



Spectroscopie vibrationnelle à deux photons de l'ion H_2^+ : développement d'une source laser à $9,166\mu\text{m}$.

Franck Bielsa

► To cite this version:

Franck Bielsa. Spectroscopie vibrationnelle à deux photons de l'ion H_2^+ : développement d'une source laser à $9,166\mu\text{m}$.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00199877

HAL Id: tel-00199877

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00199877>

Submitted on 19 Dec 2007

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

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

Laboratoire Kastler Brossel
Université Pierre et Marie Curie
Université d'Evry Val d'Essonne

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI
présentée par

FRANCK BIELSA

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE À DEUX PHOTONS DE L'ION H_2^+ :
DÉVELOPPEMENT D'UNE SOURCE LASER À $9,166 \mu\text{m}$.

Soutenue le 24 Octobre 2007
devant les membres du jury :

Mme	Lucile Julien	
Mme	Anne Amy-Klein	
Mme	Marie Houssin	Rapporteur
M.	Jérôme Faist	
M.	Johannes Orphal	Rapporteur
M.	Laurent Hilico	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Kastler Brossel dans les locaux du département de physique et modélisation de l'université d'Evry-Val d'Essonne de 2004 à 2007. Je voudrais tout d'abord remercier Franck Lalöe et Paul Indelicato, qui se sont succédés à la direction du laboratoire, de m'avoir accueilli pendant ces trois ans, me permettant ainsi de bénéficier des conditions de travail exceptionnelles régnant dans ce laboratoire.

Je remercie également les membres de mon jury, et particulièrement les rapporteurs qui, en dépit du travail colossal que cela représente, ont corrigé ma thèse dans des délais très courts.

Tout au long de mon travail de thèse, depuis les premiers déboires rencontrés avec le laser à CO_2 jusqu'à ma soutenance (et même après...), en passant par les retards de livraisons, les pannes matérielles, les (nombreuses) corrections de ce manuscrit, mais également les mesures toutes plus intéressantes les une que les autres, j'ai été suivi de façon continue (et surveillé comme le lait sur le feu !) par Laurent Hilico, mon directeur de thèse. Pendant trois ans, je n'ai pas rencontré un seul problème sur lequel je ne pouvais pas compter sur son aide. Je le remercie bien évidemment pour cela et pour l'immense quantité de choses apprises à son contact, mais aussi, pour avoir fait découvrir au pyrénéen que je suis, les Alpes en commençant par le massif du mont Blanc. Il m'a également initié à la pratique du semi-marathon, moi qui me demande encore à quoi bon courir plus de 21 km pour revenir au point de départ.

Tout au long de ma thèse, j'ai également bénéficié de la présence à mes côtés de Jean-Philippe Karr et d'Albane Douillet qui ont essuyé (en tout cas pour l'une d'entre-eux) les quelques sautes d'humeur d'un pauvre thésard parfois en manque de réussite dans ses expériences (mais après tout, il est difficile de se soulager efficacement en criant sur un amplificateur opérationnel récalcitrant...). Je ne peux évidemment pas parler de Jean-Philippe sans parler de David et Matéo (ou Matéo et David, je ne sais jamais...), deux jeunes garçons qui ont, à leurs insu, contribué à l'apaisement d'un thésard en pleine rédaction.

Je voudrais également citer Tristan Valenzuela, avec qui j'ai travaillé quotidiennement pendant près de deux ans et Senem Kilic qui a essuyé des assauts verbaux incessants pendant un an, avec toute la bravoure qu'il est possible de laisser apparaître dans de telles conditions.

J'adresse un merci tout particulier à Ouali Acef avec qui j'ai été amené à travailler tout au long de ces trois années dans le cadre d'une collaboration avec le LNE-SYRTE.

Sans lui, ce manuscrit aurait été totalement différent et n'aurait même peut-être pas été. Je voudrais associer à ces remerciements Gorgio Santarelli et Michel Lours qui ont réalisé nombre des circuits électroniques avec lesquels j'ai été amené à travailler.

Je remercie aussi l'équipe HÔTES du Laboratoire de Physique des Lasers : Anne Amy-Klein, Christophe Daussy, Khelifa Djerroud et Andrei Goncharov, qui m'ont accueilli au pied levé et se sont tenus à ma disposition pendant trois semaines pour me permettre de réaliser des mesures.

Pendant ces trois semaines particulièrement chargées, j'ai également eu l'occasion de rencontrer Jean-Jacques Zondy avec qui j'ai eu quelques échanges aussi brefs que denses et intéressants.

