intensité du pic crossover en faisant intervenir un processus de relaxation par collisions [19]. Les collisions peuvent en effet induire diverses transitions, comme notamment entre les états $|b\rangle$ à $|b'\rangle$. Les atomes dans ce dernier état peuvent alors se désexciter vers l’état $|a'\rangle$. Si le faisceau sonde agit sur la transition $|a'\rangle - |b'\rangle$, l’excès d’atomes au niveau $|a'\rangle$ provoquera une absorption supplémentaire du faisceau sonde et par conséquent l’apparition d’un pic crossover négatif. Levenson&Kano mentionnent que ce dernier cas est le plus souvent rencontré, mais des cas où le pic crossover est positif peuvent exister. Il faut en effet considérer que des atomes portés de $|a\rangle$ vers $|b\rangle$ (resp. de $|a'\rangle$ vers $|b'\rangle$) peuvent se désexciter en tombant dans le niveau $|a\rangle$ (resp. $|a'\rangle$) si les règles de sélection le permettent. Le signe global du crossover est alors de nouveau déterminé par l’état d’équilibre entre ces différentes relaxations. De ce fait, représenter ce type de crossover au moyen du trou brûlé de Bennett est plus difficile et ne peut se faire qu’en particulierisant la situation.

2.2.3 Remarques sur certains processus influençant les résonances crossover

Nous exposons brièvement ci-après différents processus ayant une influence sur les résonances crossover.

Les collisions

Nous savons que les collisions contribuent à l’élargissement des Lamb dips dans les spectres d’absorption saturée (voir Section 2.1.3). Les collisions peuvent en plus, comme nous l’avons mentionné plus haut, induire des transferts de

population d'un état à l'autre. De nombreuses références peuvent être trouvées sur les processus collisionnels en spectroscopie de saturation. Nous pouvons citer par exemple les travaux de Berman *et al.* [22] dans lesquels un modèle de la spectroscopie de saturation à trois niveaux incluant les effets collisionnels est exposé.

La théorie des déplacements des niveaux d'énergie dus aux processus collisionnels peut être trouvée dans la Réf. [23]. Souvent, on fait l'approximation que l'intervalle entre deux niveaux d'énergie est bien supérieur à l'énergie cinétique des atomes, ce qui a pour conséquence que ceux-ci ne peuvent induire de transitions. Néanmoins, les collisions peuvent toujours provoquer un changement de phase de la fonction d'onde atomique, mais de telles collisions, dites *déphasantes*, ne peuvent pas induire de transfert de population [23]. Dans les cas où les collisions peuvent induire des transitions, une première approche consisterait à ajouter au taux de probabilité de transition d'un niveau atomique une constante proportionnelle à la pression [14]. En influençant les populations des différents états atomiques, les collisions ont un impact sur l'intensité des crossovers. Les spectres d'une transition présentant des crossovers enregistrés pour différentes pressions peuvent par conséquent avoir des aspects différents.

Le pompage optique

Souvent, les transitions atomiques ne sont pas des transitions fermées, c'est-à-dire qu'un atome excité dans l'état d'énergie supérieur a une certaine probabilité de se désexciter vers un autre état que son état initial. Ce comportement influence fortement les crossovers mais également les pics de saturation parents, car le pompage optique peut engendrer des dépeuplements de certains états tandis que d'autres se retrouvent davantage peuplés, ce qui a un impact majeur sur l'intensité des pics. Le pompage optique est essentiellement dicté par les probabilités relatives de transition entre les différents niveaux du système. Ces probabilités sont données par les coefficients de Clebsch-Gordan que l'on peut calculer entre ces niveaux. Une étude sur les effets du pompage optique entre les niveaux hyperfins dans les spectres de saturation peut être trouvée à la Réf. [24].

Les rapports de branchement entre les différents niveaux ne suffisent pas à quantifier l'effet du pompage optique. Pour que ce phénomène prenne lieu, il faut que l'atome subisse un certain nombre de cycles excitation-désexcitation, ce qui implique qu'il faut tenir compte du temps de parcours de l'atome au travers du faisceau laser. En effet, durant sa traversée du faisceau, un atome va effectuer un grand nombre de cycles jusqu'à ce que les populations respectives des différents niveaux atteignent un état d'équilibre dynamique qui va définir l'intensité des Lamp dips. En pratique, cet état d'équilibre est toujours atteint. Si nous considérons qu'un faisceau laser traversant une cellule gazeuse possède un diamètre de l'ordre de 1 mm, que la vitesse des atomes dans la cellule est typiquement de l'ordre de 100 m/s et si on suppose que ces derniers traversent le faisceau perpendiculairement, alors il leur faut environ 10 μ s pour effectuer ce

trajet. Si au cours de leur traversée, les atomes sont portés au niveau supérieur de la transition qui possède typiquement une durée de vie radiative de 10 ns, ces derniers peuvent effectuer environ 1000 cycles excitation-déexcitation durant leur transit, ce qui est suffisant pour que l'état d'équilibre des populations puisse s'installer.

Enfin, ce temps de parcours limité va également être responsable d'un effet d'élargissement supplémentaire des raies d'absorption souvent désigné par *élargissement de transit* [12]. En effet, lorsque un atome traverse un faisceau, on peut considérer que ce dernier agit comme un instrument de mesure sur les niveaux d'énergie de l'atome durant un temps Δt correspondant au temps de traversée de l'atome. Or, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, nous avons une indétermination sur l'énergie de ces niveaux proportionnelle à $\hbar/2\Delta t$. La fréquence d'une raie d'absorption est donc toujours entachée d'une indétermination proportionnelle à $\Delta\nu_{tr} = \Delta E/\hbar = 1/\Delta t$. Si on considère que le faisceau possède un certain diamètre a et que la vitesse moyenne des atomes est notée \bar{v} , l'élargissement de transit peut se réécrire [12]

$$\Delta\nu_{tr} = \frac{\bar{v}}{2\pi a} \quad (2.24)$$

L'élargissement de transit sera donc minimisé si le diamètre du faisceau est large comparativement à la vitesse moyenne des atomes. Pour une vitesse moyenne de 100 m/s et un diamètre 1 mm, cet élargissement est seulement de l'ordre de 16 kHz. On note également que si le diamètre du faisceau est large, cela permet à un plus grand nombre d'atomes d'atteindre l'état d'équilibre dynamique dont nous parlions précédemment. Enfin, l'élargissement de transit sera négligeable lorsque le libre parcours moyen des atomes est inférieur au diamètre du faisceau, ce qui est le cas dans les cellules gazeuses à haute pression. Dans ces dernières par contre, l'élargissement collisionnel est renforcé (voir la relation (2.10)).

Influence des niveaux Zeeman

Dans le cas où on étudie l'influence d'un champ magnétique appliqué aux atomes sur le spectre d'absorption saturée, il est indispensable de tenir compte de la levée de dégénérescence des $2F+1$ sous-niveaux magnétiques par effet Zeeman.

Les transitions atomiques au sein de ces sous-niveaux seront dépendantes de la polarisation des faisceaux pompe et sonde qui doit donc être prise en compte. L'ensemble des niveaux Zeeman sera le siège de l'apparition d'effets de pompage optique « Zeeman » supplémentaires, qui peuvent grandement influencer l'allure du spectre d'absorption. Ce phénomène a été particulièrement bien observé par Schmidt *et al.* [25] pour la raie d'absorption D_2 du césium, où on peut observer des inversions de signes des pics crossover en fonction de la polarisation des faisceaux et où certains crossovers ont une plus grande intensité que les pics de résonance parents.

Autres effets

D'autres phénomènes subtils peuvent influencer les résonances crossover ou s'apparenter à ceux-ci et rendre par conséquent les spectres d'autant plus complexes à interpréter. Nous pouvons même dire a priori que tout phénomène de spectroscopie non-linéaire prenant place dans une transition et qui peut modifier la distribution des populations entre les niveaux peut avoir un impact sur les intensités des pics crossover. Nous pouvons par exemple citer l'*effet Autler-Townes* (parfois appelé effet Stark dynamique), qui est un effet qui s'explique dans le formalisme de *l'atome habillé* [23]. Dans ce cadre, les niveaux atomiques subissent un déplacement supplémentaire appelé *déplacement lumineux* dû à leur interaction avec la radiation laser. L'effet Autler-Townes est un phénomène de double résonance entre deux niveaux partageant un niveau commun et qui a pour conséquence de dédoubler les raies d'absorption lorsque les deux radiations laser sont assez intenses. Cet effet s'apparente donc à une résonance crossover bien que l'origine physique de ces phénomènes soit différente. Une revue détaillée de ce phénomène peut être trouvée dans les Réfs. [23, 26]. Un autre effet subtil que nous pouvons citer est l'*effet d'alignement atomique* étudié par Rinneberg *et al.* [27]. L'alignement atomique se rapporte à une occupation particulière des niveaux magnétiques. On dit que deux niveaux magnétiques associés au même nombre quantique sont alignés s'ils possèdent la même densité de population [15]. Cette situation peut être atteinte pour certaines configurations particulières de polarisation des faisceaux et est donc liée au pompage Zeeman.

Supprimer les résonances crossover

Les résonances crossover peuvent être évitées en utilisant d'autres dispositifs expérimentaux que celui où les faisceaux sonde et pompe se propagent en sens opposé. En utilisant un faisceau d'atomes perpendiculaire à la direction du faisceau pompe [5, 28], les atomes ne subissent pas d'effet Doppler de premier ordre dans cette dernière direction, ce qui ne rend pas nécessaire l'utilisation d'un faisceau pompe pour générer des raies exemptes d'élargissement Doppler. Cependant, la mise en place d'un dispositif permettant de générer ce faisceau d'atomes est souvent beaucoup plus lourde à mettre en œuvre. Il est alors possible de limiter les crossovers (voire de les supprimer complètement) par l'utilisation de fine cellule gazeuse dont la longueur est de l'ordre de quelques dizaines de μm et dont le diamètre peut être de quelques μm [29] voire même de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du faisceau sonde [30]. Dans ces cellules, les atomes sont alors confinés et forcés à se déplacer dans la direction longitudinale perpendiculaire au faisceau. Enfin, une façon simple de limiter les résonances crossover peut également être mise en œuvre dans la mesure où les faisceaux sonde et pompe se propagent dans le même sens [31, 32]. Cependant, ce type de dispositif ne permet pas d'éliminer tous les crossovers et n'a pu être testée que dans le cas où les transitions sont en configuration V.

Chapitre 3

Modélisation des spectres de saturation incluant des résonances crossover

COMME nous l'avons signalé dans le Chapitre 2, une théorie générale de la spectroscopie de saturation incluant les effets générant des résonances crossover est assez complexe à établir étant donné le grand nombre de phénomènes, parfois difficilement quantifiables, pouvant intervenir. Certaines approches pour modéliser les spectres d'absorption saturée ont cependant déjà été établies, bien que souvent, celles-ci ne font pas mention de ce type de résonances ou ne sont pas appliquées à des cas concrets de spectres de saturation complexe présentant des crossovers. Nous pouvons citer le modèle de Maguire *et al.* [33], dont l'approche montre certains accords avec le spectre de saturation du ^{85}Rb à 780 nm pour des faisceaux laser de basse intensité, mais où peu d'attention est accordée aux crossovers. Les travaux de Himsforth&Freearde [34] présentent d'excellents accords avec le spectre du ^{85}Rb et ^{87}Rb de la même transition. Cependant, peu de considération est également portée aux crossovers. Pappas *et al.* [35] semblent obtenir des résultats concluants dans le cas de la transition à 553 nm du barium en mettant l'accent sur le problème du pompage optique. Enfin, nous pouvons citer les travaux théoriques de Holt [36], Mandal&Ghosh [37] ainsi que ceux de Moon&Noh [38, 39] qui présentent également de bons accords avec le spectre de la transition D_2 du ^{85}Rb et ^{87}Rb et donnent des solutions analytiques pour les spectres de saturation, bien que ces résultats ne semblent pas applicables dans les cas où la séparation entre les niveaux hyperfins est faible.

Dans ce chapitre, nous présentons deux méthodes pour modéliser les spectres d'absorption saturée contenant des résonances crossover. La première méthode (Section 3.1) est celle établie en 1979 par Bordé&Bordé [1] et qui fournit directement des formules pour calculer les intensités des pics d'absorption saturée. Néanmoins, cette approche ne permet pas de prédire le signe des crossovers. La deuxième méthode (Section 3.2) consiste à établir des équations de Bloch optiques adaptées au cas des atomes possédant un nombre arbitraire de niveaux. Nous avons établi

ces équations en collaboration avec Lenaers&Bastin [40].

3.1 Première approche : formules de « Bordé&Bordé »

Dans leur article, Bordé&Bordé [1] proposent un « catalogue » de formules utilisables directement par les expérimentateurs pour les intensités des raies dans un spectre de saturation relatif à une structure hyperfine. Bordé&Bordé obtiennent ces formules à partir d'une approche diagrammatique des perturbations influençant l'absorption du faisceau sonde jusqu'à l'ordre trois dans l'approximation du champ faible. Cette dernière implique que l'amplitude du rayonnement laser est suffisamment faible pour que la population du niveau inférieur reste grande comparée à celle du niveau supérieur [11]. Dans cette section, nous exposons les résultats de Bordé&Bordé.

3.1.1 Cadre des travaux de Bordé&Bordé

Les formules de Bordé&Bordé ont trait à des systèmes à deux ou trois niveaux hyperfins avec ou sans levée de dégénérescence des sous-niveaux magnétiques. Ceci permet de tenir compte des effets dus à la polarisation des faisceaux laser comme le pompage optique Zeeman. Dans notre cas, ces effets ne sont pas pris en considération et nous considérons toujours les niveaux hyperfins comme étant dégénérés. D'autre part, les effets de recul (voir Section 2.1.6) sont également pris en compte dans leur approche, mais étant donné que dans la majorité des cas, les doublets de recul ne sont pas résolus et que notre but n'est pas de rendre compte de ces doublets, nous négligeons ici cet aspect.

Bordé&Bordé écrivent la composante électrique du champ laser sous une forme complexe dans une base circulaire formée par les vecteurs

$$\left\{ \mathbf{u}_{\pm 1} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{u}_x \pm i\mathbf{u}_y), \mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_z \right\}. \quad (3.1)$$

Dans cette base, un champ polarisé circulairement s'écrit de manière générale

$$\mathbf{E} = \sum_q E_q \mathbf{u}_q \quad (3.2)$$

et l'expression de l'hamiltonien d'interaction correspondant à la composante q du champ est donnée par

$$E_q = E_q^0(\mathbf{r})e^{i(\omega_q t - \mathbf{k}_q \cdot \mathbf{r} + \phi_q)} \quad (3.3)$$

où $q = \pm 1, 0$ et désigne la polarisation. q peut prendre les valeurs ± 1 ou 0 en fonction de la polarisation. Celui-ci aura la valeur $+1$ dans le cas d'une polarisation circulaire droite (notée σ^+), -1 pour une polarisation circulaire gauche (σ^-) et 0 pour une polarisation linéaire (π). $E_q^0(\mathbf{r})$ est l'amplitude dépendante du vecteur

position \mathbf{r} (et par conséquent de la géométrie de faisceau) et où ω_q , \mathbf{k}_q , ϕ_q sont respectivement la fréquence, le vecteur d'onde et la phase de champ. Dans cette représentation complexe, Bordé&Bordé démontrent que l'hamiltonien d'interaction associée à la composante (3.3) du champ s'écrit

$$H_{int,q} = -\frac{1}{2}[\mu_q E_q^* + (-1)^q \mu_{-q} E_q]. \quad (3.4)$$

Le facteur μ_q désigne la composante q de l'opérateur moment dipolaire électrique dans la base (3.1). En spectroscopie de saturation avec deux lasers contre-propageants, l'hamiltonien d'interaction s'écrit dans ce cadre

$$H_{int} = \sum_{\epsilon''} \sum_j H_{int,q_j^{\epsilon''}} \quad (3.5)$$

où la somme sur ϵ'' désigne la somme sur chaque laser ($\epsilon'' = +$ pour le laser pompe et $\epsilon'' = -$ pour le laser sonde). On effectue également une somme sur j se rapportant au fait que chaque laser est décrit comme la somme de deux ondes polarisées circulairement.

Le but principal de Bordé&Bordé est de déterminer les variations d'absorption moyenne du faisceau sonde au travers de la cellule gazeuse. Le calcul des corrections à l'ordre trois de la matrice densité par la théorie des perturbations permet de calculer la susceptibilité par atome à l'ordre trois [41]. À partir de cette dernière, on peut déterminer la densité de polarisation $\mathbf{P}^{(3)}$ à l'ordre trois également. La puissance absorbée moyenne \bar{W} est alors donnée par la partie réelle de l'intégrale sur le volume de la cellule gazeuse de la projection de $\mathbf{P}^{(3)}$ sur le champ électrique

$$\bar{W} = \frac{\omega}{2} \Re \left[i \int \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{P}^{(3)} d^3 r \right]. \quad (3.6)$$

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le calcul de ces perturbations se fait en utilisant une approche diagrammatique que nous ne détaillons pas ici.

3.1.2 Formules de Bordé&Bordé

À l'issue de leurs développements, Bordé&Bordé démontrent que le signal correspondant à une absorption saturée pour une transition hyperfine est proportionnel à

$$S = \mathcal{I}_{BB} \mathcal{F}(\omega) e^{-(\Delta\nu/2\Delta\nu_D)^2}. \quad (3.7)$$

Le facteur $\mathcal{F}(\omega)$ donne la forme du pic de saturation. Ce facteur sera toujours considéré comme une lorentzienne pour les cas qui nous concernent. Le facteur exponentiel est un facteur de Boltzmann qui doit être inclus uniquement dans le cas d'une résonance crossover et qui traduit l'influence de la différence de population entre les deux niveaux partageant un niveau commun, en faisant intervenir l'intervalle de fréquence $\Delta\nu$ entre les deux niveaux et où ν_D est la demi-largeur de l'élargissement Doppler lorsque son maximum est diminué d'un facteur $1/e$.

Facteur d'intensité \mathcal{I}_{BB} et répertoire des transitions

Le facteur d'intensité \mathcal{I}_{BB} s'écrit de manière générale

$$\mathcal{I}_{BB} = \sum_j \frac{1}{16\hbar^4} G_i(F) \mu_s^2 \mu_P^2 \left(E_{q^+}^0 E_{q_j^-}^0 \right)^2. \quad (3.8)$$

Le facteur μ_P^2 est l'élément de matrice réduit de l'opérateur dipolaire électrique associé au laser pompe agissant sur une transition donnée et μ_s^2 est l'élément de matrice réduit qui correspondent au faisceau sonde. Ces éléments de matrice sont donnés par

$$\mu_{P,s} = \langle bF'J' | |\mu| | aFJ \rangle = (-1)^{F+J'+I'+1} \sqrt{(2F'+1)(2F+1)} \begin{Bmatrix} J' & 1 & J \\ F & I & F' \end{Bmatrix} \quad (3.9)$$

où $|bF'J'\rangle$ et $|aFJ\rangle$ sont respectivement les états supérieur et inférieur de la transition. Concernant le facteur $G_i(F)$, celui-ci dépend du type de transition considéré à travers le nombre quantique F ainsi que de la polarisation des faisceaux. Bordé&Bordé fournissent un catalogue des différentes expressions permettant de calculer ce facteur. Comme les expériences qui nous concernent font appel uniquement à des faisceaux linéairement polarisés perpendiculaires entre eux, seules les formules correspondant à ce cas sont reprises au Tableau 3.1.

Le troisième facteur fait intervenir l'amplitude du faisceau pompe $(E_{q^+}^0)^2$ et celle du faisceau sonde

$$\left[(E_{q_1^-}^0)^2 + (E_{q_2^-}^0)^2 \right]$$

qui est ici écrite comme la somme de deux composantes q_1^- et q_2^- polarisées circulairement dans la base circulaire utilisée. Ce facteur étant le même quelle que soit la transition, celui-ci se simplifie lorsque l'on s'intéresse aux intensités relatives des pics.

En résumé, seul le facteur $G_i(F) \mu_s^2 \mu_P^2$ détermine l'intensité relative des composantes hyperfines d'un spectre de saturation. Nous pouvons néanmoins remarquer que les formules de Bordé&Bordé présentent deux problèmes majeurs :

1. Les $G_i(F)$ sont *positifs pour toute valeur de F_1 et F_2* (voir Tableau 3.1). Ceci pose problème pour la modélisation de l'intensité des pics crossovers négatifs. Pour en tenir compte, le signe des $G_i(F)$ devra être ajouté phénoménologiquement pour rendre compte des observations en accord avec la discussion de la Section 2.2.
2. Bordé&Bordé ne font nullement mention du cas des résonances crossover où les deux transitions ne partagent pas de niveau commun. Un grand nombre de pics crossovers possibles sont alors négligés, malgré qu'ils peuvent s'avérer importants pour effectuer des simulations pour un ensemble complexe de niveaux énergétiques.

Niveaux hyperfins	Schéma de transition	$G_i(F)$
① $F \rightarrow (F, F)$		$\frac{2F(F+1)+1}{30F(F+1)(2F+1)}$
② $F \rightarrow (F_2, F_2)$		$\frac{(F+\Delta F)(6F-\Delta F)}{30F(2F-1)(2F+1)}$
③ $F_1 \rightarrow (F_1, F_2)$		$\frac{4F-\Delta F}{30F(2F-\Delta F)}$
④ $F \rightarrow (F+1, F-1)$		$\frac{12F(F+1)-9}{30(2F-1)(2F+1)(2F+3)}$

TABLE 3.1 – Formules de Bordé&Bordé [1] pour les différents schémas de transition dans le cas de faisceaux linéairement polarisés et perpendiculaires entre eux. Les notations utilisées sont les mêmes que celles de Bordé&Bordé. On a que $F = \sup\{F_1, F_2\}$ et $\Delta F = F_2 - F_1$. Le premier et le second cas représentent les résonances non-crossover.

3.2 Seconde approche : Les équations de Bloch optiques pour un atome à plusieurs niveaux

Dans cette section, nous commençons par des rappels sur les équations de Bloch optiques avant que ces équations ne soient généralisées aux cas des atomes multi-niveaux et que l'intensité relative des pics d'absorption saturée soit extraite de ces équations.

3.2.1 Les équations de Bloch optiques pour un atome à deux niveaux

Les équations de Bloch optiques (EBO) permettent de déterminer l'évolution temporelle de l'état interne d'un atome soumis à un champ électromagnétique extérieur, tenant compte du processus d'émission spontanée (voir par exemple les Réfs. [10] et [23] dans le cas où l'atome est modélisé comme un système à deux niveaux). Nous rappelons ci-dessous brièvement les grandes lignes qui permettent d'établir ces équations.

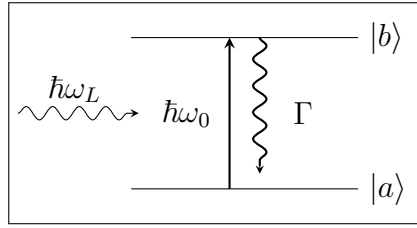


FIGURE 3.1 – Diagramme d'énergie d'un système à deux niveaux tenant compte du taux d'émission spontanée Γ .