Je voudrais également remercier les différents stagiaires que j'ai côtoyé pendant ces trois ans pour ne m'avoir jamais fait remarquer qu'il existe une nuance (très subtile, certes!) entre stagiaire et cobaye. Pour preuve : jamais un(e) seul(e) d'entre-eux n'a été retrouvé(e) les quatre pattes en l'air près d'un câble haute tension grignoté!

Je tiens encore à remercier les différentes personnes que j'ai été amené à côtoyer pendant ma thèse : tous les membres du département de physique et modélisation de l'université d'Evry-Val d'Essonne, ainsi que les membres du Laboratoire Kastler Brossel. Je voudrais citer en particulier Frédéric Bellencontre avec qui j'ai préparé quelques semi-marathons et qui a toujours mis un point d'honneur à courir moins vite que moi, Frédérique Augougnon qui a toujours considérablement simplifié les diverses tâches administratives auxquelles j'ai dû me soumettre, Pascal travers et tout les mécaniciens du laboratoire qui ont toujours fait preuve de la plus grande disponibilité. Je voudrais également citer Jofre Pedregosa qui s'est vu confier la (très lourde) tâche de me succéder dans la salle de manip.

Je dois enfin remercier toutes les personnes qui n'ont pas pris une part active dans ma thèse, mais avec qui j'ai pu conserver quelques rares contacts toujours agréables, c'est-à-dire ma famille et mes amis de longue date.

Enfin, je terminerai en vous remerciant, vous cher lecteur, qui avez eu le bon goût de choisir ce manuscrit parmi tant d'autres relatant la construction d'une expérience de métrologie du rapport de la masse du proton à celle de l'électron, par spectroscopie à deux photons de l'ion H_2^+ .

Table des matières

Introduction	7
1 Spectre de l'ion H_2^+	11
1.1 Introduction	11
1.2 Description non relativiste	12
1.2.1 Les méthodes de calcul	12
1.2.2 Effet du rapport de la masse du proton à celle de l'électron	13
1.3 Corrections relativistes et radiatives	14
1.3.1 Corrections indépendantes du spin	14
1.3.2 Fréquences de transition	18
1.3.3 Structure hyperfine	20
1.3.4 Transitions à deux photons	28
1.4 Effets systématiques	41
1.4.1 Effet Zeeman	41
1.4.2 Effet Stark	42
1.4.3 Effet Doppler du second ordre	43
1.4.4 Déplacement collisionnel	43
1.5 Conclusion	43
2 Préparation, piégeage et détection des ions	45
2.1 Piégeage d'ions H_2^+	46
2.1.1 Piège hyperbolique	47
2.1.2 Dispositif expérimental	51
2.1.3 Distribution rovibrationnelle des ions H_2^+	63
2.2 Photodissociation	65
2.2.1 Section efficace de photodissociation	66
2.2.2 Dispositif expérimental	68
2.2.3 Résultats	69
2.3 Spectroscopie de H_2^+	72
2.4 Conclusion	75

3	Source laser d'excitation à deux photons	77
3.1	Sources laser à $9,166\mu\text{m}$	77
3.1.1	Laser à CO_2	77
3.1.2	Modulateurs acousto-optique, et électro-optique	84
3.1.3	Laser à cascade quantique (QCL)	85
3.1.4	Applications des QCL à la spectroscopie	86
3.1.5	Choix de la source	92
3.2	Référence de fréquence	93
3.2.1	Choix d'une référence moléculaire	93
3.2.2	L'acide formique	97
3.2.3	Largeur de raie	98
3.2.4	Absorption saturée en cavité	99
3.3	Référence de fréquence : stabilisation du laser à CO_2	102
3.3.1	Cavité Fabry-Pérot	103
3.3.2	Asservissement	103
3.3.3	Mesure absolue de la fréquence du laser à CO_2 stabilisé	109
3.4	Asservissement en phase du QCL sur le laser à CO_2	114
3.4.1	Principe	114
3.4.2	Détection du signal	114
3.4.3	Comparaison de phase	116
3.4.4	Performances	117
3.5	Stabilité de la source	120
3.5.1	Principe de la mesure	120
3.5.2	Résultats	122
3.6	Spectroscopie de l'acide formique	126
3.6.1	Dispositif	126
3.6.2	Résultats	128
3.7	Cavité de haute finesse pour la spectroscopie de H_2^+	133
3.8	Conclusion	134
	Conclusion et perspectives	135
4	Annexes	137
A	Energies non relativistes	137
B	Fréquences de transitions $(L,v)\rightarrow(L',v')$	137
B.1	Transitions $L\rightarrow L$	139
B.2	Transitions $L\rightarrow L+2$	140
B.3	Transitions $L\rightarrow L-2$	142
C	Structure hyperfine	143
C.1	Matrices réduites de S et I	143
C.2	Coefficients du hamiltonien de structure hyperfine 1.31	144
	Bibliographie	145

Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet de spectroscopie vibrationnelle à deux photons de l'ion H_2^+ dont la principale motivation est la détermination optique directe du rapport de la masse du proton à celle de l'électron :

$$M = \frac{m_p}{m_e}.$$

La valeur recommandée de ce rapport de masses est actuellement [1, 2] : $M = 1836.15267247(80)$, soit une incertitude relative de $4,3 \cdot 10^{-10}$. Cette valeur est issue d'expériences réalisées par R.S. Van Dyck [3] et G.Werth [4]. Ces expériences consistent en la mesure du rapport entre fréquences cyclotron dans le cas du proton, et du rapport entre fréquence cyclotron et fréquence de Larmor dans le cas de l'électron, sur des ions ^{12}C multi-chargés en piège de Penning. La comparaison avec des calculs d'électrodynamique quantique (QED) permet alors de déterminer indépendamment les masses du proton et de l'électron.

Une autre motivation est en rapport avec le problème de la détermination de la constante de structure fine α . Actuellement, les deux déterminations les plus précises sont issues de la mesure du facteur gyromagnétique de l'électron [29] avec l'incertitude relative $3,8 \cdot 10^{-9}$, et de la mesure du rapport $\frac{h}{m}$ sur des atomes de rubidium [30] ou de césium [31, 32] dont les incertitudes relatives actuelles sont respectivement $6,7 \cdot 10^{-9}$ et $7,7 \cdot 10^{-9}$. En effet, dans ce dernier cas, la constante de structure fine est reliée à $\frac{h}{m}$ par la relation

$$\alpha^2 = \frac{2R_\infty}{c} \frac{m_x}{m_p} \frac{m_p}{m_e} \frac{h}{m_x}$$

où $M = \frac{m_p}{m_e}$, le rapport de la masse du proton à celle de l'électron, est connu avec une précision de $4,3 \cdot 10^{-10}$, R_∞ est la constante de Rydberg, et la masse relative de l'atome x , $\frac{m_x}{m_p}$, est connue avec une précision relative de $2,0 \cdot 10^{-10}$ dans le cas du césium ou du rubidium.

S. Chu a récemment proposé une méthode de mesure de $\frac{h}{m}$ susceptible d'atteindre une incertitude relative meilleure que $5 \cdot 10^{-10}$ [33]. Dans ces conditions, le rapport de la masse du proton à celle de l'électron deviendrait alors une grandeur limitante dans la détermination de α .

En 1976, W.H. Wing [5], a proposé une méthode de détermination directe du rapport de masse M totalement indépendante des expériences citées ci-dessus. Il s'agit d'une mesure

optique utilisant la spectroscopie vibrationnelle de l'ion HD^+ . Son efficacité repose sur deux points :

- la précision potentielle des calculs de fréquences de transition : HD^+ est un système simple qui offre la possibilité de calculs de très grande précision,
- la précision potentielle de la mesure : il s'agit de mesures de fréquences optiques qui sont à l'heure actuelle les mesures les plus précises.

Les niveaux de précision accessibles dans ces deux domaines en font une méthode potentiellement compétitive avec les déterminations précédentes. Des résultats théoriques et expérimentaux prometteurs concernant la spectroscopie vibrationnelle de HD^+ ont été récemment obtenus par le groupe de S. Schiller [6, 7] qui a observé une raie à un photon d'environ 40 MHz de large.

La méthode évoquée ci-dessus dans le cas de l'ion HD^+ est tout à fait transposable à l'ion H_2^+ . Dans ce cas, la détermination du rapport de masse est encore plus directe que dans le cas de HD^+ puisque les seules particules entrant en jeu ici sont deux protons et un électron. Bien que concurrentes puisque chacune de ces deux expériences conduit à la détermination du rapport M , elles peuvent aussi s'avérer complémentaires. En effet, il a été montré que la détermination simultanée de fréquences de vibration des ions H_2^+ et HD^+ peut constituer un test de variation des constantes fondamentales [8, 9].