Prenons un atome à deux niveaux dans un champ électromagnétique monochromatique généré par un faisceau laser. L'origine du système de référence est centrée sur l'atome et le champ laser est traité classiquement. Le système total, composé de l'atome et du champ électromagnétique, est alors décrit par l'hamiltonien

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{at} + \hat{H}_F + \hat{H}_{int}(t), \quad (3.10)$$

où \hat{H}_{at} et \hat{H}_F sont respectivement l'hamiltonien de l'atome et du champ et où \hat{H}_{int} est l'hamiltonien d'interaction entre les deux qui, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, où on suppose que la taille de l'atome est bien inférieure à la longueur d'onde du rayonnement laser¹, est donné par

$$\hat{H}_{int}(t) = -\hat{\mathbf{d}} \cdot (\hat{\mathbf{E}}_{ext}(t) + \hat{\mathbf{E}}_{\perp}). \quad (3.11)$$

$\hat{\mathbf{E}}_{\perp}$ est l'opérateur de champ électrique transverse agissant comme un réservoir et représentant le champ ambiant en absence de charges extérieures, $\hat{\mathbf{E}}_{ext}(t)$ est l'opérateur associé au champ laser décrit par la relation

$$\mathbf{E}_{ext}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_L t), \quad (3.12)$$

où ω_L est la pulsation du laser, \mathbf{E}_0 est l'amplitude du champ et t est le temps. L'opérateur $\hat{\mathbf{d}}$ est l'opérateur dipolaire électrique

$$\hat{\mathbf{d}} = -e \sum_i \hat{\mathbf{r}}_i, \quad (3.13)$$

¹Dans cette approximation, les variations spatiales du rayonnement sont négligées sur l'ensemble des particules du système, qui perçoivent par conséquent le même champ [23].

avec $\hat{\mathbf{r}}_i$ l'opérateur position de l'électron i et e la charge électrique de l'électron.

L'état du système quantique « atome+champ » à un instant t est donné par l'opérateur densité $\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$ de ce système avec $\psi(t)$ la fonction d'onde du système. L'évolution temporelle de l'opérateur densité est donnée par l'équation de Liouville-Von Neumann

$$\dot{\hat{\rho}} = \frac{-i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}]. \quad (3.14)$$

Dans notre cas, nous ne nous intéressons pas à l'état du système global, mais à l'état de l'atome soumis au rayonnement. Nous pouvons alors nous limiter à l'étude de l'opérateur densité réduit $\hat{\rho}_{at}$ associé au système « atome » uniquement. Pour cela, nous devons alors tenir compte dans $\hat{H}(t)$ uniquement des opérateurs s'appliquant dans le sous-espace des états de l'atome. Dans le cas d'un atome à deux niveaux, $\hat{\rho}_{at}$ peut être représenté par une matrice 2×2 dans la base formée par l'ensemble des états de l'atome $\{|a\rangle, |b\rangle\}$:

$$\begin{array}{c} |a\rangle \\ |b\rangle \end{array} \begin{array}{cc} |a\rangle & |b\rangle \\ \left(\begin{array}{cc} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{array} \right) \end{array} \quad (3.15)$$

Les éléments diagonaux de cette matrice sont ce que l'on appelle les *populations* atomiques dans les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Les éléments non-diagonaux sont quant à eux appelés *cohérences*. Dans la suite, l'opérateur densité réduit $\hat{\rho}_{at}$ sera par abus de langage désigné comme étant l'opérateur densité et sera noté $\hat{\rho}$.

Les EBO peuvent être établies en écrivant les équations d'évolution de chaque élément de matrice de l'opérateur densité. Cela peut être fait en considérant certaines approximations. La première approximation consiste à considérer que le couplage entre les atomes et le champ du faisceau laser $\hat{\mathbf{E}}_{ext}(t)$ est indépendant du couplage entre l'atome et le champ transverse $\hat{\mathbf{E}}_{\perp}$ (approximation des vitesses de variation indépendantes [23]). Ceci implique que l'équation (3.14) peut s'écrire

$$\dot{\hat{\rho}} = \frac{-i}{\hbar} [\hat{H}_{at} + \hat{H}_{int}(t), \hat{\rho}] + \mathcal{L}_{relax}[\hat{\rho}], \quad (3.16)$$

où la contribution du réservoir est maintenant représentée par le second terme $\mathcal{L}_{relax}[\hat{\rho}]$ et où l'hamiltonien \hat{H}_F n'apparaît pas, vu que nous travaillons dans le sous-espace des états de l'atome. Les phénomènes de relaxation tels que l'émission spontanée sont de cette manière ajoutés phénoménologiquement dans l'équation d'évolution de la matrice densité. De là, si on écrit cette équation pour les différents éléments de matrice en tenant compte de la relation de fermeture

$$|a\rangle \langle a| + |b\rangle \langle b| = \hat{1}, \quad (3.17)$$

les équations de Bloch optiques s'écrivent de façon suivante [23] :

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{bb} = i\Omega_1 \cos(\omega_L t)(\rho_{ba} - \rho_{ab}) - \Gamma\rho_{bb} & (3.18a) \\ \dot{\rho}_{aa} = -i\Omega_1 \cos(\omega_L t)(\rho_{ba} - \rho_{ab}) + \Gamma\rho_{bb} & (3.18b) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{ab} = i\omega_0 - i\Omega_1 \cos(\omega_L t)(\rho_{bb} - \rho_{aa}) - \frac{\Gamma}{2}\rho_{ab} & (3.18c) \\ \dot{\rho}_{ba} = -i\omega_0 + i\Omega_1 \cos(\omega_L t)(\rho_{bb} - \rho_{aa}) - \frac{\Gamma}{2}\rho_{ab} & (3.18d) \end{cases}$$

Dans ces équations,

- $\Omega_1 = -\mathbf{d}_{ab} \cdot \mathbf{E}_0/\hbar$ est la fréquence de Rabi, qui est une mesure du couplage entre les deux niveaux.
- Γ est le taux de probabilité de transition entre les niveaux $|a\rangle - |b\rangle$.
- $\omega_0 = (E_b - E_a)/\hbar$ est la fréquence de la transition.

Les termes en Γ représentent la contribution de $\mathcal{L}_{relax}[\hat{\rho}]$. Le niveau $|a\rangle$ voit sa population augmenter suite à la désexcitation du niveau supérieur. Les termes en $\Omega_1 \cos(\omega_L t)$ représentent l'action du laser et ceux en ω_0 traduisent la différence d'énergie entre les deux niveaux. L'approximation des vitesses de variation indépendantes est valable lorsque $|\delta_L| \ll \omega_0$, ce qui assure le fait que le laser est quasi-résonant avec la transition, ainsi que lorsque $\Omega_1 \ll \omega_0$, ce qui représente la condition de découplage des contributions du champ laser et du champ ambiant.

Il est possible d'établir une forme indépendante du temps des EBO en utilisant l'approximation de l'onde tournante² et en supprimant les termes non-résonants qui apparaissent dans l'hamiltonien par couplage de l'atome avec le champ électromagnétique. On peut alors écrire les équations (3.18) sous la forme

$$\begin{cases} \dot{\tilde{\rho}}_{bb} = \frac{i}{2}\Omega_1(\tilde{\rho}_{ba} - \tilde{\rho}_{ab}) - \Gamma\tilde{\rho}_{bb} & (3.19a) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{aa} = -\frac{i}{2}\Omega_1(\tilde{\rho}_{ba} - \tilde{\rho}_{ab}) + \Gamma\tilde{\rho}_{bb} & (3.19b) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ab} = -(i\delta_L + \frac{\Gamma}{2})\tilde{\rho}_{ab} - \frac{i}{2}\Omega_1(\tilde{\rho}_{bb} - \tilde{\rho}_{aa}) & (3.19c) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ba} = (i\delta_L - \frac{\Gamma}{2})\tilde{\rho}_{ab} + \frac{i}{2}\Omega_1(\tilde{\rho}_{bb} - \tilde{\rho}_{aa}) & (3.19d) \end{cases}$$

avec

$$\tilde{\rho}_{bb} = \rho_{bb}, \quad \tilde{\rho}_{aa} = \rho_{aa}, \quad \tilde{\rho}_{ab} = \rho_{ab}e^{-i\omega_L t}, \quad \tilde{\rho}_{ba} = \rho_{ba}e^{i\omega_L t}.$$

²En résumé, l'approximation de l'onde tournante consiste à se placer dans le référentiel centré sur l'atome et tournant à la fréquence ω_L . Ceci permet de ne conserver dans les équations que les termes faisant intervenir la composante du champ fixe dans ce référentiel, et par conséquent de supprimer toute dépendance temporelle [23].

Les équations (3.19) forment un système d'équations différentielles couplant les cohérences et les populations. Les solutions de ces équations montrent un comportement stationnaire et leur résolution permet de déterminer les populations de chaque état à tout instant en tenant compte des effets dus au couplage avec les cohérences.

3.2.2 Adaptation dans le cas d'un atome multiniveaux

Pour pouvoir être utilisées dans l'étude des spectres d'absorption saturée des raies à 372 et 372.8 nm du fer et du ruthénium respectivement, les équations (3.19) doivent être adaptées dans le cas d'un atome modélisé comme un système présentant un nombre arbitraire de niveaux. Nous nous mettons directement dans le cas d'un atome présentant une structure hyperfine afin de se rallier aux cas des isotopes étudiés [40].

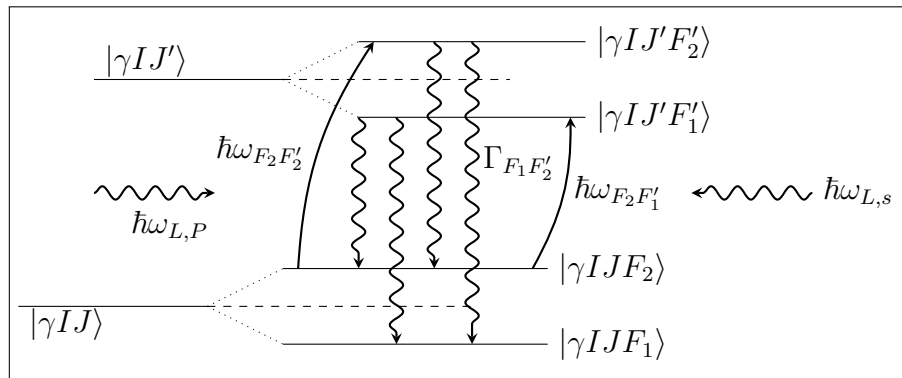


FIGURE 3.2 – Schéma illustrant un système de niveaux hyperfins arbitraire excité par deux radiations laser sonde et pompe respectivement désignées par les indices s et P . Chaque niveau supérieur est associé à un taux de probabilité de transition $\Gamma_{F'F}$. Nous supposons ici que chaque niveau supérieur peut se désexciter, en accord avec les règles de sélection, vers chaque niveau inférieur et que le faisceau pompe porte les atomes du niveau $|F_2\rangle$ au niveau $|F'_2\rangle$ tandis que le faisceau sonde agit sur la transition $|F_2\rangle - |F'_1\rangle$

Soit un système de niveaux hyperfins $|\gamma I J F\rangle$ et $|\gamma I J' F'\rangle$ formant les niveaux inférieurs et supérieurs de la transition. Chaque niveau hyperfin est $2F + 1$ fois dégénéré (les sous-niveaux Zeeman). Initialement, les états hyperfins inférieurs sont considérés comme équi-peuplés conformément à leur degré de dégénérescence. Cette hypothèse semble appropriée si on note que l'intervalle énergétique entre les niveaux supérieurs et inférieurs est bien plus grand que l'intervalle entre les niveaux hyperfins eux-mêmes et que l'agitation thermique est bien insuffisante pour porter des atomes significativement dans les niveaux supérieurs.

Dans la base des états hyperfins, représentés par les nombres quantiques F_i ,

nous écrivons la matrice densité du système

$$\begin{array}{c}
 F_1 \\
 \vdots \\
 F_{2J+1} \\
 F'_1 \\
 \vdots \\
 F'_{2J+1}
 \end{array}
 \left(
 \begin{array}{ccc|ccc}
 F_1 & \cdots & F_{2J+1} & F'_1 & \cdots & F'_{2J+1} \\
 \rho_{F_1 F_1} & \cdots & \rho_{F_{2J+1} F_1} & \rho_{F'_1 F_1} & \cdots & \rho_{F'_{2J+1} F_1} \\
 \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 \rho_{F_1 F_{2J+1}} & \cdots & \rho_{F_{2J+1} F_{2J+1}} & \rho_{F'_1 F_{2J+1}} & \cdots & \rho_{F'_{2J+1} F_{2J+1}} \\
 \rho_{F_1 F'_1} & \cdots & \rho_{F_{2J+1} F'_1} & \rho_{F'_1 F'_1} & \cdots & \rho_{F'_{2J+1} F'_1} \\
 \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 \rho_{F_1 F'_{2J+1}} & \cdots & \rho_{F_{2J+1} F'_{2J+1}} & \rho_{F'_1 F'_{2J+1}} & \cdots & \rho_{F'_{2J+1} F'_{2J+1}}
 \end{array}
 \right) \quad (3.20)$$

Étant donné que cette matrice est hermitienne, nous avons toujours $\rho_{ij} = \rho_{ji}^*$. De manière analogue à un cercle trigonométrique, le bloc supérieur droit est désigné premier bloc de la matrice densité, le bloc supérieur gauche second, le bloc inférieur gauche troisième et finalement le bloc inférieur droit quatrième bloc de la matrice densité.

Premier terme de l'équation de Liouville-Von Neumann

Nous devons trouver l'expression de l'hamiltonien du système dans le cas d'un atome à plusieurs niveaux en partant de l'expression de l'hamiltonien (3.10). Dans le cas de l'atome à deux niveaux, nous tenons compte de l'existence des états du champ ambiant considéré comme un réservoir et responsable du phénomène d'émission spontanée, mais l'approximation des vitesses de variation indépendantes nous permettait de ne pas tenir compte du réservoir dans l'hamiltonien et d'ajouter, par après, les variations de populations dues à l'émission spontanée. Nous procédons de la même manière ici et considérons que l'hamiltonien total s'appliquant dans le sous-espace des états de l'atome s'écrit

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{at} + \hat{H}_{int}(t), \quad (3.21)$$

où nous pouvons écrire par le théorème de décomposition spectrale

$$\hat{H}_{at} = \sum_{F_i} E_{F_i} |F_i\rangle \langle F_i| + \sum_{F'_i} E_{F'_i} |F'_i\rangle \langle F'_i|.$$

avec E_{F_i} les énergies des niveaux inférieurs $|F_i\rangle$ et $E_{F'_i}$ les énergies des niveaux supérieurs $|F'_i\rangle$. Dans la situation où l'atome interagit avec deux faisceaux laser, ce qui est le cas en spectroscopie de saturation, l'hamiltonien d'interaction \hat{H}_{int} doit s'écrire comme la somme d'un terme lié au faisceau pompe (désigné par l'indice P) et d'un terme lié au faisceau sonde (désigné par l'indice s) :

$$\hat{H}_{int} = \hat{H}_{int}^P + \hat{H}_{int}^s. \quad (3.22)$$

Si on calcule les éléments de matrice de cet hamiltonien en tenant compte de la

forme de l'hamiltonien d'interaction (3.11) sans le terme de champ ambiant, on a

$$\begin{aligned}
 \langle F' | H_{int} | F \rangle &= \langle F' | \hat{H}_{int}^s | F \rangle + \langle F' | \hat{H}_{int}^P | F \rangle \\
 &= \langle F' | -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}_s(t) | F \rangle + \langle F' | -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}_P(t) | F \rangle \\
 &= \langle F' | -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}_{0,s} | F \rangle \cos(\omega_s t) + \langle F' | -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}_{0,P} | F \rangle \cos(\omega_P t) \\
 &= \hbar \Omega_s \cos(\omega_s t) + \hbar \Omega_P \cos(\omega_P t),
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

où, avec $u = s, P$,

$$\Omega_u = -\frac{\langle F' | \hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}_{0,u} | F \rangle}{\hbar}. \tag{3.24}$$

Par le théorème de décomposition spectrale, les deux contributions de (3.23) peuvent se réexprimer sous la forme (en passant à la forme complexe du cosinus)

$$\hat{H}_{int}^u(t) = \frac{\hbar \Omega_u}{2} \left(|F'^u\rangle \langle F^u| e^{-i\omega_u t} + |F^u\rangle \langle F'^u| e^{i\omega_u t} \right). \tag{3.25}$$

L'état noté F^u représente l'état hyperfin inférieur couplé par le faisceau u à l'état hyperfin supérieur F'^u . On peut montrer [40] que (3.24) peut être écrit sous la forme

$$\Omega_{u,F'F} = (-1)^{F'+J+I} \Gamma \sqrt{\frac{s_{u,F'F}}{2}}. \tag{3.26}$$

La grandeur $s_{F'F}$ est le paramètre de saturation de la transition hyperfine $|F\rangle \rightarrow |F'\rangle$ donné par

$$s_{u,F'F} = \frac{I_u \lambda_0^3}{2\pi^2 c \hbar \Gamma} (2F' + 1)(2J' + 1) \left\{ \begin{matrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{matrix} \right\}^2, \tag{3.27}$$

où I_u est l'intensité du laser u et où le dernier facteur est un coefficient 6- j de Wigner défini par l'expression [42]

$$\begin{aligned}
 \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} &= (-1)^{j_1+j_2+l_1+l_2} \Delta(j_1 j_2 j_3) \Delta(l_1 l_2 j_3) \Delta(l_1 j_2 l_3) \Delta(j_1 l_2 l_3) \\
 &\times \sum_k \frac{(-1)^k (j_1 + j_2 + l_1 + l_2 + 1 - k)!}{k! (j_1 + j_2 - j_3 - k)! (l_1 + l_2 - j_3 - k)! (j_1 + l_2 - l_3 - k)!} \\
 &\times \frac{1}{(l_1 + j_2 - l_3 - k)! (-j_1 - l_1 + j_3 + l_3 + k)! (-j_2 - l_2 + j_3 + l_3 + k)!}
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

avec

$$\Delta(abc) = \sqrt{\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(b+c-a)!}{(a+b+c+1)!}}, \tag{3.29}$$

où la somme sur k se fait sur tous les entiers pour lesquels les arguments des factorielles intervenant au dénominateur ne sont pas négatifs. Notons qu'en utilisant cette dernière forme de $\hat{H}_{int}^u(t)$, cela revient à tenir compte uniquement des états $|F^u\rangle$ et $|F'^u\rangle$ couplés par les deux faisceaux laser étant donné que nous nous intéressons uniquement à calculer leurs effets sur les transitions sur lesquelles

ils agissent lorsque leur fréquence correspond à la fréquence de chaque transition, qui peuvent être différentes (cas des résonances crossover) ou identiques, auquel cas les deux lasers agissent sur la même transition.

Les éléments de matrice du commutateur $[\hat{H}_0, \hat{\rho}]$ peuvent être calculés pour les cohérences de la matrice densité (pour les populations, ces éléments de matrice sont nuls). À l'aide de la relation de fermeture

$$\sum_k |F_k\rangle \langle F_k| = \hat{1}, \quad (3.30)$$

nous obtenons

$$\begin{aligned} [\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{F_i F_j} &= \langle F_i | [\hat{H}_0 \hat{\rho}] | F_j \rangle = \langle F_i | \hat{H}_0 \hat{\rho} | F_j \rangle - \langle F_i | \hat{\rho} \hat{H}_0 | F_j \rangle \\ &= \langle F_i | \hat{H}_0 \sum_k |F_k\rangle \langle F_k| \hat{\rho} | F_j \rangle - \langle F_i | \hat{\rho} \sum_k |F_k\rangle \langle F_k| \hat{H}_0 | F_j \rangle \\ &= \langle F_i | \hat{H}_0 (|F_i\rangle \langle F_i| + |F_j\rangle \langle F_j|) \hat{\rho} | F_j \rangle \\ &\quad - \langle F_i | \hat{\rho} (|F_i\rangle \langle F_i| + |F_j\rangle \langle F_j|) \hat{H}_0 | F_j \rangle \\ &= E_{F_i} \rho_{F_i F_j} - E_{F_j} \rho_{F_i F_j} \\ &= \hbar \omega_{F_i F_j} \rho_{F_i F_j}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

avec $\omega_{F_i F_j} = (E_i - E_j)/\hbar$. Concernant le commutateur $[\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]$, nous avons

$$[\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}] = \frac{\hbar \Omega_u}{2} \left[e^{-i\omega_u t} (|F'^u\rangle \langle F'^u| \hat{\rho} - \hat{\rho} |F'^u\rangle \langle F'^u|) + e^{i\omega_u t} (|F^u\rangle \langle F^u| \hat{\rho} - \hat{\rho} |F^u\rangle \langle F^u|) \right] \quad (3.32)$$

dont les éléments de matrice dans la base des $\{|F_i\rangle, |F'_i\rangle\}$ s'écrivent :

- pour les éléments sous-tendus par les $\{|F_i\rangle\}$ (c'est-à-dire les éléments du second bloc de (3.20)) :

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F_i F_j} &= \langle F_i | [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}] | F_j \rangle = \langle F_i | (\hat{H}_{int}^u \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_{int}^u) | F_j \rangle \\ &= \frac{\hbar \Omega_u}{2} \left[e^{i\omega_u t} \langle F_i | (|F^u\rangle \langle F'^u| \hat{\rho} - \hat{\rho} |F^u\rangle \langle F'^u|) | F_j \rangle \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\omega_u t} \langle F_i | (|F'^u\rangle \langle F^u| \hat{\rho} - \hat{\rho} |F'^u\rangle \langle F^u|) | F_j \rangle \right] \\ &= \frac{\hbar \Omega_u}{2} \left[e^{i\omega_u t} \delta_{F_i F^u} \rho_{F'^u F_j} - e^{-i\omega_u t} \rho_{F_i F'^u} \delta_{F^u F_j} \right]. \end{aligned} \quad (3.33)$$

- pour les éléments sous-tendus par les $\{|F'_i\rangle\}$ (les éléments du quatrième bloc de (3.20) ; nous omettons les détails des calculs qui sont analogues au cas précédent) :

$$[\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F'_i F'_j} = \frac{\hbar \Omega_u}{2} \left[-e^{i\omega_u t} \delta_{F'^u F'_j} \rho_{F^u F'_i} + e^{-i\omega_u t} \rho_{F'^u F'_j} \delta_{F^u F'_i} \right]. \quad (3.34)$$

- pour les éléments de matrice du premier et du troisième bloc :

$$[\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F'_i F_j} = -\frac{\hbar \Omega_u}{2} e^{i\omega_u t} (\rho_{F^u F_j} \delta_{F'_i F'^u} - \rho_{F'_i F'^u} \delta_{F^u F_j}). \quad (3.35)$$

Nous devons maintenant considérer séparément les éléments diagonaux et non-diagonaux pour chaque bloc de (3.20) :

- pour le second bloc :

$$\text{si } F_i = F_j = F : \quad [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{FF} = \frac{\hbar\Omega_u}{2} \left(e^{i\omega_u t} \rho_{F'F^u} - c.c. \right) \delta_{FF^u}, \quad (3.36a)$$

$$\text{si } F_i \neq F_j : \quad [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F_i F_j} = \frac{\hbar\Omega_u}{2} \left(e^{i\omega_u t} \rho_{F'F_j} \delta_{F_i F^u} - e^{-i\omega_u t} \rho_{F'F_i}^* \delta_{F^u F_j} \right). \quad (3.36b)$$

- pour le quatrième bloc :

$$\text{si } F'_i = F'_j = F' : \quad [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F'F'} = -\frac{\hbar\Omega_u}{2} \left(e^{i\omega_u t} \rho_{F'F^u} - c.c. \right) \delta_{F'F'^u}, \quad (3.37a)$$

$$\text{si } F'_i \neq F'_j : \quad [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F'_i F'_j} = -\frac{\hbar\Omega_u}{2} \left(e^{i\omega_u t} \rho_{F'_i F^u} \delta_{F'_j F'^u} - e^{-i\omega_u t} \rho_{F'_j F^u}^* \delta_{F_i F'^u} \right). \quad (3.37b)$$

- pour le premier et le troisième bloc :

$$\text{si } F'_i \neq F'^u \text{ et } F_j \neq F^u : \quad [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F'_i F_j} = 0, \quad (3.38a)$$

$$\text{si } F'_i = F'^u \text{ et } F_j \neq F^u : \quad [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F'^u F_j} = \frac{\hbar\Omega_u}{2} e^{-i\omega_u t} \rho_{F^u F_j}, \quad (3.38b)$$

$$\text{si } F'_i \neq F'^u \text{ et } F_j = F^u : \quad [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F'_i F^u} = -\frac{\hbar\Omega_u}{2} e^{-i\omega_u t} \rho_{F'_i F'^u}, \quad (3.38c)$$

$$\text{si } F'_i = F'^u \text{ et } F_j = F^u : \quad [\hat{H}_{int}^u, \hat{\rho}]_{F'^u F^u} = \frac{\hbar\Omega_u}{2} e^{-i\omega_u t} (\rho_{F^u F^u} - \rho_{F'^u F'^u}). \quad (3.38d)$$

Les éléments non-diagonaux du second et du quatrième bloc (c'est-à-dire les éléments (3.36b) et (3.37b)) sont nuls car les transitions internes entre les niveaux hyperfins du niveau inférieur, d'une part, et ceux du niveau supérieur, d'autre part, ne peuvent avoir lieu vu qu'elles se font entre niveaux de même parité, ce qui est exclu par les règles de sélection. Nous remarquons par (3.38a) que les éléments de matrices qui associent des états non-couplés par les faisceaux laser sont bien nuls, ce qui correspond à nous placer dans le cas de la diffusion résonante et de négliger les autres types de diffusions de probabilité moindre.

Second terme de l'équation de Liouville Von-Neumann

Lorsque l'atome possède plusieurs niveaux, nous devons tenir compte des processus d'émission spontanée provenant de chaque niveau supérieur. De cette manière, il nous faut remplacer tous les seconds termes des équations (3.19) (c'est-à-dire les termes de relaxation) par un terme de somme sur les niveaux hyperfins faisant intervenir les taux de probabilité de transition $\Gamma_{FF'}$ de chaque niveau

hyperfins[40] :

$$\text{pour les niveaux hyperfins supérieurs : } -\Gamma\rho_{bb} \rightarrow -\sum_F \Gamma_{FF'}\rho_{F'F'} = \Gamma\rho_{F'F'} \quad (3.39a)$$

$$\text{pour les niveaux hyperfins inférieurs : } +\Gamma\rho_{bb} \rightarrow +\sum_{F'} \Gamma_{FF'}\rho_{F'F'} \quad (3.39b)$$

$$\text{pour les cohérences : } -\frac{\Gamma}{2}\rho_{ab} \rightarrow -\frac{\Gamma}{2}\rho_{F'F} \quad (3.39c)$$

L'égalité de la relation (3.39a) indique simplement que la somme des durées de vie radiative vers chaque niveau hyperfin inférieur est égale à la durée de vie radiative du niveau fin. Enfin, les taux d'émission spontanée de ces niveaux hyperfins peuvent être déterminés par la relation [40]

$$\Gamma_{FF'} = \Gamma(2F+1)(2J'+1) \left\{ \begin{matrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{matrix} \right\}^2. \quad (3.40)$$

Écriture des EBO

Nous pouvons maintenant écrire les EBO complètes dans le cas d'un atome multiniveaux :

- pour les populations :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{FF} = & -\frac{i}{2}\Omega_s \left(e^{i\omega_s t} \rho_{F'sF's} - c.c. \right) \delta_{FF's} - \frac{i}{2}\Omega_P \left(e^{i\omega_P t} \rho_{F'PFP} - c.c. \right) \delta_{FF'P} \\ & + \sum_{F'} \Gamma_{FF'} \rho_{F'F'}, \end{aligned} \quad (3.41a)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{F'F'} = & +\frac{i}{2}\Omega_s \left(e^{i\omega_s t} \rho_{F'sF's} - c.c. \right) \delta_{F'F's} + \frac{i}{2}\Omega_P \left(e^{i\omega_P t} \rho_{F'PFP} - c.c. \right) \delta_{F'F'P} \\ & - \Gamma \rho_{F'F'}, \end{aligned} \quad (3.41b)$$

- pour les cohérences (dans le premier et le troisième bloc) :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{F'F} = & -i\omega_{F'F} \rho_{F'F} \\ & -\frac{i}{2}\Omega_s e^{-i\omega_s t} \left(\rho_{F'sF} \delta_{F'F's} - \rho_{F'F's} \delta_{FF's} \right) \\ & -\frac{i}{2}\Omega_P e^{-i\omega_P t} \left(\rho_{F'PFP} \delta_{F'F'P} - \rho_{F'F'P} \delta_{FF'P} \right) \\ & -\frac{\Gamma}{2} \rho_{F'F}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Nous remarquons que les équations (3.41) ne font plus intervenir que les états couplés par le faisceau s ou P grâce au symbole de Kronecker $\delta_{FF'u}$. Les transferts de populations sont dictés par les deux faisceaux selon les fréquences de Rabi Ω_s et Ω_P ainsi que par l'émission spontanée représentée par le troisième

terme. Pour l'équation (3.42), le premier terme, lié à la contribution de l'hamiltonien atomique \hat{H}_{at} , représente la différence d'énergie entre les deux niveaux F et F' .

De manière analogue à la Section 3.2.1, on se place dans l'approximation de l'onde tournante. Pour cela, on considère le changement de variables suivant :

$$\tilde{\rho}_{FF} = \rho_{FF}, \quad \tilde{\rho}_{F'F'} = \rho_{F'F'}, \quad \tilde{\rho}_{F'F} = \begin{cases} e^{i\omega_{st}} \rho_{F'F} & \text{si } F' = F'^s \text{ et } F = F^s, \\ e^{i\omega_{Pt}} \rho_{F'F} & \text{si } F' = F'^P \text{ et } F = F^P, \\ e^{i\omega_{F'F}t} \rho_{F'F} & \text{pour les autres cas.} \end{cases} \quad (3.43)$$

Les équations (3.41) s'écrivent alors directement en injectant (3.43) :

$$\dot{\tilde{\rho}}_{FF} = -\frac{i}{2}\Omega_s(\tilde{\rho}_{F'^sF^s} - c.c.)\delta_{FF^s} - \frac{i}{2}\Omega_P(\tilde{\rho}_{F'^PF^P} - c.c.)\delta_{FF^P} + \sum_{F'} \Gamma_{F'F} \tilde{\rho}_{F'F'}, \quad (3.44a)$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{F'F'} = +\frac{i}{2}\Omega_s(\tilde{\rho}_{F'^sF^s} - c.c.)\delta_{F'F'^s} + \frac{i}{2}\Omega_P(\tilde{\rho}_{F'^PF^P} - c.c.)\delta_{F'F'^P} - \Gamma \tilde{\rho}_{F'F'}. \quad (3.44b)$$

Pour l'équation (3.42), nous avons :

- si $F' = F'^s$ et $F = F^s$:

$$\left(e^{-i\omega_{st}} \tilde{\rho}_{F'^sF^s} \right) \dot{} = -i\omega_{F'^sF^s} \left(e^{-i\omega_{st}} \tilde{\rho}_{F'^sF^s} \right) - \frac{i}{2}\Omega_s e^{-i\omega_{st}} (\tilde{\rho}_{F^sF^s} - \tilde{\rho}_{F'^sF'^s}) - \frac{\Gamma}{2} \left(e^{-i\omega_{st}} \tilde{\rho}_{F'^sF^s} \right)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow e^{-i\omega_{st}} \left(-i\omega_s \tilde{\rho}_{F'^sF^s} + \dot{\tilde{\rho}}_{F'^sF^s} \right) &= -i\omega_{F'^sF^s} \left(e^{-i\omega_{st}} \tilde{\rho}_{F'^sF^s} \right) \\ &\quad - \frac{i}{2}\Omega_s e^{-i\omega_{st}} (\tilde{\rho}_{F^sF^s} - \tilde{\rho}_{F'^sF'^s}) - \frac{\Gamma}{2} \left(e^{-i\omega_{st}} \tilde{\rho}_{F'^sF^s} \right) \\ \Leftrightarrow \dot{\tilde{\rho}}_{F'^sF^s} &= i(\omega_s - \omega_{F'^sF^s}) \tilde{\rho}_{F'^sF^s} - \frac{i}{2}\Omega_s (\tilde{\rho}_{F^sF^s} - \tilde{\rho}_{F'^sF'^s}) - \frac{\Gamma}{2} \tilde{\rho}_{F'^sF^s} \\ \Leftrightarrow \dot{\tilde{\rho}}_{F'^sF^s} &= \left(i\Delta_{s,F'^sF^s} - \frac{\Gamma}{2} \right) \tilde{\rho}_{F'^sF^s} - \frac{i}{2}\Omega_s (\tilde{\rho}_{F^sF^s} - \tilde{\rho}_{F'^sF'^s}) \end{aligned} \quad (3.45a)$$

avec $\Delta_{s,F'^sF^s} = \omega_s - \omega_{F'^sF^s}$.

- si $F' = F'^P$ et $F = F^P$ (les calculs sont analogues au cas précédent) :

$$\dot{\tilde{\rho}}_{F'^PF^P} = \left(i\Delta_{P,F'^PF^P} - \frac{\Gamma}{2} \right) \tilde{\rho}_{F'^PF^P} - \frac{i}{2}\Omega_P (\tilde{\rho}_{F^PF^P} - \tilde{\rho}_{F'^PF'^P}) \quad (3.45b)$$

avec $\Delta_{P,F'^PF^P} = \omega_P - \omega_{F'^PF^P}$.

- si $F' \neq F'^s$, $F \neq F^s$, $F' \neq F'^P$ et $F' \neq F'^{P'}$:

$$\dot{\tilde{\rho}}_{F'F} = -\frac{\Gamma}{2}\tilde{\rho}_{F'F}, \quad (3.45c)$$

ce qui donne l'équation complète

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{\rho}}_{F'F} = & i\Delta_{s,F'^sF^s}\delta_{FF^s}\delta_{F'F'^s} - \frac{i}{2}\Omega_s(\tilde{\rho}_{F^sF^s} + \tilde{\rho}_{F'^sF'^s})\delta_{FF^s}\delta_{F'F'^s} \\ & + i\Delta_{P,F'^PF^P}\delta_{FF^P}\delta_{F'F'^P} - \frac{i}{2}\Omega_P(\tilde{\rho}_{F^PF^P} + \tilde{\rho}_{F'^PF'^P})\delta_{FF^P}\delta_{F'F'^P} \\ & - \frac{\Gamma}{2}\tilde{\rho}_{F'F}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

En divisant chaque équation par Γ , en séparant la partie réelle et imaginaire de l'équation (3.46) et en se souvenant que $(\tilde{\rho}_{F'F} - c.c.) = 2i\Im\rho_{F'F}$, on obtient finalement

$$\dot{\tilde{\rho}}_{FF} = \Omega'_s\Im\tilde{\rho}_{F'^sF^s}\delta_{FF^s} + \Omega'_P\Im\tilde{\rho}_{F'^PF^P}\delta_{FF^P} + \sum_{F'}\Gamma'_{FF'}\tilde{\rho}_{F'F'}, \quad (3.47a)$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{F'F'} = -\Omega'_s\Im\tilde{\rho}_{F'^sF^s}\delta_{F'F'^s} - \Omega'_P\Im\tilde{\rho}_{F'^PF^P}\delta_{F'F'^P} + \tilde{\rho}_{F'F'}, \quad (3.47b)$$

$$\Im\dot{\tilde{\rho}}_{F'F} = \Delta'_{s,F'^sF^s}\Re\tilde{\rho}_{F'^sF^s}\delta_{FF^s}\delta_{F'F'^s} + \Delta'_{P,F'^PF^P}\Re\tilde{\rho}_{F'^PF^P}\delta_{FF^P}\delta_{F'F'^P} \quad (3.47c)$$

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\Im\tilde{\rho}_{F'F} - \frac{1}{2}\Omega'_s(\tilde{\rho}_{F^sF^s} - \tilde{\rho}_{F'^sF'^s})\delta_{FF^s}\delta_{F'F'^s} \\ & -\frac{1}{2}\Omega'_P(\tilde{\rho}_{F^PF^P} - \tilde{\rho}_{F'^PF'^P})\delta_{FF^P}\delta_{F'F'^P}, \end{aligned}$$

$$\Re\dot{\tilde{\rho}}_{F'F} = -\Delta'_{s,F'^sF^s}\Im\tilde{\rho}_{F'^sF^s}\delta_{FF^s}\delta_{F'F'^s} - \Delta'_{P,F'^PF^P}\Im\tilde{\rho}_{F'^PF^P}\delta_{FF^P}\delta_{F'F'^P} \quad (3.47d)$$

$$-\frac{1}{2}\Re\tilde{\rho}_{F'F}.$$

avec les grandeurs adimensionnelles ($u = s, P$)

$$\Omega'_u = \frac{\Omega_u}{\Gamma}, \quad (3.48a)$$

$$\Gamma'_{FF'} = \frac{\Gamma_{FF'}}{\Gamma}, \quad (3.48b)$$

$$\Delta'_{u,F'^uF^u} = \frac{\Delta_{u,F'^uF^u}}{\Gamma}, \quad (3.48c)$$

et où la dérivée temporelle se fait par rapport au temps adimensionnel $\tau = \Gamma t$:

$$\dot{\tilde{\rho}} \equiv \frac{d\tilde{\rho}}{d\tau}. \quad (3.49)$$

Compte tenu de ce que la somme des populations des niveaux F et F' est égale à 1, nous avons également

$$\tilde{\rho}_{F'_{2J+1}F'_{2J+1}} = 1 - \sum_{F_i=|J-I|}^{J+I} \tilde{\rho}_{F_iF_i} - \sum_{F'_i=|J-I|}^{J+I-1} \tilde{\rho}_{F'_iF'_i}. \quad (3.50)$$

Les équations (3.47) forment un système similaire aux équations (3.19) couplant les populations et les cohérences dans le cas d'un atome à plusieurs niveaux soumis à deux faisceaux laser. Ce système peut être directement implémenté afin de connaître l'évolution temporelle des éléments de la matrice densité. Grâce à la solution stationnaire de ces équations de Bloch, les intensités des pics d'absorption saturée et des résonances crossover peuvent être déterminées, au travers de la distribution de Maxwell-Boltzmann. Les conditions initiales utilisées pour résoudre ces équations numériquement sont

$$\begin{cases} \tilde{\rho}_{FF}(0) = \frac{2F+1}{\sum_{F_i=|J-I|}^{J+I} 2F_i+1}, \\ \tilde{\rho}_{F'F'}(0) = 0, \\ \Im \tilde{\rho}_{F'F}(0) = 0, \\ \Re \tilde{\rho}_{F'F}(0) = 0. \end{cases} \quad (3.51)$$

Ces conditions initiales traduisent le fait que la population de l'état excité est nulle pour $t = 0$ et qu'il en est de même pour les cohérences. La population initiale du niveau inférieur est quant à elle non nulle et est proportionnelle au degré de dégénérescence du niveau considéré. Ce facteur est normalisé par la somme des degrés de dégénérescence de chaque niveau afin que la somme des populations soit bien égale à 1.

3.2.3 Détermination de l'intensité d'un pic d'absorption saturée à partir des EBO

Pour calculer l'intensité des pics d'absorption saturée, qu'ils proviennent d'une vraie transition hyperfine ou d'une résonance crossover, les équations (3.47) sont implémentées dans une routine qui permet d'évaluer les populations qui s'établissent dans les différents niveaux du système pour une intensité donnée des faisceaux laser. De plus, pour pouvoir différencier les transitions hyperfines des crossovers, il est nécessaire de préciser sur quelle transition agit chaque faisceau. Dans le cas où les deux transitions sont les mêmes, on est en présence d'une transition hyperfine. Si ce n'est pas le cas, il s'agit d'une résonance crossover.

En donnant explicitement les nombres quantiques J , J' et I de la transition étudiée, la routine calcule tous les nombres quantiques F et F' , répertorie toutes les transitions et les crossovers possibles et génère automatiquement toutes les équations (3.47). Ces équations sont ensuite résolues pour différentes actions des faisceaux sonde et pompe selon le répertoire de résonances établi. Pour chaque action des deux faisceaux, la population de l'état inférieur interagissant avec le faisceau sonde et celle de l'état interagissant avec le faisceau pompe sont calculées. À partir de ces populations, il est possible de déterminer l'intensité relative de la résonance (transition hyperfine ou crossover) en calculant la différence de population entre le cas où le faisceau pompe est éteint et le cas où il est allumé, ce qui représente l'obturation du faisceau pompe, principe fondamental de la spectroscopie de

saturation. L'intensité relative d'une résonance hyperfine est alors proportionnelle à [40]

$$R = \frac{1}{2} \left[\left(\tilde{\rho}_{F^s F^s} \Big|_{I_P=0} - \tilde{\rho}_{F^s F^s} \Big|_{I_P \neq 0} \right) \Gamma_{F^s F^s} \frac{2F^s + 1}{2J' + 1} + \left(\tilde{\rho}_{F^P F^P} \Big|_{I_P=0} - \tilde{\rho}_{F^P F^P} \Big|_{I_P \neq 0} \right) \Gamma_{F^P F^P} \frac{2F^P + 1}{2J' + 1} \right]. \quad (3.52)$$

Cette intensité relative doit en plus être modulée par la distribution de Maxwell-Boltzmann (2.4). L'intensité relative d'une composante du spectre hyperfin se calcule alors par la relation

$$\mathcal{I}_{EBO} = R \frac{F_{\text{MB}}(\omega_{res})}{F_{\text{MB}}(0)}, \quad (3.53)$$

où R est multiplié par la contribution relative de la distribution (2.4) qui représente la part des atomes du gaz interagissant avec les faisceaux à la fréquence de résonance ω_{res} dans le référentiel du laboratoire.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux modèles pour simuler des spectres de saturation. Nous avons dans un premier temps exposé les résultats des travaux de Bordé&Bordé [1] pour calculer les intensités des résonances dans ces spectres. Nous avons ensuite présenté des équations de Bloch optiques établies dans le cas d'un atome à plusieurs niveaux soumis à deux faisceaux laser. Dans le chapitre suivant, ces modèles sont appliqués aux cas des spectres du fer et du ruthénium afin d'évaluer la portée et la validité de ces approches.

Chapitre 4

Simulation des spectres de saturation du fer et du ruthénium à 372 nm

DANS ce chapitre, les deux modèles exposés au Chapitre 3 sont appliqués au cas du spectre de saturation du fer à 371.993 45 nm, puis au cas plus complexe du ruthénium à 372.803 nm. Ce chapitre est par conséquent divisé en deux sections, une pour le fer (Section 4.1) et une pour le ruthénium (Section 4.2). Dans ces différentes sections, des spectres expérimentaux issus des deux atomes sont exposés (tous ont été enregistrés au laboratoire de Physique des Atomes Froids et Spectroscopie de l'IPNAS, ULg). Dans le cas du fer, l'étude spectroscopique de la transition à 372 nm et l'enregistrement des spectres furent effectués par Krins *et al.* [43]. Dans le cas du ruthénium, de premiers spectres furent enregistrés par Baumans [7] dans le cadre de son travail de fin d'études, puis par De Jesus Teixeira [44] dans le cadre d'un travail de stage. Dans le cadre de ce mémoire, de nouveaux spectres ont été enregistré. Il n'existe à l'heure actuelle aucune interprétation finalisée de ces spectres qui sont fort complexes. De ce fait, les paramètres spectroscopiques de la transition à 372.8 nm demeurent inconnus. La description des spectres expérimentaux ainsi que du dispositif mis en place pour leur enregistrement est alors donnée et une évaluation de ces paramètres spectroscopiques est proposée. Enfin, les simulations de ces spectres sont présentées dans chaque section.

4.1 Application au cas du spectre hyperfin du ^{57}Fe

À la Section 4.1.1, les caractéristiques principales du fer sont dans un premier temps décrites, notamment la structure hyperfine de l'isotope 57, et le spectre expérimental de cet atome est décrit à la Section 4.1.2. Les simulations par les formules de Bordé&Bordé et par les EBO sont ensuite données aux Sections 4.1.3 et 4.1.4 et les résultats sont discutés à la Section 4.1.5.

Atome	Transition	$\lambda_{0,air}$ [nm]	$\lambda_{0,vide}$ [nm]	Γ [10^7s^{-1}]	I_s [$\mu\text{W}/\text{mm}^2$]
Fe	$3d^6 4s^2 \ ^5D_4 - 3d^6 4s 4p \ ^5F_5^o$	371.99345	372.09657	1.62	65

TABLE 4.1 – *Caractéristiques de la transition du fer étudiée : Longueur d’onde dans l’air ($\lambda_{0,air}$), longueur d’onde dans le vide ($\lambda_{0,vide}$), taux de probabilité de transition (Γ), intensité de saturation (I_s) [2].*

Isotope	Masse atomique [uma] [45]	Abondance naturelle [%] [46]	Spin nucléaire I	Moment magnétique nucléaire μ_I [μ_N] [47]	Moment quadrupolaire électrique Q [barn][47]
^{54}Fe	53.9396105(7)	5.845(35)	0	/	/
^{56}Fe	55.9349375(7)	91.754(36)	0	/	/
^{57}Fe	56.9353940(7)	2.119(10)	1/2	+0.09062300(9)	/
^{58}Fe	57.9332756(8)	0.282(4)	0	/	/

TABLE 4.2 – *Table des isotopes stables du fer avec leur masse atomique, leur abondance naturelle ainsi que leur moment magnétique nucléaire et quadrupolaire ($1 \text{ uma} = 1.660\,538\,73(13) \times 10^{-27} \text{ kg}$ [48] et $\mu_N = 5.050\,783\,53(11) \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ [49]).*

4.1.1 Le fer : carte d’identité

Le fer est un métal de transition doté du nombre atomique 26. Il s’agit d’un des éléments les plus abondants sur Terre, dont il compose essentiellement le cœur. Le fer joue un rôle fondamental à plusieurs échelles, du mécanisme d’évolution des étoiles à son rôle dans l’hémoglobine sanguine. La structure électronique du fer s’écrit $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ et son état fondamental est $3d^6 4s^2 \ a \ ^5D_4$. Le fer possède 4 isotopes stables : les isotopes ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe et ^{58}Fe , dont les différentes caractéristiques sont données aux Tableaux 4.2 et 4.3. Seul l’isotope 57 possède un moment magnétique nucléaire non-nul caractérisé par un nombre quantique $I = \frac{1}{2}$, et par conséquent une structure hyperfine. Nous étudions ici la transition $3d^6 4s^2 \ a \ ^5D_4 - 3d^6 4s 4p \ z \ ^5F_5^o$ du fer à 371.993 45 nm ($26\,874.550 \text{ cm}^{-1}$ [2]) dont les paramètres de déplacement isotopique de k_{SMS} et F sont donnés au Tableau 4.4.

La transition à 372 nm du ^{57}Fe possède trois composantes hyperfines. Ces composantes du spectre sont générées par trois transitions entre quatre niveaux hyperfins, deux pour le niveau fin inférieur et deux pour le niveau supérieur. La

Isotope	$\langle r^2 \rangle_M^{1/2}$ [fm]	$\delta \langle r^2 \rangle_{M,56}$ [fm ²]
^{54}Fe	3.6933(19)	-0.330(1)
^{56}Fe	3.7377(16)	0
^{57}Fe	3.7532(17)	0.108(1)
^{58}Fe	3.7745(14)	0.274(2)

TABLE 4.3 – 1^{re} colonne : Racines carrées des carrés moyens des rayons de charge nucléaire des isotopes stables du fer, $\langle r^2 \rangle_M^{1/2}$. 2^e colonne : Différences des carrés moyens des rayons de charge nucléaire entre les différents isotopes et l'isotope 56 [50].