Du fait de la simplicité de leur structure, les ions HD^+ et H_2^+ ont fait l'objet de nombreuses études théoriques. Parmi les travaux théoriques, on peut notamment citer R.E. Moss [10, 11, 12] qui a calculé la quasi totalité des niveaux ro-vibrationnels liés de l'ion. En revanche, la spectroscopie de H_2^+ a seulement été étudiée par un petit nombre d'expériences car les transitions dipolaires électriques à un photon sont presque toutes interdites. Parmi celles-ci, on peut évoquer :

- Dehmelt et Jefferts [13, 14, 15] qui dès les années 60, ont réalisé la spectroscopie radio-fréquence d'ions H_2^+ confinés dans un piège de Paul hyperbolique, visant à déterminer la structure hyperfine de l'ion.
- G. Dunn [16] et G. Werth [17] qui ont réalisé des calculs et des mesures des populations des différents niveaux vibrationnels de l'ion H_2^+ par photodissociation sélective.
- A. Carrington [18, 19] qui a observé, dans les années 80, des transitions dipolaires électriques dans le domaine micro-onde entre des niveaux vibrationnels excités à la limite de dissociation de l'état électronique fondamental ($1s\sigma_g$ dans l'approximation de Born-Oppenheimer), et le niveau vibrationnel fondamental du premier état électronique excité ($2p\sigma_u$ dans l'approximation de Born-Oppenheimer).
- I. McNab [20] qui a mesuré une transition dipolaire électrique rotationnelle pure à la limite de dissociation entre le niveau vibrationnel ($L=1, v=19$) et le niveau ($L=0, v=19$) de l'état électronique fondamental.
- S.R. Lundeen [21, 22, 23] qui a déterminé la polarisabilité statique des ions H_2^+ en effectuant la spectroscopie micro-onde d'états de Rydberg de molécules de dihydrogène.
- Enfin, on peut évoquer l'étude du processus d'ionisation par impulsion laser courte d'ions H_2^+ . Dans ce domaine particulièrement actif en ce moment, nous pouvons notamment citer T. Hänsch [24] et J. Posthumus [25].

S'il n'est pas possible de sonder la spectroscopie rovibrationnelle de H_2^+ avec des transitions à un photon, il est possible de le faire avec deux photons. La spectroscopie d'absorption à deux photons en onde stationnaire, utilisée depuis les années 1970, est une des techniques de spectroscopie les plus performantes. L'absorption simultanée de deux photons se propageant en sens inverses a pour effet de rendre la transition observée indépendante de l'effet Doppler du premier ordre [26]. Les mesures de la fréquence et de la largeur de la transition qui en résultent ne sont donc plus limitées que par la largeur naturelle de la transition, les effets d'élargissement homogènes et les différents effets systématiques qui peuvent l'entacher. Ces caractéristiques en font un outil idéal pour la métrologie. L'utilisation de la spectroscopie à deux photons sur différentes transitions dans l'atome d'hydrogène a notamment permis d'une part, la détermination de la constante de Rydberg avec une incertitude relative de $6,6 \cdot 10^{-12}$ [27], ce qui en fait la constante fondamentale déterminée avec la plus grande précision, et d'autre part, du déplacement de Lamb avec une incertitude jusqu'à $3,2 \cdot 10^{-6}$ sur la transition 2S-2P [28].

Jusqu'ici, aucune expérience de spectroscopie ro-vibrationnelle à deux photons des premiers niveaux liés de l'état électronique fondamental de l'ion H_2^+ n'a été réalisée. En effet, elle nécessite l'utilisation de sources lasers puissantes, continues et accordables entre 9 et 10 μm . Ce type de source était inexistant jusqu'à l'apparition des lasers à cascade quantique il y a quelques années.

En 2001, L. Hilico et al. [34] ont démontré la faisabilité d'une expérience de spectroscopie à deux photons des transitions rovibrationnelles fondamentales ($v = 0 \rightarrow v = 1$) de l'ion H_2^+ . Le projet de mesure du rapport de la masse du proton à celle de l'électron par une expérience de spectroscopie vibrationnelle à deux photons de l'ion H_2^+ est parti de là.

La détermination du rapport de masses avec une précision d'intérêt métrologique nécessite la détermination théorique et expérimentale des fréquences de transition avec une précision de l'ordre du kHz. D'un point de vue théorique, obtenir une telle précision implique le calcul de corrections relativistes et radiatives d'ordres élevés en prenant en compte la structure hyperfine de l'ion.