	$3d^6 4s^2 a \ ^5D_4 - 3d^6 4s 4p z \ ^5F_5^o$	
	k_{SMS} [GHz uma]	F [GHz fm ⁻²]
Fe	950(140)	-0.60(31)

TABLE 4.4 – Valeurs des paramètres de déplacement isotopique k_{SMS} et F du fer pour la transition $3d^6 4s^2 a \ ^5D_4 - 3d^6 4s 4p z \ ^5F_5^o$ à 372 nm [43].

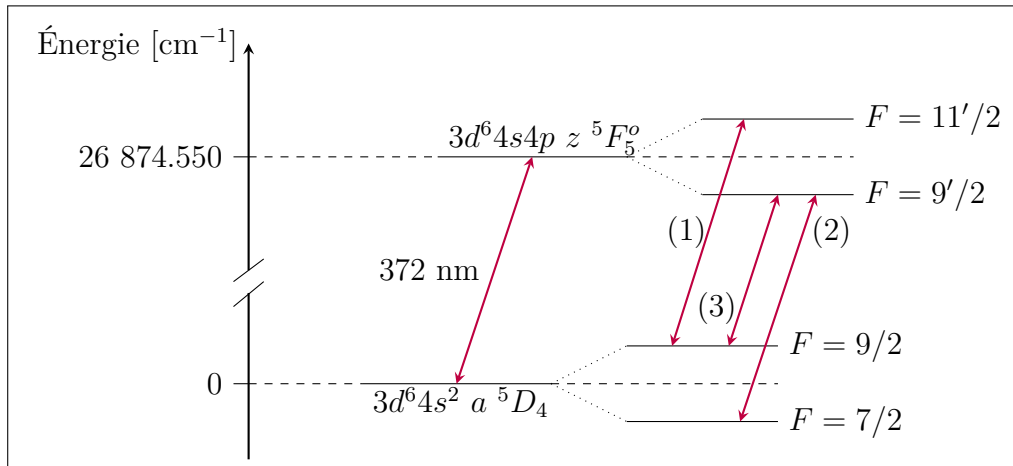


FIGURE 4.1 – Diagramme d'énergie de la structure hyperfine de la transition du ^{57}Fe à 372 nm.

distribution des niveaux d'énergie est représentée à la Figure 4.1. Les paramètres de structure hyperfine sont donnés au Tableau 4.5. Compte tenu du nombre de transitions, nous pouvons déduire qu'il est possible d'observer trois pics crossover entre les pics correspondants aux transitions $7/2 - 9'/2$ et $9/2 - 9'/2$, $9/2 - 9'/2$

Isotope	$3d^6 4s^2 \ ^5D_4$	$3d^6 4s 4p \ ^5F_5^o$
	A [MHz]	A' [MHz]
^{57}Fe	38.33(40)	81.69(86)

TABLE 4.5 – Valeurs des constantes de structure hyperfine A du niveau inférieur et supérieur de la transition $3d^6 4s^2 \ ^5D_4 - 3d^6 4s 4p \ ^5F_5^o$ du ^{57}Fe [51].

et $9/2 - 11'/2$, $7/2 - 9'/2$ et $9/2 - 11'/2$.

4.1.2 Spectres expérimentaux

Un exemple de spectre expérimental du ^{57}Fe est illustré à la Figure 4.2 [43]. On peut très bien distinguer les pics crossover qui sont relativement faibles comparés aux Lamb dip parents. Le spectre expérimental a été enregistré dans une cathode creuse Fe-Ar sur un échantillon de fer enrichi composé de 10% de ^{54}Fe , 10% de ^{56}Fe , 70% ^{57}Fe et 10% de ^{58}Fe .

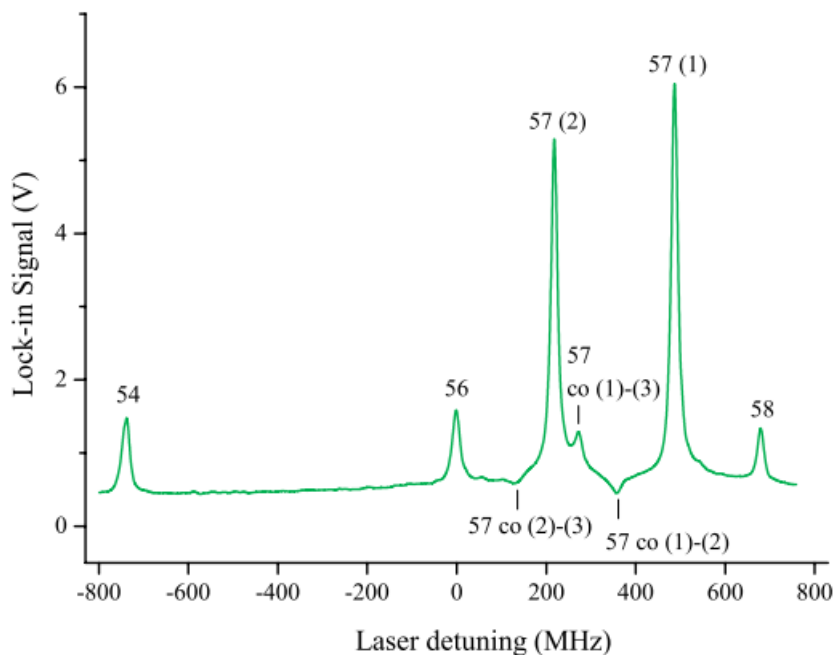


FIGURE 4.2 – Spectre d'absorption saturée d'un échantillon de fer enrichi placé dans une cathode Fe-Ar tel que tiré de la Réf. [43]. Distribution isotopique : 10% ^{54}Fe , 10% ^{56}Fe , 10% ^{58}Fe et 70% ^{57}Fe [43]. Intensité des faisceaux sonde et pompe : $\sim 8 \text{ mW/cm}^2$ et $\sim 70 \text{ mW/cm}^2$, respectivement. Courant dans la cathode creuse : 200 mA. Pression : 0.3 mbar. Élargissement des raies : $\sim 17 \text{ MHz}$. Les isotopes correspondants à chaque pic sont indiqués, sauf pour les résonances crossover, notées co suivi du numéro des transitions impliquées.

Pour visualiser plus clairement la présence et la position des résonances crossover, on peut tracer un diagramme dans lequel figure l'évolution des groupes de vitesse (2.12) et (2.13) associés à chaque transition en fonction de la fréquence. Un tel diagramme appliqué au cas du ^{57}Fe est représenté à la Figure 4.3. Chaque groupe de vitesse est représenté par une droite et deux groupes sont toujours associés à une transition. Lorsque deux droites se croisent sur l'axe des abscisses, c'est-à-dire pour $v_z = 0$, cela traduit le fait que seul le groupe de vitesse nul interagit avec les deux lasers, ce qui correspond à une transition hyperfine. Lorsque deux droites se croisent pour $v_z \neq 0$, cela indique que deux groupes de vitesse non-nulle (un positif et un négatif) interagissent avec les deux faisceaux, ce qui correspond à une résonance crossover. On peut voir sur le diagramme que les positions des crossovers correspondent bien à celles observées à la Figure 4.2. Ce type de diagramme peut donc fournir une aide pour identifier des résonances crossover dans un spectre ainsi que pour déterminer leur position. Ce diagramme permet également de connaître la vitesse des atomes interagissant avec les faisceaux pour les différents crossovers. Ces vitesses sont données au Tableau 4.6.

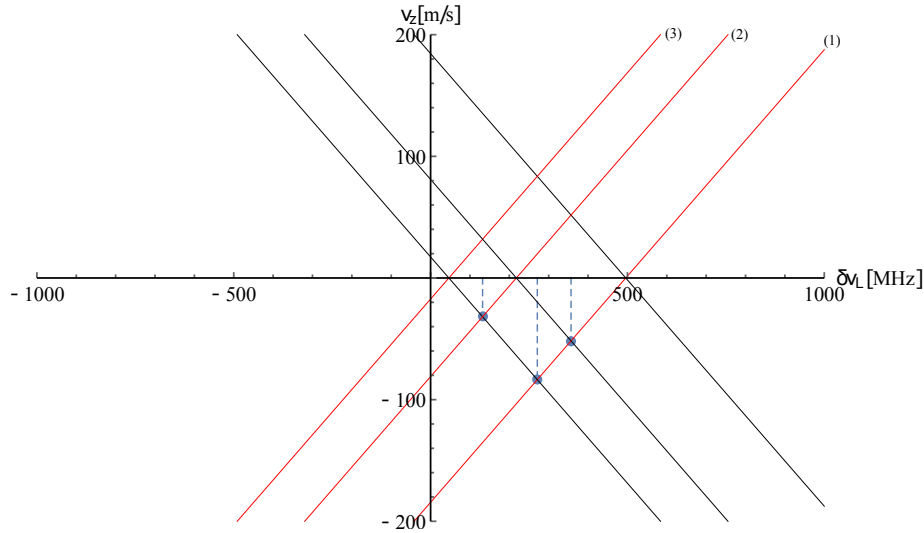


FIGURE 4.3 – Diagramme des groupes de vitesse pour les transitions hyperfines du ^{57}Fe en fonction du décalage fréquentiel $\delta\nu_L$. L'intersection de deux droites à $v_z = 0$ correspond à une transition hyperfine, tandis qu'une intersection pour $v_z \neq 0$ correspond à une résonance crossover. Deux groupes de vitesse sont toujours impliqués dans ces résonances. Les points d'intersection entre deux droites sont mis en évidence par un point bleu pour les crossovers (pour les groupes de vitesse négatifs uniquement). Diagramme centré sur le pic de saturation du ^{57}Fe .

4.1.3 Spectre hyperfin du ^{57}Fe par les formules de Bordé&Bordé

Pour simuler les spectres, les positions fréquentielles des Lamb dips sont données par la formule de Casimir (1.29) à laquelle il faut ajouter les déplacements

Crossover	$ v_z $ [m/s]
(2)-(3)	31.87
(1)-(3)	83.57
(1)-(2)	51.70

TABLE 4.6 – Vitesses v_z (en valeur absolue) des atomes dans la direction définie par la direction des faisceaux laser et pour lesquelles les atomes interagissent avec les faisceaux pompe et sonde de manière à former une résonance crossover dans le spectre de saturation du fer à 372 nm.

isotopiques (1.35). Celles des pics crossover sont par conséquent données par les moyennes des fréquences entre chacun de ces pics (voir condition (2.22)). En considérant que la forme d'un pic est donnée par une lorentzienne

$$L(\nu_{res}, w) = \frac{w^2}{4} \frac{1}{(\nu_L - \nu_{res})^2 + \left(\frac{w}{2}\right)^2} \quad (4.1)$$

de largeur à mi-hauteur w . L'ensemble du signal d'absorption de la structure hyperfine peut s'écrire

$$S_{hf} = a_r(^{57}\text{Fe}) \sum_l \frac{\mathcal{J}_{l,hf/co}^{BB}}{\sum_k \mathcal{J}_{k,hf}^{BB}} L(\nu_{res,l} + \delta\nu_{57,56}, w), \quad (4.2)$$

où la somme sur l'indice l se rapporte aux différents pics et où la fréquence de résonance ν_{res} est donnée par la fréquence de transition entre les niveaux hyperfins (ou la fréquence d'un crossover) à laquelle s'ajoute le déplacement isotopique $\delta\nu_{57,56}$. La largeur à mi-hauteur est quant à elle évaluée par les conditions expérimentales et vaut approximativement $w = 17$ MHz [43] dans le cas du fer. L'intensité relative des pics hyperfins simulés est alors donnée par

$$a_r(^{57}\text{Fe}) \frac{\mathcal{J}_{l,hf/co}^{BB}}{\sum_k \mathcal{J}_{k,hf}^{BB}}, \quad (4.3)$$

où $\mathcal{J}_{l,hf/co}^{BB} = G_{i,l}(F) \mu_{1,l}^2 \mu_{2,l}^2 e^{-(\Delta\nu/2\Delta\nu_D)^2}$. Selon que le pic concerné est associé à une transition hyperfine (indice hf) ou à un crossover (indice co), le facteur de Boltzmann doit être enlevé ou ajouté (voir Section 3.1.2). Ce facteur doit être divisé par la somme des intensités des différentes transitions hyperfines, représenté par la somme sur k . Enfin, le facteur $a_r(^{57}\text{Fe})$ est l'abondance relative de l'isotope ^{57}Fe qui module l'intensité des pics de la structure hyperfine. Comme les formules de Bordé&Bordé fournissent des facteurs $G_i(F)$ toujours positifs, nous devons discuter des signes des résonances crossover en nous référant à notre discussion de la Section 2.2 et en accord avec le spectre expérimental 4.2.

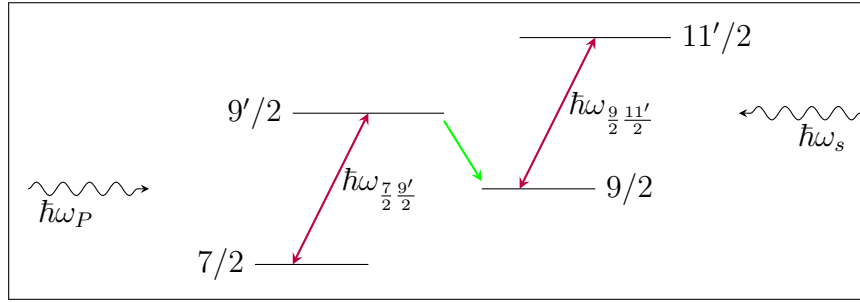


FIGURE 4.4 – Diagramme d'énergie représentant les quatre niveaux impliqués dans la troisième résonance crossover apparaissant dans le spectre du ^{57}Fe . Dans le cas où le faisceau pompe est couplé à la transition $7/2-9'/2$, un transfert de population a lieu entre le niveau $9'/2$ et $9/2$ (représenté par la flèche verte), ce qui provoque une plus grande absorption du faisceau sonde agissant sur l'autre transition, et par conséquent, l'apparition d'une résonance crossover négative.

Le premier pic crossover apparaît entre les transitions (2) et (3). Cette résonance crossover prend place dans une configuration Λ . Son signe négatif peut alors s'expliquer par une augmentation de la population du niveau hyperfin de basse énergie couplé au faisceau sonde par désexcitation des atomes vers ce niveau. Le second pic crossover se forme entre les transitions (1) et (3) qui sont en configuration V . L'augmentation d'intensité s'explique par une augmentation de la transmission du faisceau sonde due au dépeuplement du niveau auquel ce dernier est couplé par le faisceau pompe. Enfin, la dernière résonance crossover se situe entre les transitions (1) et (2). Ces transitions ne possèdent pas de niveau commun et le signe de cette résonance est par conséquent plus difficile à interpréter. Si nous considérons le cas où le faisceau sonde est couplé à la transition (1) et le faisceau pompe à la transition (2), on peut supposer que des atomes portés au niveau $9'/2$ par le faisceau pompe se désexcitent vers le niveau $9/2$. Ceci engendre une plus grande absorption du faisceau sonde. Dans le cas contraire où les deux faisceaux sont intervertis, le signe de la résonance crossover est plus difficile à prédire. En effet, si nous nous rattachons à la discussion sur le signe des crossovers de la Section 2.2.2, il est nécessaire que les niveaux $9'/2$ et $11'/2$ soient couplés pour que des atomes portés au niveau $11'/2$ par le faisceau pompe passent au niveau $9'/2$ et participent à la plus grande absorption du faisceau sonde. Or, ce couplage ne peut a priori se faire qu'à travers un processus collisionnel étant donné qu'il ne peut y avoir de transition entre ces deux niveaux vu que les règles de sélection interdisent les transitions entre niveaux de même parité [3]. Néanmoins, nous pouvons dans un premier temps interpréter ce signe négatif sans faire appel aux processus collisionnels. En effet, il est important de rappeler que les deux situations susmentionnées ont lieu en même temps, vu que les deux classes de vitesse (2.21) responsables de la résonance crossover coexistent dans la cellule gazeuse et qu'il y a entre elles une inversion des rôles entre les faisceaux sonde et pompe. Par conséquent, bien que les niveaux $11'/2$ et $9'/2$ ne soient pas couplés par émission spontanée, et que seul le cas où le faisceau sonde agit sur la transition (1) donne lieu à une plus grande absorption,

ce crossover est globalement de signe négatif.

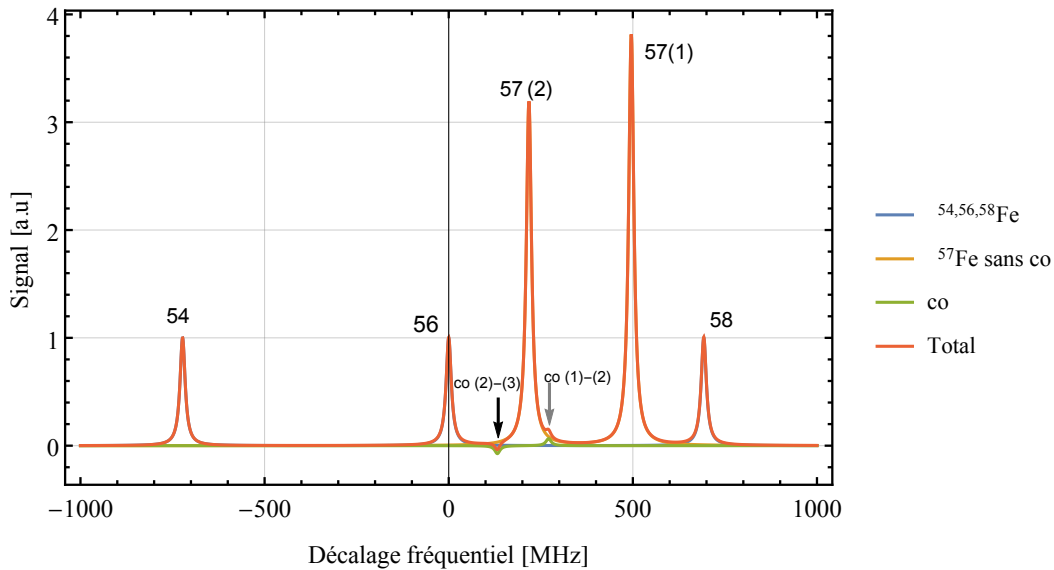


FIGURE 4.5 – Simulation par les formules de Bordé&Bordé du spectre d'absorption saturée du fer à 372 nm. Les positions des pics sont données par la formule de Casimir et les déplacements isotopiques. Les paramètres sont repris aux Tableaux 4.5 et 4.4 et l'élargissement des raies est de 17 MHz.

Pour pouvoir simuler le spectre expérimental complet, on peut ajouter au signal de la structure hyperfine du ^{57}Fe le signal provenant des autres isotopes, c'est-à-dire du ^{54}Fe , ^{56}Fe et ^{58}Fe . Le signal issu de ces isotopes sans structure hyperfine peut s'écrire simplement

$$S_f = \sum_i a_r(i) L(\delta\nu_{M_i,56}, w), \quad (4.4)$$

où la somme sur i se fait sur l'ensemble de ces isotopes. Chaque pic est par conséquent centré sur le déplacement isotopique correspondant par rapport au ^{56}Fe .

4.1.4 Spectre hyperfin du ^{57}Fe par les EBO

À partir des EBO (3.47), nous avons également procédé à une simulation du spectre du fer et comparé ci-dessous nos résultats à ceux obtenus à la section précédente.

Le signal issu de la structure hyperfine du ^{57}Fe est de nouveau donné par la relation (4.2), à ceci près que les facteurs d'intensité ne sont plus donnés par les formules de Bordé&Bordé mais par les EBO (voir Eq. (3.53))

$$S_{hf} = a_r(^{57}\text{Fe}) \sum_l \frac{\mathcal{J}_{l,hf/co}^{EBO}}{\sum_k \mathcal{J}_{k,hf}^{EBO}} L(\nu_{res,l} + \delta\nu_{57,56}, w). \quad (4.5)$$

Le signal des isotopes sans structure hyperfine est quant à lui toujours donné par la relation (4.4). Le spectre simulé est illustré à la Figure 4.6. Pour chaque résonance, 9

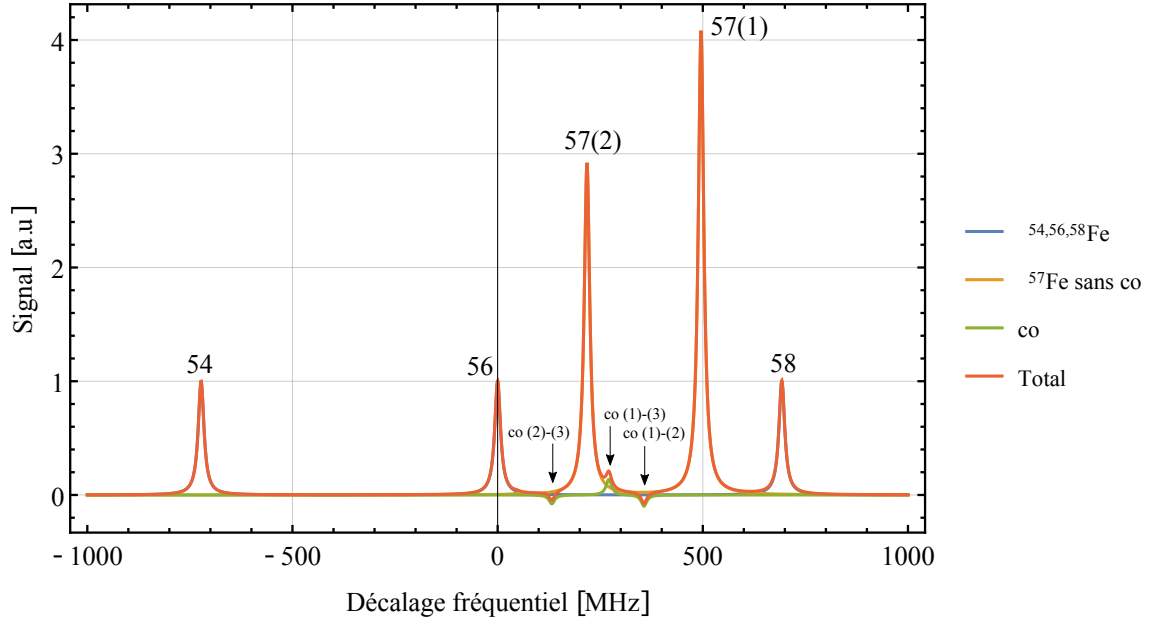


FIGURE 4.6 – Simulation par les EBO du spectre d'absorption saturée du ^{57}Fe à 372 nm. Les paramètres spectroscopiques sont repris aux Tableaux 4.4 et 4.5 et l'élargissement des raies est de 17 MHz. L'intensité des faisceaux sonde et pompe est fixée à 8 mW/cm^2 et 70 mW/cm^2 respectivement et le temps d'intégration est de $10 \text{ } \Gamma^{-1} \text{ s}$.

équations de Bloch optiques sont générées, ce qui porte le nombre total d'équations à résoudre à $6 \times 9 = 54$ pour les six pics observés. Le spectre de la Figure 4.6 a été simulé avec les mêmes constantes de structures hyperfines et de déplacement isotopique que celles mentionnées à la section précédente et tirées de la Réf. [43]. Les intensités des faisceaux sonde et pompe incorporées dans la résolution numérique des EBO sont de 8 mW/cm^2 pour le faisceau sonde et 70 mW/cm^2 pour le faisceau pompe de façon à se rattacher aux conditions expérimentales (voir Figure 4.2). Enfin, le temps d'intégration a été fixé à $10 \text{ } \Gamma^{-1} \text{ s}$.

4.1.5 Analyse des résultats

La simulation du spectre hyperfin du ^{57}Fe par les formules de Bordé&Bordé est représentée à la Figure 4.5. Le zéro du spectre est centré sur le pic de saturation du ^{56}Fe . Le pic le plus à gauche correspond à l'isotope 54 tandis que le pic le plus à droite correspond à l'isotope 58. Les deux pics les plus intenses correspondent de gauche à droite aux transitions $7/2 - 9'/2$ et $9/2 - 11'/2$ du ^{57}Fe . La transition $9/2 - 9'/2$ n'est pas visible étant donné sa trop faible intensité, ce qui est conforme au spectre expérimental de la Figure 4.2. Ajouté à cela, deux des trois résonances crossover sont reproduites. Il s'agit du crossover entre les transitions $7/2 - 9'/2$ et $9/2 - 9'/2$ (pic négatif de gauche) et de celui entre les transitions $9/2 - 11'/2$

et $9/2 - 9'/2$ (pic positif de droite). Ce dernier est légèrement moins intense que sur le spectre expérimental 4.2. Le troisième crossover n'est pas reproduit étant donné que les formules de Bordé&Bordé ne s'appliquent pas au cas où les deux transitions parentes ne partagent pas un niveau commun. Nous constatons que,

Résonance	Expérience	Bordé&Bordé	EBO
(1)	1	1	1
(2)	0.94(27)	0.84	0.71
(3)	/	0.00022	0.0018
(1)-(3)	0.095(27)	0.017	0.034
(1)-(2)	-0.036(13)	/	-0.024
(2)-(3)	-0.034(11)	-0.019	-0.019

TABLE 4.7 – *Rapports des intensités des résonances hyperfines du ^{57}Fe par rapport à la transition la plus intense $9/2 - 11'/2$ et comparaison avec les simulations par les formules de Bordé&Bordé et les EBO. Les rapports expérimentaux sont obtenus après l'ajustement de cinq spectres similaires au spectre 4.2 et en faisant la moyenne pondérée des intensités issues de ces ajustements [52]. Compte tenu du fait que le pic (3) est trop faible pour être observé, ce dernier n'a pas pu être ajusté.*

contrairement aux formules de Bordé&Bordé, les EBO sont applicables aux résonances crossover ne présentant pas de niveau commun et prédisent de plus le bon signe (négatif) pour le troisième pic crossover. De plus, le signe de ce crossover est reproduit sans l'introduction de couplage entre les niveaux $9'/2$ et $11'/2$ par effet de collision, ce qui constitue un argument en faveur de l'interprétation de ce signe faite à la Section 4.1.3. Les signes des deux autres résonances dans les configurations V et Λ sont également bien reproduits. L'intensité du pic de résonance correspondant à la transition $9/2 - 9'/2$ est de nouveau très faible comparée aux autres, conformément au spectre 4.2. On peut observer que les intensités des deux pics les plus intenses sont qualitativement bien reproduites. Les intensités relatives des différentes composantes hyperfines sont données au Tableau 4.7. De manière générale, les simulations ont tendance à prédire des intensités relatives plus faibles par rapport à celles déduites expérimentalement. Cette observation semble être une indication que les EBO pourraient être encore affinées en tenant compte d'autres processus de relaxation, tels que les processus collisionnels, qui pourraient rendre compte de cette différence.

4.2 Application au cas du spectre hyperfin du ^{99}Ru et ^{101}Ru

Le spectre de saturation du ruthénium à 372.8 nm est ici étudié. Cette section est divisée selon la même structure que dans le cas du fer. Les seules différences sont l'ajout d'une description complète du dispositif expérimental (Section 4.2.2) et des spectres enregistrés (Section 4.2.3) ainsi que l'évaluation des différents paramètres spectroscopiques de cette transition (Section 4.2.4) encore inconnus de la littérature et nécessaires pour la génération de simulation¹.

Atome	Transition	$\lambda_{0,air}$ [nm]	$\lambda_{0,vide}$ [nm]	Γ [10^7s^{-1}]	I_s [$\mu\text{W}/\text{mm}^2$]
Ru	$4d^7 5s \ ^5F_5 - 4d^7 5p \ ^5F_5^o$	372.803	372.906	8.20	329

TABLE 4.8 – *Caractéristiques de la transition du ruthénium étudiée : Longueur d'onde dans l'air ($\lambda_{0,air}$), longueur d'onde dans le vide ($\lambda_{0,vide}$), taux de probabilité de transition (Γ), intensité de saturation (I_s) [2].*

4.2.1 Le ruthénium : carte d'identité

Le ruthénium est un métal de transition appartenant au groupe du platine. Ce groupe rassemble le platine, l'osmium, l'iridium, le rhodium et le palladium. Le ruthénium est doté du numéro atomique 44 et se situe dans la cinquième période et le huitième groupe du tableau périodique, avec le fer et l'osmium. Le ruthénium possède d'excellentes propriétés en tant que catalyseur chimique. Il intervient également dans divers dispositifs électroniques (disques durs, contacts) où il est souvent associé avec le platine, le titane ou l'iridium pour augmenter leur résistance mécanique. Néanmoins, le ruthénium est un élément toxique et cancérigène, surtout sous la forme de tétraoxyde dans laquelle il est très volatile.

La structure électronique du ruthénium est notée $[\text{Kr}]4d^7 5s$ et son état fondamental est noté $4d^7 5s \ a \ ^5F_5$. Le ruthénium possède sept isotopes stables : les isotopes ^{96}Ru , ^{98}Ru , ^{99}Ru , ^{100}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru , ^{104}Ru , dont les caractéristiques sont reprises aux Tableaux 4.9 et 4.10. Deux d'entre eux, le ^{99}Ru et le ^{101}Ru , possèdent une structure hyperfine reliée au spin nucléaire de leur noyau tous deux représentés par le nombre quantique $I = 5/2$. La structure hyperfine du ^{99}Ru et ^{101}Ru est schématisée à la Figure 4.7 et les constantes de structure hyperfine et de couplage quadrupolaire sont données au Tableau 4.11.

¹On peut citer les travaux récents de Forest *et al.* [28] sur la spectroscopie du ruthénium dans l'ultraviolet pour différentes longueurs d'onde comprises entre 298.9 et 359.6 nm.

Isotope	Masse	Abondance	Spin	Moment	Moment
	atomique	naturelle	nucléaire	magnétique	quadrupolaire
	[uma] [45]	[%] [46]	I	nucléaire μ_I [μ_N] [47]	électrique Q [barn][47]
^{96}Ru	95.907598(8)	5.54(14)	0	/	/
^{98}Ru	97.905287(7)	1.87(3)	0	/	/
^{99}Ru	98.9059393(22)	12.76(14)	5/2	-0.641(5)	+0.079(4)
^{100}Ru	99.9042195(22)	12.60(7)	0	/	/
^{101}Ru	100.9055821(22)	17.06(2)	5/2	-0.719(6)	+0.46(2)
^{102}Ru	101.9043493(22)	31.55(14)	0	/	/
^{104}Ru	103.905433(3)	18.62(27)	0	/	/

TABLE 4.9 – Table des isotopes stables du ruthénium avec leur masse atomique, leur abondance naturelle ainsi que leur moment magnétique nucléaire et quadrupolaire ($1 \text{ uma} = 1.660\,538\,73(13) \times 10^{-27} \text{ kg}$ [48] et $\mu_N = 5.050\,783\,53(11) \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ [49])

Isotope	$\langle r^2 \rangle_M^{1/2}$ [fm]	$\delta \langle r^2 \rangle_{M,104}$ [fm ²]
^{96}Ru	4.3908(47)	-1.069(3)
^{98}Ru	4.4229(55)	-0.772(5)
^{99}Ru	4.4338(42)	-0.680(4)
^{100}Ru	4.4531(31)	-0.506(3)
^{101}Ru	4.4606(20)	-0.444(5)
^{102}Ru	4.4809(18)	-0.263(4)
^{104}Ru	4.5098(20)	0

TABLE 4.10 – 1^{re} colonne : Racines carrées des carrés moyens des rayons de charge nucléaire des isotopes stables du ruthénium, $\langle r^2 \rangle_M^{1/2}$. 2^e colonne : Différences des carrés moyens des rayons de charge nucléaire entre les différents isotopes et l'isotope 104 [50].

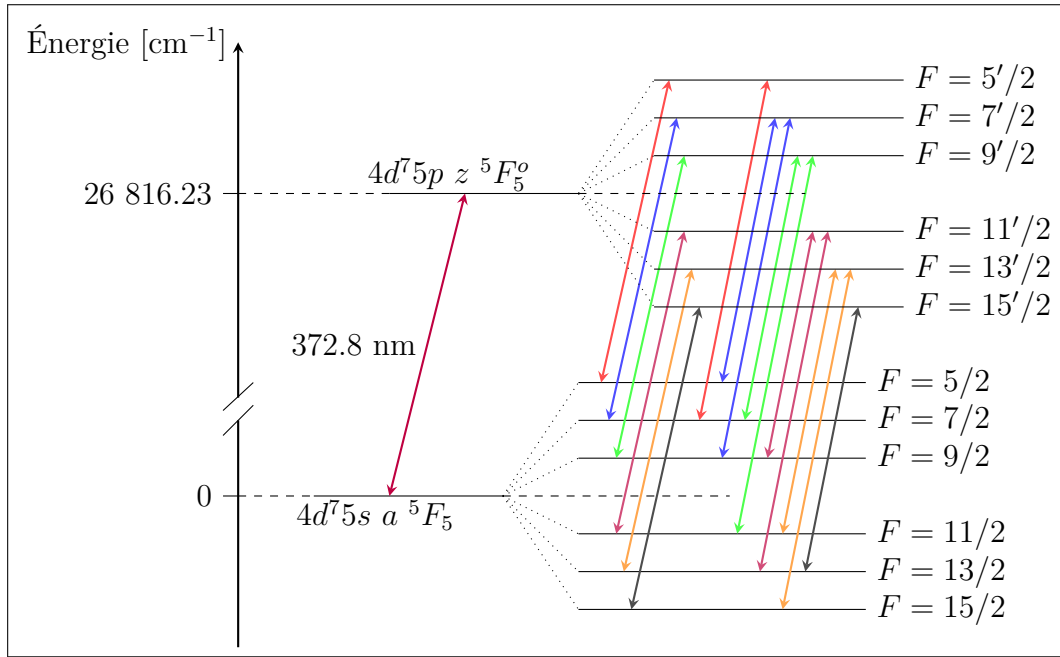


FIGURE 4.7 – Diagramme d'énergie de la structure hyperfine de la transition du ^{99}Ru et du ^{101}Ru à 372.8 nm. Les transitions hyperfines partageant le même niveau supérieur sont représentées dans la même couleur pour plus de clarté.

Isotope	$4d^7 5s \ ^5F_5$	
	A [MHz]	B [MHz]
^{99}Ru	-204.55658(14)	27.2781(51)
^{101}Ru	-229.292224(18)	158.9266(68)

TABLE 4.11 – Valeurs des constantes de structure hyperfine A et de couplage quadrupolaire B de la structure hyperfine du niveau $4d^7 5s \ ^5F_5$ du ^{99}Ru et du ^{101}Ru [53].

La raie à 372.8 nm du ruthénium a lieu entre le niveau fondamental $4d^7 5s \ ^5F_5$ et le niveau $4d^7 5p \ z \ ^5F_5^o$, séparés par un intervalle énergétique de $26\,816.23 \text{ cm}^{-1}$ [2]. Pour les isotopes du ruthénium possédant une structure hyperfine, cette raie d'absorption fait intervenir 16 transitions hyperfines. Nous devons également recenser le nombre de résonances crossover possibles en plus de ces 16 transitions :

- On dénombre 14 résonances crossover dans la configuration Λ . En effet, les niveaux $5'/2$ et $15'/2$ constituent les niveaux supérieurs de 2 transitions chacune (2 résonances possibles), tandis que les autres niveaux supérieurs sont chacun impliqués dans 3 transitions (4×3 résonances possibles).
- Nous avons le même nombre de crossovers possibles dans la configuration V que précédemment. Les niveaux $5/2$ et $15/2$ sont chacun impliqués dans deux

transitions (2 résonances possibles), tandis que les autres niveaux inférieurs le sont chacun dans 3 transitions (4×3 résonances possibles).

- Chaque transition peut être en résonance crossover avec toute autre transition qui ne partage pas un niveau commun. Un simple comptage de ces crossovers (en prenant soin d'éviter de prendre en compte deux fois la même transition) permet de recenser 92 résonances crossover possibles.

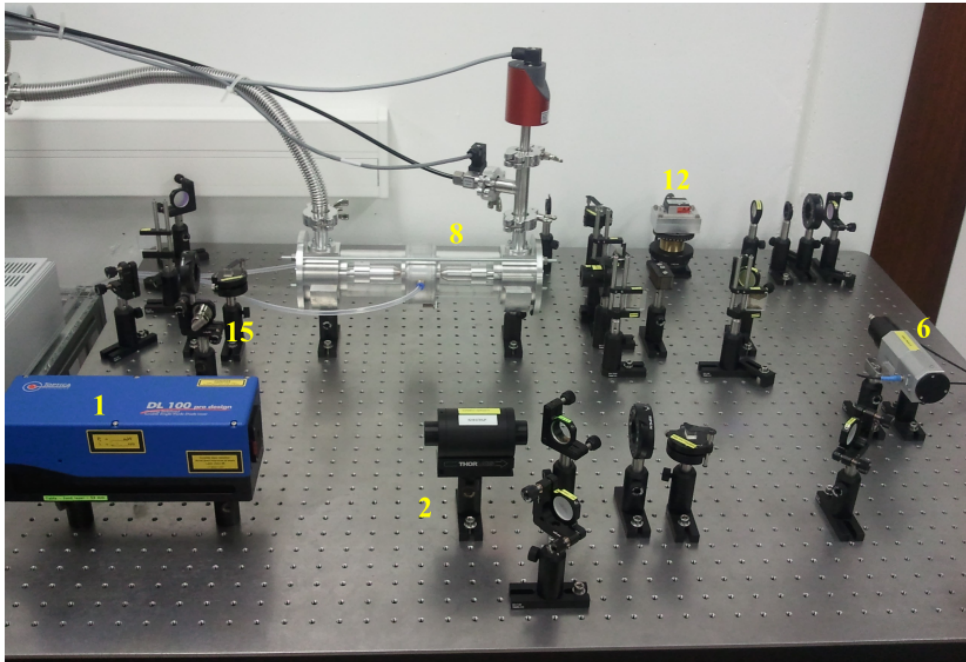
Le nombre de crossovers susceptibles d'être observés pour chacun des deux isotopes est alors de $2 \times 14 + 92 = 120$, ce qui rend le spectre hyperfin des isotopes 99 et 101 du ruthénium très complexe. Dans les spectres expérimentaux, cette complexité est d'autant plus grande que les sept isotopes sont présents dans notre cellule gazeuse. Les isotopes ^{99}Ru et ^{101}Ru sont donc responsables de $2 \times (120 + 16) = 272$ pics de résonance auxquels s'ajoutent les 5 transitions issues des 5 autres isotopes sans structure hyperfine, ce qui porte à 277 le nombre de pics d'absorption saturée susceptibles d'être observés dans un spectre expérimental. Comme nous le verrons à la Section 4.2.5, la plupart de ces résonances crossover sont trop faibles par rapport aux autres transitions (notamment celles correspondant aux isotopes pairs) pour être visibles.

4.2.2 Description du dispositif expérimental

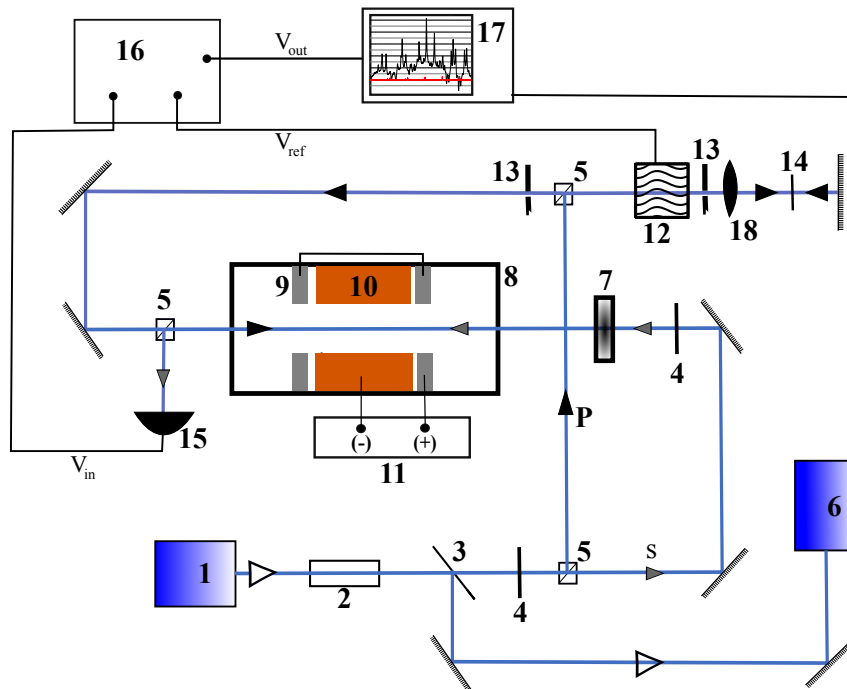
Pour l'enregistrement de nouveaux spectres du ruthénium, nous avons utilisé le même dispositif monté au laboratoire de Physique des Atomes Froids et Spectroscopie (IPNAS, ULg) dans le cadre du travail de fin d'études de Baumans [7]. Nous en donnons ici une description sommaire en donnant les caractéristiques indispensables des divers éléments du dispositif schématisé à la Figure 4.8. Les échantillons de poudre de ruthénium utilisés ont été fournis par la société Goodfellow (taille des grains de maximum de $450 \mu\text{m}$). Nous pouvons diviser le dispositif en sept éléments : une diode laser, une cathode creuse Cu-Xe, un dispositif de vide, un dispositif œil-de-chat, un dispositif de guidage optique, une cavité Fabry-Perot et un amplificateur lock-in.

La diode laser La diode laser utilisée est un modèle *DL 100 pro* de la société Toptica Photonics (Munich, Allemagne) montée en cavité étendue et produisant un rayonnement dont la largeur de bande est d'environ 1 MHz. À la sortie de la diode, la faisceau est polarisé linéairement et verticalement et possède une section droite elliptique d'environ 3×1 mm. La manipulation de la diode se fait par un module de contrôle permettant d'ajuster la température et le courant et donc la fréquence de la radiation laser. Un réglage de la tension appliquée au réseau de la cavité étendue est également possible afin d'ajuster la fréquence du balayage. Cette tension peut être choisie de manière à effectuer un balayage en fréquence allant de quelque MHz à plusieurs dizaines de GHz.

Le dispositif de guidage optique La radiation laser doit être divisée en une composante pompe et une composante sonde qui doivent toutes deux être amenées



(a)



(b)

FIGURE 4.8 – (a) Photographie du dispositif monté au laboratoire de Physique des Atomes Froids et Spectroscopie (IPNAS, ULg)[7] (b) Schéma du dispositif – 1 : diode laser. 2 : isolateur optique. 3 : lame séparatrice. 4 : lame demi-onde. 5 : cube séparateur. 6 : résonateur Fabry-Perot. 7 : polariseur. 8 : tube à décharge. 9 : anode. 10 : cathode en cuivre. 11 : générateur haute tension. 12 : AOM. 13 : iris. 14 : lame quart d'onde. 15 : photodiode. 16 : amplificateur lock-in. 17 : ordinateur. Le fréquencemètre n'est pas inclus dans ces illustrations

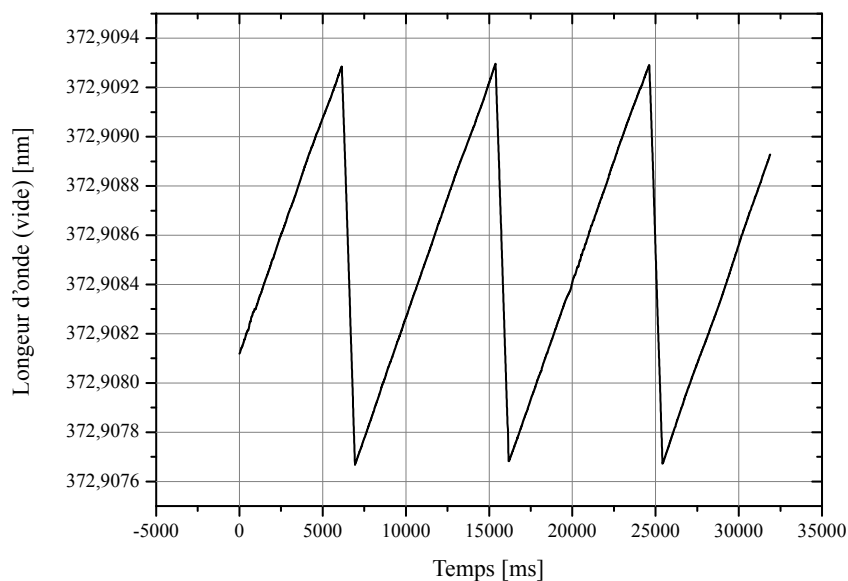


FIGURE 4.9 – Exemple de mesure effectuée au fréquencesmètre sur une durée de 30 s. Dans cet exemple, la longueur d'onde du laser est légèrement supérieure à la longueur d'onde de résonance. Le balayage en fréquence est inverse et asymétrique.

à la cathode creuse de façon à être contre-propageantes. Une fois émis par la diode, le faisceau rencontre un isolateur optique (modèle IO-5-375-LP de Thorlabs, USA). Cet élément permet de ne laisser passer le faisceau que dans un sens en se basant sur l'effet Faraday, ce qui permet d'éviter tout retour du faisceau dans la diode qui pourrait l'endommager. Après l'isolateur, le faisceau rencontre une lame séparatrice (modèle BSF10-UV, Thorlabs), qui permet d'envoyer une partie du faisceau vers une cavité Fabry-Perot et l'autre vers une lame demi-onde et un cube séparateur. Ce dernier va générer le faisceau sonde à proprement parler, qui est envoyé vers la cathode creuse, et le faisceau pompe qui est envoyé vers un dispositif « œil-de-chat » avant d'avoir au préalable traversé un cube séparateur polarisant. À la sortie de l'œil-de-chat, le faisceau pompe est envoyé vers la cathode creuse par deux miroirs dans le sens contraire au faisceau sonde. L'intensité du faisceau sonde est, au final, mesurée à l'aide d'une photodiode (modèle S2281-01, Hamamatsu) après avoir traversé la cathode.

La fréquence du laser est vérifiée à l'aide d'un fréquencesmètre *WS-7* (société HighFiness, Allemagne). Ce dispositif permet de mesurer directement la longueur d'onde du faisceau en temps réel et avec une grande précision (10^{-5} nm). Pour cela, lorsque le faisceau sonde est réceptionné par la photodiode, une partie de ce dernier est réfléchi. Cette partie réfléchi est captée par une fibre optique reliée au fréquencesmètre. De cette manière, ce dernier peut mesurer la longueur d'onde du laser en temps réel. Un exemple de mesure obtenue par cet appareil est illustré à

la Figure 4.9. Le balayage en fréquence est alors indirect (La fréquence diminue au cours du balayage) et asymétrique.

La cavité Fabry-Perot La cavité Fabry-Perot (modèle FPI 100-0355-3V0, Topica Photonics) est dotée d'un intervalle spectral libre de 1 GHz (donné avec une erreur de 1%). Lorsque la radiation émise par la diode est bien monomode, le Fabry-Perot transmet une série de pics espacés de 1 GHz lors du balayage en fréquence opéré par le module de contrôle de la diode. Une fois que cette information est superposée aux spectres enregistrés, elle permet de calibrer les spectres en fréquence, ce qui est indispensable pour déterminer les différents intervalles entre chaque pic du spectre et identifier les transitions auxquelles ils correspondent.

Le dispositif « œil-de-chat » Le rôle du dispositif œil-de-chat est de couper le faisceau pompe à intervalle régulier et cela à une fréquence extrêmement régulée. Son principe de fonctionnement est le suivant. Après avoir été réfléchi par le second cube séparateur, le faisceau pompe passe à travers un modulateur acousto-optique (AOM). Comme son nom l'indique, ce modulateur se base sur l'effet acousto-optique pour moduler l'intensité du faisceau pompe. Cet élément contient un verre déposé sur un cristal piezo-électrique. Une tension alternative définie par un générateur fait vibrer le piézo-électrique et par conséquent le verre dans lequel une onde ultrasonore se propage, ce qui provoque un changement de son indice de réfraction. Le faisceau traversant l'AOM est alors diffracté par diffraction de Bragg. Lorsque la fréquence de la modulation est maximale, l'ordre 1 de diffraction est celui ayant la plus grande intensité. Cette intensité est nulle lorsque la fréquence de la modulation est nulle également (ce qui correspond au cas où l'AOM n'est pas alimenté). Cet ordre est sélectionné par un iris au premier passage dans l'AOM. Le faisceau résultant traverse ensuite une lentille sphérique puis une lame quart d'onde avant d'être réfléchi par un miroir UV. Le faisceau traverse de nouveau l'AOM ainsi que le second cube séparateur. De nouveau, l'ordre 1 de diffraction est sélectionné en plaçant un deuxième iris après le cube séparateur. Le faisceau pompe final, polarisé perpendiculairement au faisceau sonde grâce au double passage dans la lame quart d'onde, est alors envoyé dans la cathode creuse tout en étant modulé en intensité à la fréquence de modulation de l'AOM.

La cathode creuse La cathode creuse en cuivre est l'élément central du dispositif. C'est dans celle-ci qu'est généré le gaz de ruthénium à partir des poudres. Dans la cathode circule un flux de xénon ionisé par un fort champ électrique créé par une alimentation à haute tension (modèle FR1 300, Glassman, USA) entre deux anodes situées de part et d'autre de la cathode. Les ions sont alors fortement accélérés dans la cathode et vont entrer en collision avec les atomes de ruthénium déposés au creux de celle-ci. Ces atomes sont alors éjectés et vont former le gaz de ruthénium. Ce processus constitue le principe du phénomène dit de *sputtering*. Notons que les atomes de ruthénium éjectés après collision se trouvent dans différents états excités (de même pour les atomes de xénon ionisés) et que ceux-ci se désexcitent par émission spontanée en émettant en partie dans l'ultraviolet.

Le dispositif de vide Pour que le phénomène de sputtering puisse avoir lieu, il est nécessaire d'effectuer le vide dans la cathode creuse. Celui-ci est assuré par une pompe turbomoléculaire (TMH 071P, Pfeiffer, Allemagne) qui permet de maintenir une pression de 0.7 mbar dans la cathode. Enfin, notons que ce système de pompage est couplé à un système d'évacuation qui permet de récolter le gaz résiduel de la cathode contenant du ruthénium (qui pour rappel est un élément toxique et corrosif) et de l'évacuer à l'extérieur du laboratoire.

L'amplificateur lock-in L'amplificateur lock-in (modèle SR 830, Stanford Research System, USA) va permettre d'extraire le Lamb dip du profil Doppler (voir Figure 2.6). Nous ne décrivons pas ici le fonctionnement d'un amplificateur lock-in (voir la Réf [7]). Dans notre cas, la fréquence de référence est donnée par la fréquence du modulateur acousto-optique et qui correspond donc à la fréquence à laquelle apparaissent les Lamb dip dans le profil Doppler. L'amplificateur lock-in va extraire la composante du signal relative au Lamb dip et l'amplifier. Cette extraction se fait au moyen d'un filtre passe-bas caractérisé par une certaine fréquence de coupure. Cette dernière est reliée à une constante de temps qui constitue un paramètre important de l'amplificateur. Cette constante de temps doit être ajustée de manière à ce que le signal issu des Lamb dip soit extrait le mieux possible en atténuant le bruit au maximum. De plus, il faut tenir compte de la fréquence de balayage du laser, qui doit être inférieure à la fréquence de coupure pour ne pas être atténuée par le lock-in. Ceci s'exprime par la condition [7]

$$\tau < \frac{1}{2\pi\nu_{bal}}, \quad (4.6)$$

où τ est la constante de temps et ν_{bal} est la fréquence de balayage. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour la constante de temps, qui doit être la plus grande possible pour atténuer et éliminer un maximum de bruit mais pas trop grande pour ne pas perdre le signal utile.

4.2.3 Spectres expérimentaux

L'enregistrement de spectres du ruthénium à 372.8 nm a été initié par Baumans [7] dans le cadre de son travail de fin d'études. Un de ses spectres est représenté à la Figure 4.10. Ces spectres font apparaître une zone centrale de forte intensité et de pauvre résolution dont nous pensons qu'elle pourrait provenir de ce que l'obturation du faisceau pompe n'était pas totale et que le mécanisme d'extraction lock-in des pics de saturation n'aurait pas fonctionné de manière optimale. D'autres spectres ont été par la suite enregistrés au cours de l'année précédant notre travail par De Jesus Teixeira [44] dans le cadre d'un travail de stage. Ces nouveaux spectres, dont un exemple est illustré à la Figure 4.11, montrent des Lamb dips dont les rapports d'intensité sont significativement différents par rapport aux spectres de Baumans. Pour tenter de comprendre l'origine de cette différence qui restait inexplicée, nous avons procédé à l'enregistrement de nouveaux spectres dans le cadre de ce travail. Deux de ces nouveaux spectres sont repris à la Figure 4.12. Ceux-ci ont permis de

mettre au jour plusieurs observations.

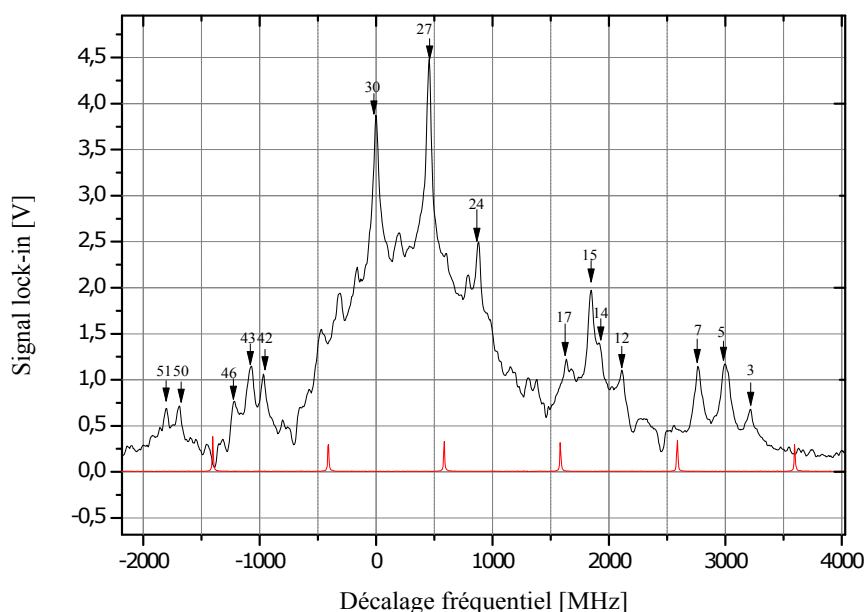


FIGURE 4.10 – Exemple de spectre de saturation du ruthénium à 372.8 nm enregistré par Baumans [7]. La correspondance pour la numérotation des pics est donnée à la Figure 4.11. Puissance du faisceau sonde et pompe : ~ 0.7 mW et ~ 0.93 mW, respectivement. Fréquence de modulation du faisceau pompe : 10 kHz. Constante de temps du lock-in : 10 ms. Sensibilité : $50 \mu\text{V}$. Courant dans la cathode : 150 mA pour une tension de 670 V. Pression dans la cathode : 0.7 mbar. Élargissement des raies : ~ 75 MHz.

Les spectres 4.11 et 4.12 sont relativement similaires et présentent le même nombre de Lamb dips. Quelques différences au niveau de l'intensité relative de certains pics peuvent être décelées. Ces différences peuvent être associées aux différentes intensités des lasers utilisés pour enregistrer ces spectres. Une importante observation peut être faite en analysant les spectres 4.12 : l'intensité des pics n'est pas constante au cours du temps. En effet, le premier spectre de la Figure 4.12a a été enregistré seulement quelques secondes après l'allumage de la décharge dans la cathode creuse tandis que le second (Figure 4.12b) fut enregistré après plusieurs minutes. On observe que la hauteur des pics centraux décroît après allumage de la décharge dans la cathode. Cette caractéristique est d'autant plus étrange qu'elle n'est pas partagée par tous les Lamb dips. Si on observe l'évolution au cours du temps de la hauteur des pics périphériques, nous constatons que celle-ci augmente pour ces derniers. Nous pouvons néanmoins constater que le spectre 4.12a se rapproche de par son aspect général du spectre 4.10 et que le spectre 4.12b quant à lui est plutôt similaire à 4.11. Le caractère non-constant de l'intensité des pics semble donc être le lien entre les spectres de Baumans et les spectres 4.11. L'observation d'un tel comportement étrange des pics reste à ce jour inexpliqué. Des études complémentaires seront nécessaires pour déterminer

l'origine de ce phénomène prenant place dans la cathode creuse.

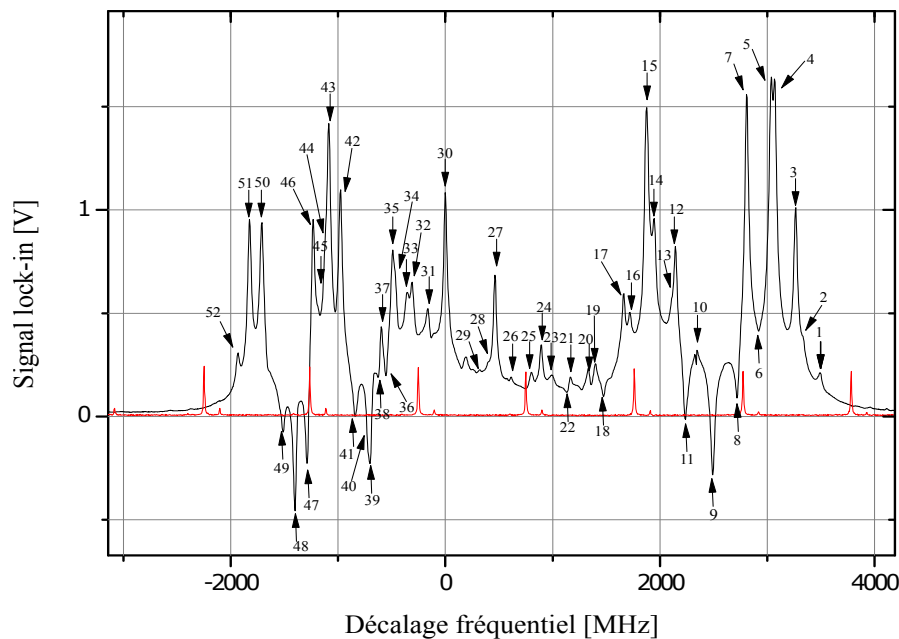


FIGURE 4.11 – Exemple de spectre expérimental enregistré pour la raie du ruthénium par De Jesus Teixeira [44]. C'est sur base de huit spectres similaires que les écarts fréquentiels entre les différents pics furent mesurés (voir Tableau 4.12). On remarque la différence significative entre ce spectre et celui de la Figure 4.10. Puissance des faisceaux sonde et pompe : ~ 0.43 mW et ~ 0.66 mW, respectivement. Fréquence d'obturation : 10 kHz. Constante de temps du lock-in : 10 ms. Sensibilité : $50 \mu\text{V}$. Courant dans la cathode : 150 mA pour une tension de 700 V. Pression dans la cathode creuse : 0.7 mbar. Élargissement des raies : ~ 65 MHz

Nous avons analysé huit spectres similaires à celui de la Figure 4.11. Sur base de cette analyse, nous avons déterminé les écarts fréquentiels entre tous les pics numérotés de la Figure 4.11. Ces écarts sont donnés au Tableau 4.12. Les positions des pics et leur incertitude respective ont été obtenues après avoir calculé la moyenne pondérée des écarts fréquentiels ainsi que l'incertitude sur cette moyenne à partir des huit spectres ajustés en tenant compte de l'incertitude expérimentale, donnée par la calibration des spectres par les pics du résonateur Fabry-Perot. Nous avons déterminé ces écarts fréquentiels par rapport à la position du pic de l'isotope 104 afin de se rattacher à l'article d'Angeli&Marinova [50] (voir Tableau 4.10).

Dans les huit spectres analysés, la largeur à mi-hauteur des pics a été estimée à 65 MHz. Sachant que les spectres ont été enregistrés pour une puissance du faisceau pompe et sonde de maximum 0.66 et 0.43 mW respectivement et que la section des faisceaux laser était d'environ 2 mm^2 , l'intensité cumulée des faisceaux laser était de l'ordre de 0.54 mW/mm^2 , soit environ 1.6 fois l'intensité de saturation (voir Tableau 4.8). Le produit de l'élargissement naturel et de puissance $\Gamma\sqrt{1 + s/2\pi}$ valait par

conséquent environ 21 MHz. On peut en déduire que l'élargissement collisionnel devait valoir approximativement 44 MHz.

Lamb dip	$\delta\nu_L$ [MHz]	Lamb dip	$\delta\nu_L$ [MHz]	Lamb dip	$\delta\nu_L$ [MHz]
1	3468.9(5.9)	19	1396.7(2.7)	37	-593.1(2.1)
2	3309.3(6.2)	20	1327.5(2.8)	38	-620.9(1.5)
3	3241.6(5.8)	21	1164.6(12)	39	-697.9(2.8)
4	3050.9(5.3)	22	1129.76(73)	40	-711.6(2.2)
5	3013.6(5.3)	23	993.4(1.9)	41	-834.9(2.6)
6	2925.3(6.3)	24	891.0(1.3)	42	-972.8(3.3)
7	2791.6(4.6)	25	801.3(1.5)	43	-1078.6(3.5)
8	2698.6(4.6)	26	614.9(1.4)	44	-1112.4(4.5)
9	2478.0(4.1)	27	463.8(1.3)	45	-1179.8(5.8)
10	2330.4(3.9)	28	396.4(1.2)	46	-1225.0(3.4)
11	2227.7(3.8)	29	322.5(2.2)	47	-1280.7(3.6)
12	2131.7(3.9)	30	0.0(0)	48	-1393.9(3.8)
13	2082.4(7.2)	31	-164.16(87)	49	-1503.6(4.0)
14	1934.1(3.6)	32	-306.80(72)	50	-1701.9(4.1)
15	1865.6(3.3)	33	-350.2(1.5)	51	-1812.5(4.0)
16	1712.2(2.7)	34	-463.0(2.5)	52	-1922.3(4.2)
17	1650.6(3.4)	35	-485.3(2.0)		
18	1465.6(2.9)	36	-549.3(2.0)		

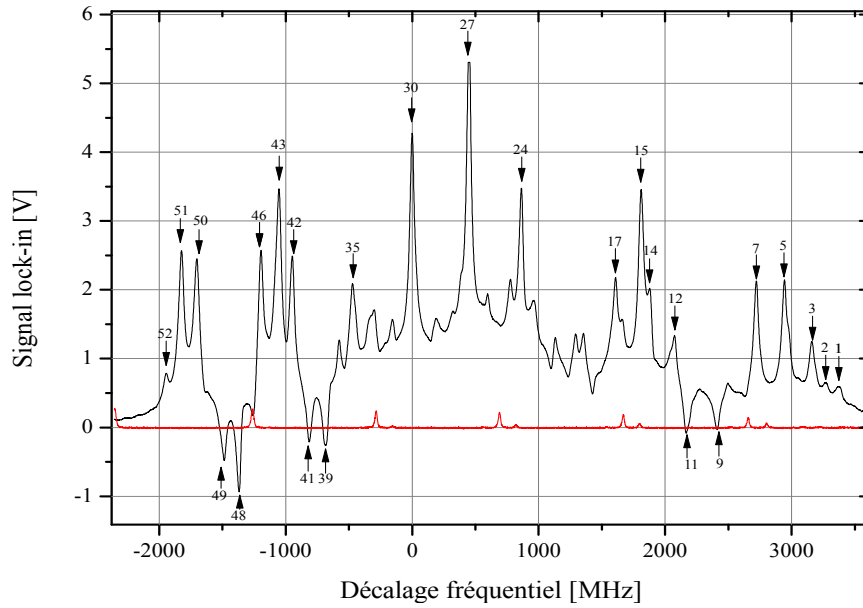
TABLE 4.12 – Mesures des écarts fréquentiels entre les Lamb dips apparaissant dans le spectre du ruthénium à 372.8 nm. Écarts mesurés par rapport au pic de l'isotope 104 (numéroté 30) à partir de l'ajustement de huit spectres similaires à celui de la Figure 4.11. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard sur base de l'échantillon des huit spectres.

4.2.4 Diagramme de King et constantes de structure hyperfine

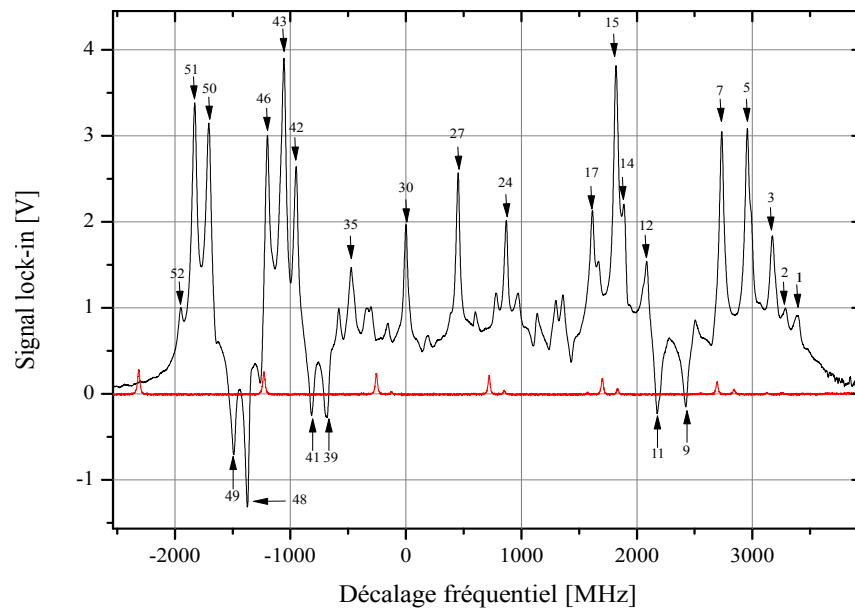
Grâce aux spectres expérimentaux, nous procédons ici à la détermination des coefficients de déplacement isotopique k_{SMS} , F ainsi que les constantes de structure hyperfine A' et de couplage quadrupolaire B' pour la raie d'absorption étudiée après qu'une identification de quelques Lamb dips soit proposée.

Identification des pics

Pour procéder à l'identification des pics, nous basons notre raisonnement en considérant que l'intensité des pics associés aux différents isotopes doit refléter l'abondance relative de ces derniers. Ce critère est difficile à appliquer à nos spectres étant donné la discussion de la Section 4.2.3. Néanmoins, si nous nous attardons sur le spectre 4.12a, nous pouvons observer quatre pics qui pourraient



(a) Spectre enregistré juste après l'allumage de la décharge dans la cathode.



(b) Spectre enregistré plusieurs minutes après l'allumage de la décharge dans la cathode.

FIGURE 4.12 – Exemples de spectres expérimentaux du ruthénium à 372.8 nm enregistrés dans le cadre de ce travail. On peut observer la présence d'une seconde composante de faible amplitude dans le faisceau laser apparaissant en fin de balayage. Puissance des faisceaux sonde et pompe : $\sim 100 \mu\text{W}$ et $\sim 300 \mu\text{W}$, respectivement. Fréquence d'obturation : 10 kHz. Constante de temps de l'amplificateur lock-in : 300 μs . Sensibilité : 10 mV. Courant dans la cathode creuse : 140 mA pour un tension de 689 V. Pression dans la cathode creuse : 0.7 mbar. (a) Spectre enregistré quelques secondes après l'allumage de la cathode. Les pics centraux sont alors de forte intensité. (b) Après quelques minutes, les pics centraux diminuent en intensité jusqu'à disparaître. Les pics périphériques sont quant à eux toujours présents et ont gagné en intensité.

(au moins partiellement) satisfaire ce critère. En effet, le pic le plus central numéroté 27 semble être le plus intense à l'allumage de la cathode. Comme l'isotope 102 du ruthénium est le plus abondant (voir Tableau 4.9), nous supposons que ce pic est associé à cet isotope. À partir de ce pic, nous proposons que le second pic le plus intense, numéroté 30, et situé juste à gauche du pic du ^{102}Ru sur la Figure 4.12a, soit associé à l'isotope 104 et que celui numéroté 24 corresponde à l'isotope 100, conformément à leur abondance relative respective. Nous suggérons également que le pic du ^{96}Ru est associé au pic 15, celui apparaissant comme le troisième en intensité et est situé à droite du pic 24 sur le spectre 4.12a. Bien que cette proposition soit en apparente contradiction avec le critère énoncé plus haut, nous pouvons supposer que ce pic est devenu plus intense que celui de l'isotope 100 durant le court intervalle de temps entre l'allumage de la décharge et l'enregistrement du spectre (quelques secondes) au cours duquel les pics centraux ont perdu de leur intensité.

Concernant l'identification de pics associés à des transitions hyperfines, nous proposons que les deux pics 51 et 52 situés aux plus basses fréquences sont respectivement associés aux transitions $5/2 - 5'/2$ et $5/2 - 7'/2$ de l'isotope 101, car au sein de leur structure hyperfine, ces transitions ont toujours lieu aux plus basses fréquences selon la formule de Casimir (1.27). De plus, à la vue de notre identification des pics associés aux isotopes sans structure hyperfine, on observe que les raies associées aux isotopes les plus lourds semblent correspondre à des transitions de fréquence plus faible que celles des isotopes légers. De là, nous déduisons que ces pics associés à l'isotope 101 doivent se situer à l'extrémité du spectre. Nous proposons finalement que la transition $15/2 - 15'/2$ du 101 est associée au pic 7 situé dans la partie haute fréquence du spectre, étant donné que cette transition a lieu à haute fréquence au sein de la structure hyperfine. Ce pic doit cependant se trouver à une fréquence plus basse que le même pic associé à l'isotope 99, qui doit par conséquent correspondre au pic 5.

Diagramme de King du ruthénium à 372.8 nm

Sur base des identifications proposées précédemment, les déplacements isotopiques $\delta\nu_{96,104}$, $\delta\nu_{100,104}$ et $\delta\nu_{102,104}$ s'établissent comme indiqué au Tableau 4.13. Ces déplacements isotopiques nous permettent de tracer un diagramme de King relatif à la raie d'absorption que nous étudions. Ce diagramme est illustré à la Figure 4.13. De ce diagramme, nous pouvons extraire le k_{SMS} et le coefficient de volume F de cette raie. Les valeurs de ces paramètres sont données au Tableau 4.14. Nous pouvons noter que l'incertitude sur le k_{SMS} et le coefficient F provient essentiellement de l'incertitude sur les carrés moyens des rayons de charge nucléaire et du fait que seuls trois points ont pu être déterminés pour tracer ce diagramme. Une méthode pour obtenir davantage de points serait de déterminer les centroïdes des isotopes 98, 99 et 101. Ceci nécessite l'identification de plus de pics et rend par conséquent cruciale l'obtention de spectres d'encore meilleure qualité où la problématique de la dépendance dans le temps de l'intensité des pics est résolue ou tout du moins comprise.

Paires d'isotopes [M, M']	Déplacement isotopique $\delta\nu_{M, M'}$ [MHz]	$\mu_{M, M'} \delta \langle r^2 \rangle_{M, M'}$ [fm ² uma]	$\mu_{M, M'} \delta \nu_{M, M'}^{RIS}$ [GHz uma]
[96,104]	-1865.6(3.3)	1331.9(3.7)	-2765.7(4.1)
[100,104]	-891.0(1.3)	1312.7(7.8)	-2752.7(3.4)
[102,104]	-463.8(1.3)	1392(21)	-2895.3(6.9)

TABLE 4.13 – Tableau des déplacements isotopiques de la transition du ruthénium entre les paires d'isotopes [96-104], [100-96], [102-104].

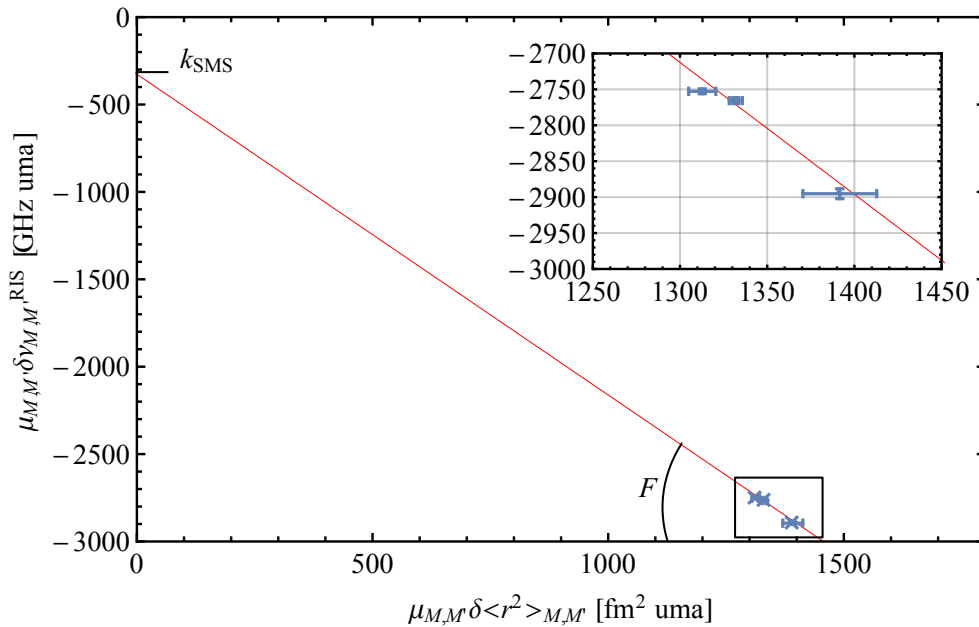


FIGURE 4.13 – Diagramme de King de la transition $4d^7 5s a \ ^5F_5 - 4d^7 5p z \ ^5F_5^o$ du ruthénium déterminé à partir des déplacements isotopiques entre les isotopes [96-104], [100-104], [102-104] donnés au Tableau 4.13.

$4d^7 5s a \ ^5F_5 - 4d^7 5p z \ ^5F_5^o$		
	k_{SMS} [GHz uma]	F [GHz fm ⁻²]
Ru	-326(675)	-1.83(0.51)

TABLE 4.14 – Valeurs des paramètres de déplacement isotopique k_{SMS} et F du ruthénium pour la transition $4d^7 5s \ ^5F_5 - 4d^7 5p \ ^5F_5^o$ à 372.8 nm.

Constante de structure hyperfine et de couplage quadrupolaire

Nous pouvons à présent tenter d'estimer les constantes de structure hyperfine et de couplage quadrupolaire du niveau supérieur de la transition $4d^7 5s a^5 F_5 - 4d^7 5p z^5 F_5^o$ pour les isotopes 99 et 101. Pour cela, il nous suffit de mesurer l'écart entre la transition $15/2 - 15'/2$ et $5/2 - 5'/2$ de l'isotope 101 ainsi que celui entre la transition $15/2 - 15'/2$ et $5/2 - 7'/2$. En effet, grâce aux relations (1.30), il nous suffit de calculer les constantes A' et B' d'un seul des deux isotopes pour directement connaître les mêmes constantes associées à l'autre. Pour calculer les constantes A'_{101} et B'_{101} , il nous faut revenir à la formule de Casimir (1.27). Si on note

$$\begin{cases} \delta_1 = \nu_{\frac{15}{2}, \frac{15}{2}} - \nu_{\frac{5}{2}, \frac{5}{2}}, \\ \delta_2 = \nu_{\frac{15}{2}, \frac{15}{2}} - \nu_{\frac{5}{2}, \frac{7}{2}}, \end{cases} \quad (4.7)$$

nous sommes en face d'un système de deux équations algébriques que nous pouvons résoudre pour A'_{101} et B'_{101} . L'exécution de ce calcul permet de trouver

$$\begin{cases} A'_{101} = A_{101} \frac{13}{12} - B_{101} \frac{13}{1800} + \delta_1 \frac{6}{385} + \delta_2 \frac{1}{42}, \\ B'_{101} = A_{101} \frac{25}{2} - B_{101} \frac{1}{12} + \frac{5}{77}(-48\delta_1 + 55\delta_2). \end{cases} \quad (4.8)$$

Sur base des huit mêmes spectres qui ont permis de mesurer les déplacements isotopiques, nous avons déterminé les écarts δ_1 et δ_2 . Ces résultats sont reportés au Tableau 4.15. Grâce à ces écarts aux relations (4.8), les constantes A'_{101} et B'_{101} ont pu être calculées. Les valeurs obtenues sont données au Tableau 4.16. Au moyen des relations (1.30) et des constantes du Tableau 4.16, les constantes A'_{99} et B'_{99} ont également pu être calculées et sont reprises au Tableau 4.17.

Isotope	δ_1 [MHz]	δ_2 [MHz]
^{101}Ru	4604.1(4.6)	4713.9(4.6)

TABLE 4.15 – Décalage fréquentiel entre le pic de résonance de la transition $15/2 - 15'/2$ du ^{101}Ru et les pics associés aux transitions $5/2 - 5'/2$ et $5/2 - 7'/2$.

Isotope	$4d^7 5p z^5 F_5^o$	
	A' [MHz]	B' [MHz]
^{101}Ru	-65.6(4.6)	-394.5(4.6)

TABLE 4.16 – Constante de structure hyperfine et constante de couplage quadrupolaire du niveau $4d^7 5p z^5 F_5^o$ pour le ^{101}Ru déterminées à partir des spectres expérimentaux.

Isotope	$4d^7 5p z \ ^5F_5^o$	
	A' [MHz]	B' [MHz]
^{99}Ru	-58.4(1.1)	-67.7(3.3)

TABLE 4.17 – Constante de structure hyperfine et constante de couplage quadrupolaire du niveau $4d^7 5p z \ ^5F_5^o$ pour le ^{99}Ru extrapolées à partir de celles du ^{101}Ru via les relations (1.30).

Les différents paramètres de structures hyperfines et de déplacements isotopiques étant à présent déterminés, les simulations du spectre du ruthénium à 372.8 nm peuvent être générées.

4.2.5 Simulations

Dans cette section, nous appliquons les formules de Bordé&Bordé et les équations de Bloch optiques pour simuler à la fois le spectre hyperfin du ^{99}Ru et du ^{101}Ru ainsi que le spectre d'absorption saturée total de cet atome à 372.8 nm. De la même façon que pour le ^{57}Fe , nous pouvons également construire les diagrammes des groupes de vitesse (voir Figure 4.3) pour les deux isotopes impairs du ruthénium. Ces diagrammes sont représentés à la Figure 4.14. En observant ces diagrammes, nous pouvons bien dénombrer 16 transitions hyperfines ainsi que 120 résonances crossover possibles, ce qui est bien conforme au calcul de la Section 4.2. Nous pouvons également observer qu'un certain nombre de crossovers se situent à des positions très proches l'une de l'autre, voire se superposent complètement. Ceci constitue la marque de la complexité de ces spectres, d'autant plus que dans les spectres expérimentaux, les crossovers de l'isotope 99 se superposent avec ceux de l'isotope 101, ce qui accroît la complexité du spectre d'absorption total. Cette complexité est bien visible dans les spectres expérimentaux vu le nombre de pics (environ 40) de faible intensité qu'il est possible d'observer. On peut également observer que certains crossovers sont associés à des groupes de vitesse élevée (proche de 1000 m/s). Nous pouvons dès lors déduire que ces crossovers ont d'office une faible intensité étant donné que vu la distribution de Maxwell-Boltzmann (2.4), peu d'atomes sont dotés d'une telle vitesse. En effet, dans le cas de l'isotope 99 et pour une température de 800K, la vitesse moyenne $\bar{v}_{\text{MB}} = 2\sqrt{2/\pi} \sigma_{\text{MB}}$ vaut environ 414 m/s et la vitesse la plus probable $v_{\text{mpMB}} = \sqrt{2} \sigma_{\text{MB}} \approx 367$ m/s. Ces vitesses sont fort similaires dans le cas de l'isotope 101. Les distributions de Maxwell-Boltzmann pour la composante v_z (donnée par la relation (2.4)) et pour le module v de la vitesse donnée par la relation en coordonnées sphériques

$$F_{\text{MB}}(v) = \frac{4\pi}{(\sqrt{2\pi} \sigma_{\text{MB}})^3} v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2\sigma_{\text{MB}}^2}\right), \quad (4.9)$$

sont illustrées à la Figure 4.15.

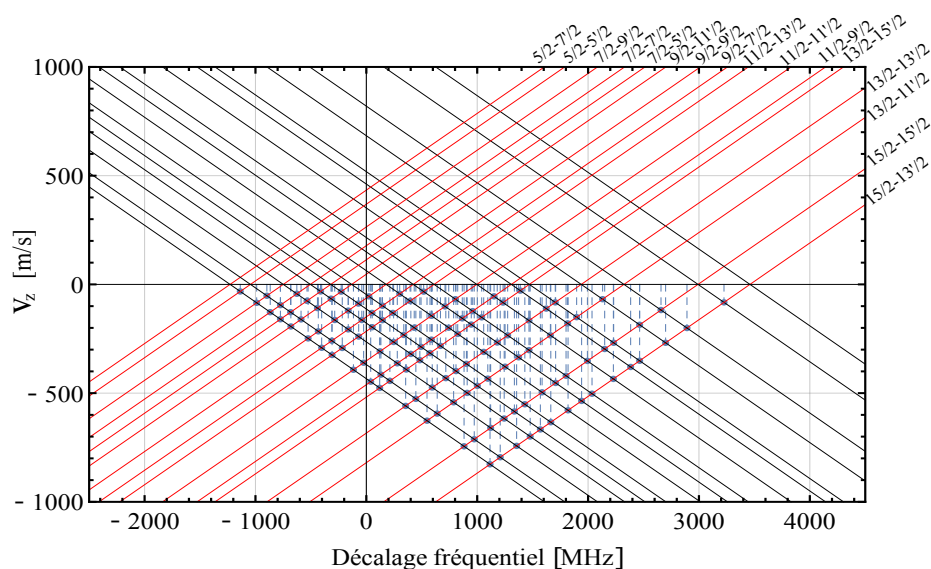
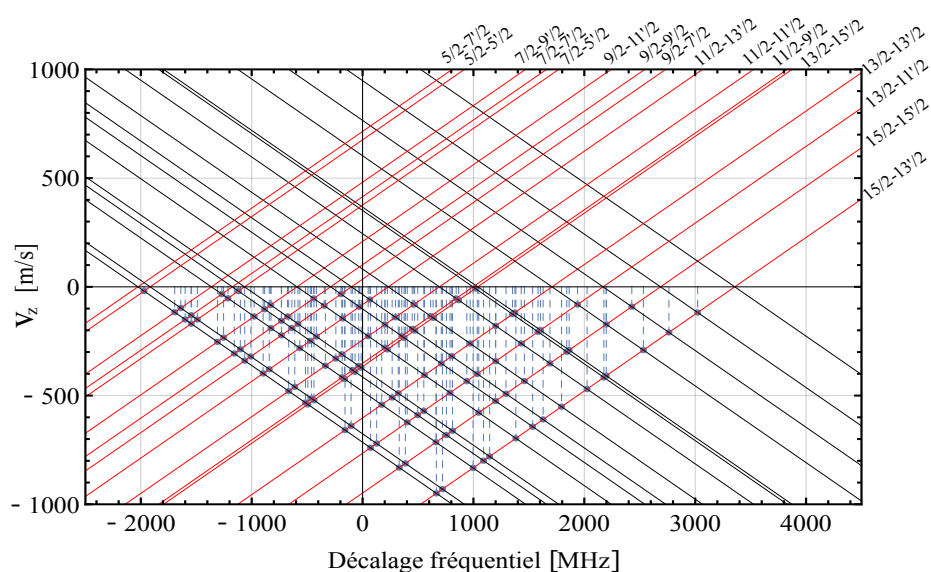
(a) Diagramme des groupes de vitesse pour le ^{99}Ru (b) Diagramme des groupes de vitesse pour le ^{101}Ru

FIGURE 4.14 – Diagrammes des groupes de vitesse pour le ^{99}Ru et ^{101}Ru tenant compte des déplacements isotopiques. On peut compter 120 intersections entre les différentes droites pour chaque diagramme, ce qui traduit la présence de 120 résonances crossover associées à chaque isotope. Seules les intersections correspondant à un groupe vitesse négatif sont mises en évidence par un point bleu pour plus de clarté.

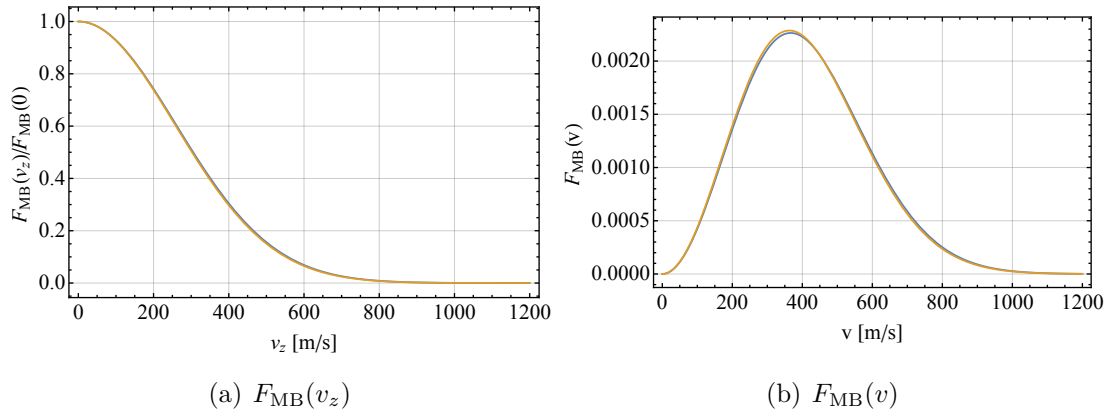


FIGURE 4.15 – Distributions de Maxwell-Boltzmann pour l'isotope 99 (courbe bleue) et 101 (courbe orange) du ruthénium à la température $T = 800$ K. Les deux courbes sont fortement confondues.

Simulations via les formules de Bordé&Bordé

Les mêmes relations (4.2) et (4.4) utilisées dans le cas du fer sont appliquées au cas du ruthénium. Ces relations sont rappelées ci-dessous en adaptant les notations au ruthénium :

$$S_{hf} = \sum_{i=99,101} a_r(i\text{Ru}) \sum_l \frac{\mathcal{J}_{l,hf/co}^{BB}}{\sum_k \mathcal{J}_{k,hf}^{BB}} L(\nu_{res,l} + \delta\nu_{M_i,104}, w), \quad (4.10)$$

$$S_f = \sum_i a_r(i) L(\delta\nu_{M_i,104}, w). \quad (4.11)$$

Les simulations des signaux issus des structures hyperfines des isotopes 99 et 101 ainsi que le spectre d'absorption total sont illustrés aux Figures 4.16 et 4.18. Ces simulations sont centrées sur le pic de l'isotope 104. Les signes des résonances crossover sont donnés selon la discussion de la Section 2.2 : les crossovers en configuration Λ sont associés à un signe négatif, ceux en configuration V à un signe positif. Pour rappel, ceux ne partageant pas un niveau commun ne sont pas pris en compte par Bordé&Bordé.

Simulations via les EBO

Pour simuler les spectres du ruthénium, les relations (4.4) et (4.5) sont réutilisées en changeant les notations nécessaires comme précédemment. Les spectres simulés sont représentés aux Figures 4.17 et 4.19. Pour ces simulations, le temps d'intégration est fixé à $10 \Gamma^{-1}$ s et les intensités des faisceaux sonde et pompe sont respectivement d'environ 8 mW/cm^2 et 70 mW/cm^2 . Dans le cas du ruthénium, 43 EBO sont nécessaires pour chaque résonance. Par conséquent, le nombre total d'équations est donc de $43 \times (16 + 120) = 5848$.

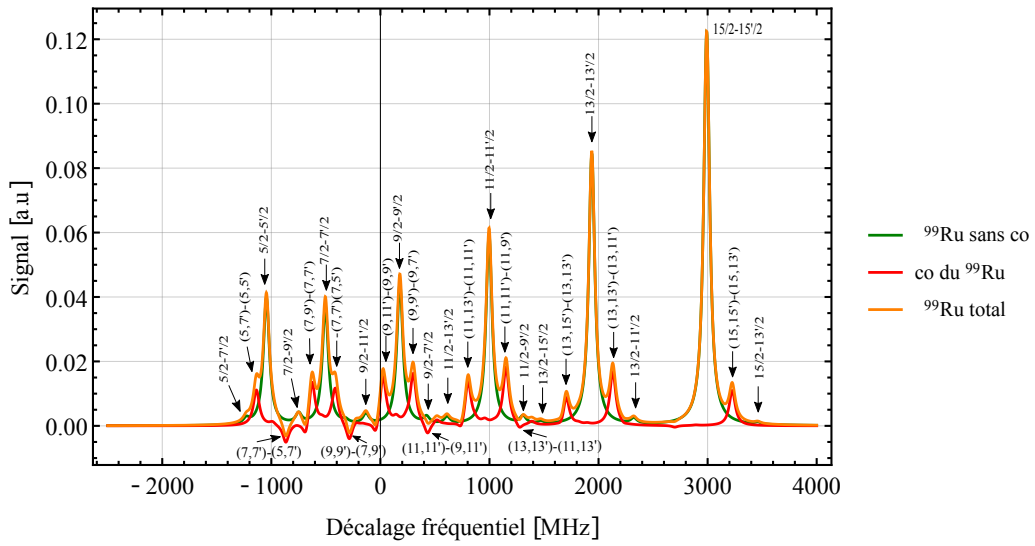
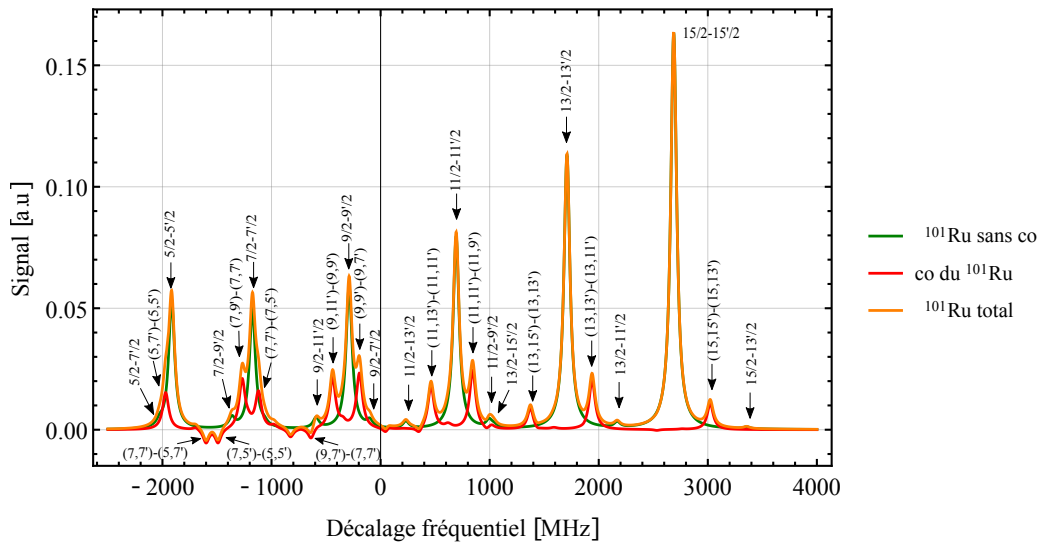
(a) Spectre hyperfin du ^{99}Ru (b) Spectre hyperfin du ^{101}Ru

FIGURE 4.16 – Simulations par les formules de Bordé&Bordé du spectre d'absorption saturée du ^{99}Ru et du ^{101}Ru à 372.8 nm. Simulations générées à partir des constantes données aux Tableaux 4.14, 4.16 et 4.17. Élargissement des raies de 65 MHz. Seuls les pics les plus visibles ont été annotés. Pour les crossovers, les transitions sont indiquées sans les facteurs « $1/2$ » pour plus de clarté.

4.2.6 Analyse des résultats

Une première remarque sur l'aspect global des deux spectres 4.18 et 4.19 peut être faite en les comparant aux spectres expérimentaux. Les simulations ne semblent pas reproduire les intensités relatives des pics périphériques ob-

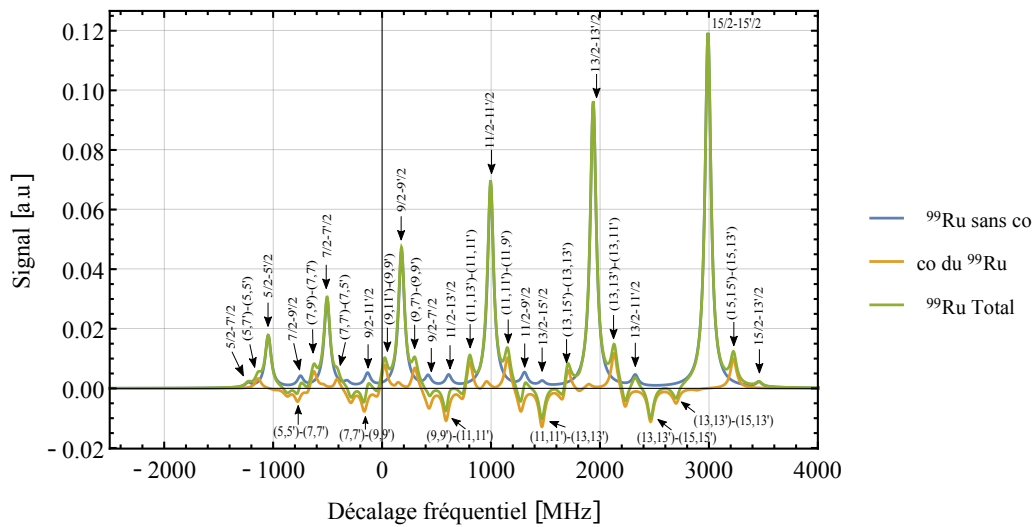
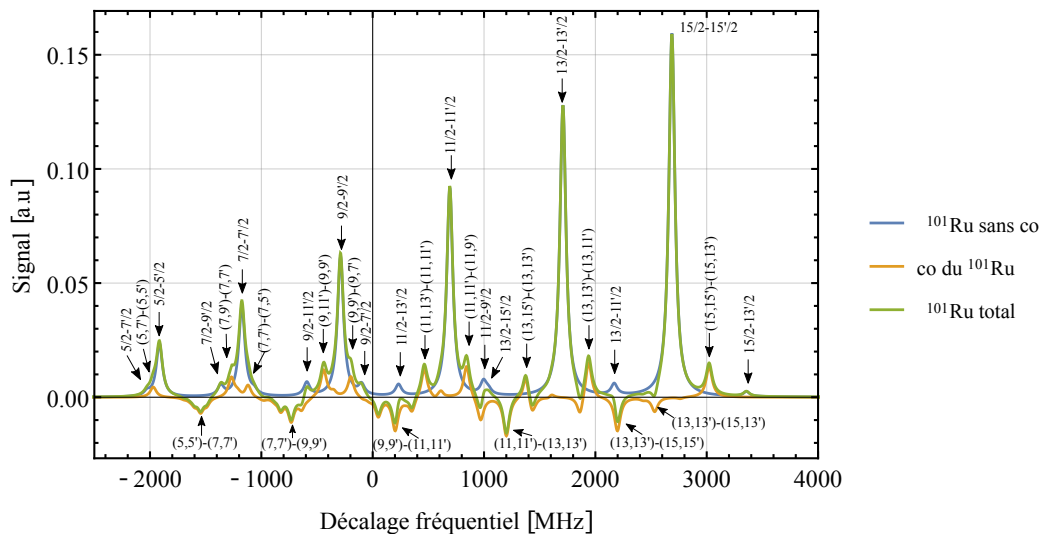
(a) Spectre hyperfin du ^{99}Ru (b) Spectre hyperfin du ^{101}Ru

FIGURE 4.17 – Simulations par les équations de Bloch optiques du spectre d'absorption saturée du ^{99}Ru et du ^{101}Ru à 372.8 nm. Simulations générées à partir des constantes données aux Tableaux 4.14, 4.16 et 4.17 pour un temps d'intégration de $10 \Gamma^{-1} \text{ s}$ et pour une intensité des faisceaux sonde et pompe de $8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ et $70 \text{ mW}/\text{cm}^2$ respectivement. Élargissement des raies de 65 MHz. Seuls les pics les plus visibles ont été annotés. Pour les crossovers, les transitions sont indiquées sans les facteurs « $1/2$ » pour plus de clarté.

servés dans ces derniers. Cependant, nous savons que ces spectres présentent des comportements qui restent à l'heure actuelle inexpliqués concernant précisément ces pics périphériques dont les intensités relatives augmentent avec le

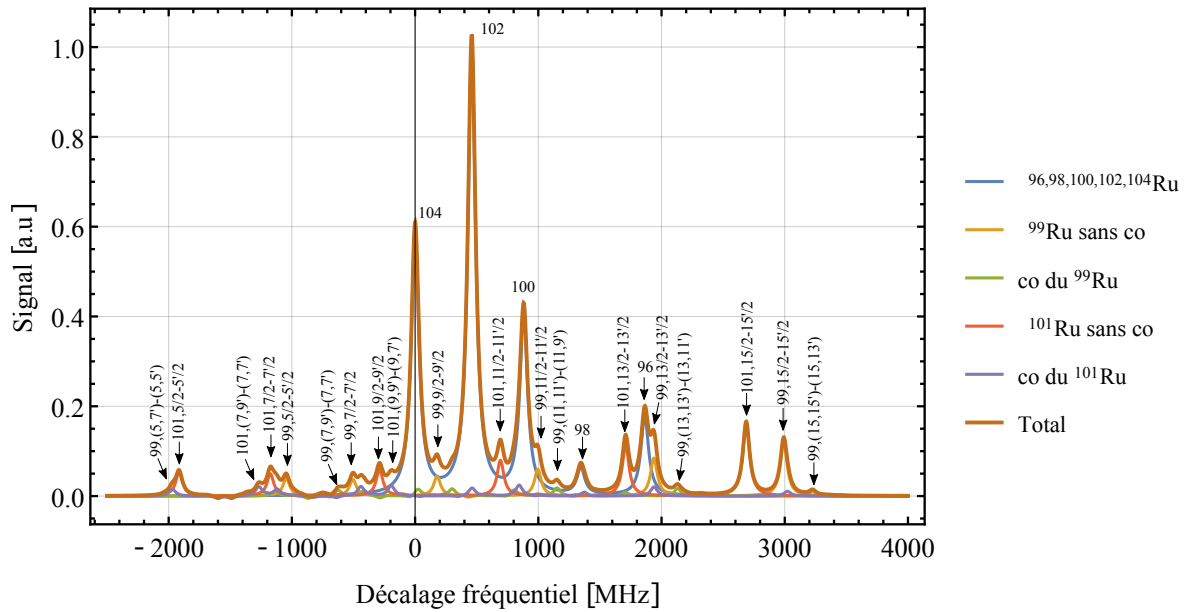


FIGURE 4.18 – Simulation par les formules de Bordé&Bordé du spectre d'absorption saturée total du ruthénium à 372.8 nm. Simulation générée à partir des constantes données aux Tableaux 4.14, 4.16 et 4.17. Élargissement des raies de 65 MHz. Seuls les pics les plus visibles ont été annotés. Pour les crossovers, les transitions sont indiquées sans les facteurs « $1/2$ » pour plus de clarté.

temps de fonctionnement de la cathode creuse. Cette observation peut laisser penser que ces pics proviennent de raies d'éléments autres que le ruthénium. Cette hypothèse nécessitera des investigations expérimentales complémentaires pour être confirmée car la littérature scientifique ne fait à notre connaissance aucune mention de telles raies qui se superposeraient à celle à 372.8 nm du ruthénium.

Concernant les caractéristiques des simulations propres aux modèles utilisés, nous retrouvons les mêmes observations que dans le cas du fer. Nous savons que dans le cas du ruthénium, la majeure partie des résonances crossover font intervenir des transitions ne partageant pas de niveau commun. Les formules de Bordé&Bordé négligent par conséquent ce type de résonance, et les spectres simulés à l'aide de ces formules sont incomplets. Les crossovers les plus positifs correspondent bien à des transition en configuration Λ et les plus négatifs à des transitions en configuration V . Du point de vue des équations de Bloch optiques, on note la présence d'un plus grand nombre de crossovers négatifs par rapport aux formules de Bordé&Bordé. Ces crossovers sont associés à des transitions sans niveau commun. Les EBO prédisent donc un signe négatif pour ces crossovers sans faire appel à d'autres processus de relaxation. Pour les autres types de résonances crossover, ceux-ci se retrouvent généralement dans les deux modèles, bien souvent avec des intensités différentes. On remarque également que les spectres hyperfins 4.16 et 4.17 sont fortement semblables. Les formules de Bordé&Bordé semblent cependant montrer que le pic de la transition $5/2-5'/2$ est plus intense que le pic

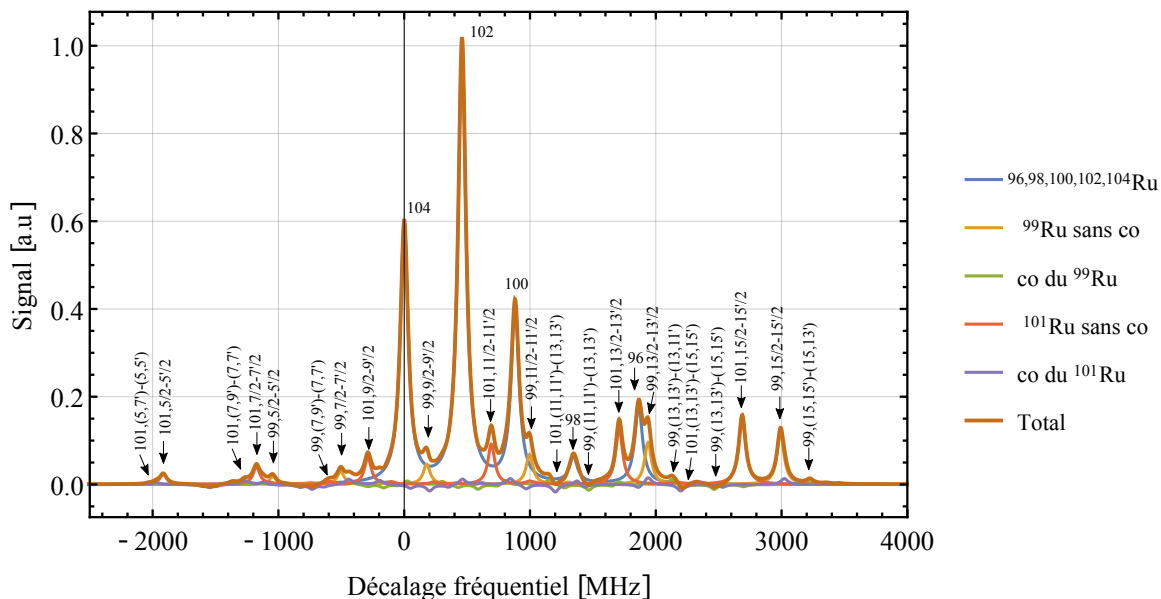


FIGURE 4.19 – Simulation par les équations de Bloch optiques du spectre d'absorption saturée total du ruthénium à 372.8 nm. Simulation générée à partir des constantes données aux Tableaux 4.14, 4.16 et 4.17 pour un temps d'intégration de $10 \Gamma^{-1}$ s et pour une intensité des faisceaux sonde et pompe d'environ 8 mW/cm^2 et 70 mW/cm^2 respectivement. Élargissement des raies de 65 MHz. Seuls les pics les plus visibles ont été annotés. Pour les crossovers, les transitions sont indiquées sans les facteurs « $1/2$ » pour plus de clarté.

de la transition $7/2-7'/2$, ce qui n'est pas le cas dans les spectres hyperfins simulés par les EBO.

Pour les simulations des spectres totaux représentées au Figures 4.18 et 4.19, ceux-ci présentent globalement les mêmes caractéristiques. Les Lamb dips associés aux transitions $15/2 - 15'/2$ des deux isotopes impairs sont bien reproduits par les deux méthodes dans la partie haute fréquence du spectre. Les pics des transitions $5/2 - 5'/2$ et $5/2 - 7'/2$ sont cependant fortement séparés par rapport aux spectres expérimentaux. On peut observer sur ces spectres que l'intensité des résonances hyperfines (vraies transitions et crossovers) est petite face aux autres pics. On remarque également que le pic associé à l'isotope 98 est visible. Enfin, ces simulations indiquent que la contribution des résonances crossover au spectre global est relativement faible comparée à la contribution des transitions parentes, bien que comme nous l'avons susmentionné, l'hypothèse que des pics associés à un autre élément que le ruthénium apparaissent dans les spectres expérimentaux n'est pas exclue. De futures études expérimentales seront requises pour lever les diverses incertitudes qui ressortent de nos analyses. Il serait utile de travailler avec un autre modèle de cathode creuse et de ne plus utiliser de la poudre de ruthénium, mais directement un échantillon solide placé aux extrémités de la cathode creuse de cuivre. Un tel échantillon n'est toutefois pas aisé à obtenir vu la toxicité du ruthénium.

Conclusion

DANS ce travail, nous nous sommes intéressé à la problématique des résonances crossover et plus particulièrement à leur influence sur les spectres de saturation de deux raies de résonance : la transition Fe I $3d^6 4s^2 a^5 D_4 - 3d^6 4s 4p z^5 F_5^o$ à 372 nm et la transition Ru I $4d^7 5s a^5 F_5 - 4d^7 5p z^5 F_5^o$ à 372.8 nm. Dans ce but, nous avons entamé ce travail en rappelant les notions de structure hyperfine et de déplacement isotopique au Chapitre 1. Les paramètres spectroscopiques caractérisant ces notions ont été décrits. Par après, la technique de spectroscopie de saturation a été détaillée au Chapitre 2. Par l'utilisation de deux faisceaux laser contre-propageants et de même fréquence, cette technique permet de sonder les niveaux d'énergie des atomes en libérant les raies d'absorption de tout élargissement Doppler. Dans ces spectres peuvent apparaître des résonances particulières : les résonances crossover. Celles-ci ont lieu lorsque, au moyen de l'effet Doppler, les deux faisceaux laser interagissent sur des transitions atomiques différentes. Ceci génère alors des pics de résonance supplémentaires dans les spectres de saturation, ce qui dans certaines circonstances peut grandement complexifier l'interprétation de ces spectres. Les caractéristiques et propriétés de ces résonances ont été synthétisées au Chapitre 2. Modéliser rigoureusement l'intensité relative des résonances crossover est une tâche complexe étant donné le nombre important de phénomènes pouvant influencer ces résonances. Pour l'heure, aucun modèle général n'existe pour rendre compte de l'intensité de ces résonances.

C'est dans ce cadre qu'au cours de ce mémoire, deux modèles furent employés afin de reproduire ce type de spectre incluant des résonances crossover. Dans le premier modèle, les travaux de Bordé&Bordé [1] furent appliqués aux atomes qui nous concernent. Le modèle de Bordé&Bordé possède en effet l'avantage de fournir des formules directement applicables pour les intensités des composantes hyperfines prenant place dans les spectres d'absorption saturée. Ces formules négligent cependant les résonances crossover impliquant des transitions ne partageant pas un niveau commun et les signes des autres types de crossovers doivent être ajoutés phénoménologiquement. Le second modèle a consisté à généraliser les équations de Bloch optiques pour un système à deux niveaux, à un système atomique présentant un nombre arbitraire de niveaux. Ces équations généralisées ont été établies en ne tenant compte que des processus d'émission spontanée issus de chaque niveau et en négligeant tout transfert de population engendré par les processus collisionnels.

Grâce à ces deux approches, les spectres de saturation de la transition $3d^6 4s^2 a^5 D_4 - 3d^6 4s 4p z^5 F_5^o$ du fer à 371.99345 nm et de la transition $4d^7 5s a^5 F_5 - 4d^7 5p z^5 F_5^o$ du ruthénium à 372.803 nm ont pu être simulés. La première transition met en jeu trois transitions hyperfines et trois résonances crossover pour l'isotope ^{57}Fe , ce qui rend le spectre de saturation relativement simple. Les deux modèles cités plus haut reproduisent le spectre associé à cette transition de manière qualitativement satisfaisante. Les composantes hyperfines sont généralement reproduites avec des intensités moindre que celles mesurées expérimentalement, laissant penser que d'autres processus de relaxation non pris en compte dans les modèles utilisés, comme les processus collisionnels, pourraient contribuer à ces intensités.

Concernant la transition à 372.8 nm du ruthénium, 16 transitions hyperfines associées aux deux isotopes ^{99}Ru et ^{101}Ru du ruthénium sont présentes, ce qui rend le spectre de saturation bien plus complexe que celui du fer ; d'autant plus qu'à ces 16 transitions s'ajoutent 120 pics crossovers. Pour cette transition, les coefficients de déplacement de masse spécifique et d'effet de volume ainsi que les constantes de structure hyperfine et de couplage quadrupolaire liées aux deux isotopes impairs étaient jusqu'à présent inconnus de la littérature. Dès lors, nous avons procédé à une tentative d'estimation de ces paramètres au moyen de données expérimentales disponibles.

La connaissance de ces différents paramètres nous a permis de simuler le spectre de saturation du ruthénium à cette longueur d'onde. De la même manière que dans le cas du fer, les deux modèles montrent globalement les mêmes caractéristiques, ce qui semble porter un argument en faveur de notre approche au moyen des équations de Bloch optiques généralisées. Notamment, ces simulations permettent de mettre en évidence le fait que malgré le grand nombre de crossovers possibles, ceux-ci ne semblent contribuer que faiblement au spectre total. En effet, les crossovers auraient des intensités assez faibles en comparaison aux transitions liées aux isotopes pairs du ruthénium. Toutefois, des désaccords subsistent. Mais il nous faut mentionner que les spectres expérimentaux montrent que l'intensité relative des pics n'est pas stationnaire. L'hypothèse qu'une raie de résonance provenant d'un autre élément n'est pas exclue, et des investigations supplémentaires seront requises afin de déterminer l'origine d'un tel comportement.

Une première étape vers de meilleures simulations serait de généraliser davantage les équations de Bloch optiques en incluant les sous-niveaux Zeeman ou en incluant d'autres processus de relaxation tels que les processus collisionnels. Une méthode plus rigoureuse pour déterminer l'intensité relative des composantes hyperfines à partir de ces équations pourrait également être mise en place. Enfin, des études expérimentales complémentaires sur le spectre du ruthénium devraient permettre de lever le voile sur les différents phénomènes observés et restant inexplicables à ce stade.

Bibliographie

- [1] J. Bordé and C. Bordé, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 353 (1979).
- [2] A. Kramida, Yu. Ralchenko, and J. R. and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2), [Online]. Available : <http://physics.nist.gov/asd> [2015, July 6]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2014).
- [3] É. Biémont, *Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques*, LMD Physique (De Boeck, 2006).
- [4] I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Springer-Verlag, 1992).
- [5] R. A. Powis, *Crossed-Beam Laser Spectroscopy of Atomic Ruthenium*, PhD Thesis (School of Physics and Astronomy, University of Birmingham, 2013).
- [6] H. Casimir, in *On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons* (Springer Netherlands, 1936), pp. 201–283.
- [7] X. Baumans, *Étude de la raie de résonance à 372,802 nm du ruthénium neutre et effets isotopiques*, Master Thesis (Faculté des Sciences, Département de Physique, Université de Liège, 2013).
- [8] M. Pettens, *Spectroscopie faisceau-laser sur des atomes de fer*, Master Thesis (Faculté des Sciences, Département de Physique, Université de Liège, 2012).
- [9] W. H. King, *Isotopic Shift in Atomic Spectra*, Physics of Atoms and Molecules (Springer Science+Business Media, 1984).
- [10] H. J. Metcalf and P. Van der Straten, *Laser cooling and trapping* (Springer-Verlag, 1999).
- [11] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy : Vol. 1 : Basic Principles* (Springer-Verlag, 2008), 4th ed.
- [12] V. S. Letokhov and V. P. Chebotayev, *Nonlinear Laser Spectroscopy*, vol. 4 of *Springer Series in Optical Sciences* (Springer-Verlag, 1977).
- [13] W. R. Bennett, *Phys. Rev.* **126**, 580 (1962).

- [14] V. Letokhov, in *High-Resolution Laser Spectroscopy*, edited by K. Shimoda (Springer Berlin Heidelberg, 1976), vol. 13 of *Topics in Applied Physics*, pp. 95–171.
- [15] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy : Vol. 2 : Experimental Techniques* (Springer-Verlag, 2008), 4th ed.
- [16] A. Kolchenko, S. Rautian, and P. Sokolovsky, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **55**, 1864 (1968).
- [17] J. L. Hall, C. J. Bordé, and K. Uehara, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1339 (1976).
- [18] H. R. Schlossberg and A. Javan, *Phys. Rev.* **150**, 267 (1966).
- [19] D. M. Levenson and S. S. Kano, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy* (Academic Press Inc., 1988), revised ed.
- [20] E. Saprykin, A. Chernenko, and A. Shalagin, *Opt. Spectrosc.* **113**, 530 (2012).
- [21] C. J. Anderson, J. E. Lawler, L. W. Anderson, T. K. Holley, and A. R. Filippelli, *Phys. Rev. A* **17**, 2099 (1978).
- [22] P. R. Berman, P. F. Liao, and J. E. Bjorkholm, *Phys. Rev. A* **20**, 2389 (1979).
- [23] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, *Savoirs actuels* (EDP Sciences/CNRS éditions, Paris, 2001).
- [24] D. A. Smith and I. G. Hughes, *Am. J. Phys.* **72**, 631 (2004).
- [25] O. Schmidt, K.-M. Knaak, R. Wynands, and D. Meschede, *Applied Physics B* **59**, 167 (1994).
- [26] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique Volume 2*, *Collection Enseignement des sciences* (Hermann, 1973), 2nd ed.
- [27] H. Rinneberg, T. Huhle, E. Matthias, and A. Timmermann, *Z. Phys. A* **295**, 17 (1980).
- [28] D. H. Forest, R. A. Powis, E. C. A. Cochrane, J. A. R. Griffith, and G. Tugate, *J. Phys. G : Nucl. Part. Phys.* **41**, 025106 (2014).
- [29] S. Briaudeau, D. Bloch, and M. Ducloy, *Phys. Rev. A* **59**, 3723 (1999).
- [30] A. Sargsyan, D. Sarkisyan, A. Papoyan, Y. Pashayan-Leroy, P. Moroshkin, A. Weis, A. Khanbekyan, E. Mariotti, and L. Moi, *Laser Physics* **18**, 749 (2008).
- [31] A. Banerjee and V. Natarajan, *Opt. Lett.* **28**, 1912 (2003).
- [32] X. Cheng, Y. Miao, H. Chen, X. Zheng, X. Yin, J. Bai, P. Zhao, and Z. Ren, *Journal of Optics* **43**, 188 (2014).

- [33] L. P. Maguire, R. M. W. van Bijnen, E. Mese, and R. E. Scholten, *J. Phys. B* **39**, 2709 (2006).
- [34] M. Himsworth and T. Freegarde, *Phys. Rev. A* **81**, 023423 (2010).
- [35] P. G. Pappas, M. M. Burns, D. D. Hinshelwood, M. S. Feld, and D. E. Murnick, *Phys. Rev. A* **21**, 1955 (1980).
- [36] H. K. Holt, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1138 (1972).
- [37] S. Mandal and P. N. Ghosh, *Phys. Rev. A* **45**, 4990 (1992).
- [38] G. Moon and H.-R. Noh, *J. Korean Phys. Soc.* **50**, 1037 (2007).
- [39] G. Moon and H.-R. Noh, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 701 (2008).
- [40] F. Lenaers and T. Bastin (2014), communication privée.
- [41] R. W. Boyd, in *Nonlinear Optics (Third Edition)*, edited by R. W. Boyd (Academic Press, Burlington, 2008), pp. 135 – 206, third edition ed.
- [42] M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, and J. Wooten Jr, The Technology Press, MIT (1959).
- [43] S. Krins, S. Oppel, N. Huet, J. von Zanthier, and T. Bastin, *Phys. Rev. A* **80**, 062508 (2009).
- [44] S. De Jesus Teixeira, *Rapport de stage : Spectroscopie laser d'absorption saturée du ruthénium* (2013).
- [45] G. Audi, A. Wapstra, and C. Thibault, *Nucl. Phys. A* **729**, 337 (2003).
- [46] K. J. R. Rosman and P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **70**, 217 (1998).
- [47] N. Stone, *At. Data Nucl. Data Tables* **90**, 75 (2005).
- [48] A. Wapstra, G. Audi, and C. Thibault, *Nucl. Phys. A* **729**, 129 (2003).
- [49] B. N. Taylor and P. J. Mohr, The NIST Reference of Constant, Units, and Uncertainty. [Online]. Available : <http://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/> [Mai 2015]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2007).
- [50] I. Angeli and K. Marinova, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **99**, 69 (2013).
- [51] S. Krins, *Contribution au développement d'un dispositif expérimental d'atomes froids de fer et spectroscopie à ultra-haute résolution de cet atome*, PhD Thesis (Faculté des Sciences, Département de Physique, Université de Liège, 2011).
- [52] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (McGraw-Hill, 1969).

- [53] S. Büttgenbach, R. Dicke, H. Gebauer, and M. Herschel, *Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei* **280**, 217 (1977).
- [54] A. Chernenko, E. Saprykin, and Shalagin, *J. Mod. Phys.* **4**, 48 (2013).
- [55] V. Chebotayev, in *High-Resolution Laser Spectroscopy*, edited by K. Shimoda (Springer Berlin Heidelberg, 1976), vol. 13 of *Topics in Applied Physics*, pp. 201–251.
- [56] B. Cagnac and J.-C. Pebay-Peoula, *Physique atomique Tome 2 : Applications de la mécanique quantique* (Dunod Université, 1982), 2nd ed.