Dans le chapitre 1, je décrirai succinctement les différentes méthodes numériques permettant de résoudre de façon exacte le hamiltonien non relativiste du problème. Je décrirai ensuite les calculs de corrections relativistes et radiatives, incluant les corrections de structure hyperfine, effectués par V. I. Korobov en collaboration avec notre équipe. Je présenterai également les probabilités de transition et les spectres attendus. Je terminerai par une brève revue des effets systématiques susceptibles d'entrer en jeu dans l'expérience qui est présentée dans les chapitres suivants.

Le chapitre 2 est consacré à la description de la préparation et du piégeage des ions. Je présenterai en particulier la méthode utilisée pour sélectionner l'état vibrationnel des ions.

Le chapitre 3 décrit la source laser que nous avons développée pour exciter la transition vibrationnelle de H_2^+ . Je décrirai dans un premier temps la référence de fréquence utilisée pour mesurer la fréquence de transition, puis je présenterai la source laser à cascade quantique utilisée pour exciter la transition. Je montrerai comment il est possible de contrôler sa fréquence avec la précision nécessaire à une mesure d'intérêt métrologique. Pour terminer, je présenterai l'expérience de spectroscopie haute résolution de l'acide formique autour de

9,2 μm qui nous a permis de tester les performances de la source laser d'excitation.

Chapitre 1

Spectre de l'ion H_2^+

1.1 Introduction

La détermination du rapport des masses du proton et de l'électron par spectroscopie optique de l'ion H_2^+ repose sur la comparaison entre la théorie et l'expérience sur une fréquence de transition rovibrationnelle. Si l'on veut obtenir une précision relative de l'ordre de 10^{-10} sur le rapport de masses, les incertitudes expérimentale et théorique doivent atteindre le niveau de quelques kHz pour des fréquences de l'ordre de 32 THz. Pour la théorie, une telle précision dépasse de trois ordres de grandeur les résultats disponibles à la fin des années 90. La naissance de projets de mesure du rapport de masse par spectroscopie de l'ion H_2^+ [34] et de l'ion HD^+ [35] a stimulé les progrès théoriques. Le but de ce chapitre est de présenter l'état actuel des calculs. Ceux-ci consistent en la détermination des énergies non relativistes au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer et en la détermination des corrections radiatives et relativistes.

Notre équipe a développé le calcul précis des énergies non relativistes en adaptant une méthode initialement développée pour l'atome d'Hélium et reprise par B. Grémaud [36], puis a mis en place une collaboration avec V. Korobov pour le calcul des corrections relativistes et radiatives.

L'amélioration des méthodes variationnelles, et l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs a permis un progrès spectaculaire de la précision des calculs non relativistes qui atteignent aujourd'hui 14 à 20 chiffres significatifs. Dans le premier paragraphe, je décris brièvement les méthodes qui donnent les résultats les plus précis et je donne les énergies des niveaux qui interviennent dans les transitions à deux photons que nous souhaitons sonder.

Les corrections relativistes et radiatives peuvent s'écrire sous la forme d'un développement en puissance de la constante de structure fine α et du rapport de la masse de l'électron à celle du proton. La prédiction des énergies de transition avec une incertitude relative au niveau de 10^{-10} implique le calcul des termes d'ordre relatif allant de α^2 à α^5 . Les calculs antérieurs donnaient seulement les corrections à l'ordre α^2 et α^3 dans l'approximation de Born-Oppenheimer [37, 38].

V. Korobov a commencé, il y a quelques années, une évaluation systématique des cor-

reactions relativistes et radiatives. Celles-ci se séparent en deux parties :

- Une partie indépendante du spin : je donne l'expression des termes de corrections et l'ensemble des paramètres nécessaires au calcul de manière à évaluer les incertitudes et à dégager les facteurs actuellement limitants pour la précision des calculs.
- Une partie dépendante du spin : la structure hyperfine dont le hamiltonien effectif a également été établi par V.Korobov. Son travail permet d'établir la structure hyperfine des raies à deux photons que nous allons sonder dans notre expérience.

L'objectif de ce chapitre est de donner la structure et la position des raies à deux photons de H_2^+ , ainsi que les probabilités de transition. Une partie de ces résultats est publiée dans les références [39, 40].

Je termine par une revue succincte des effets systématiques intervenant dans notre expérience, et à prendre en compte pour les comparaisons théorie-expérience.

1.2 Description non relativiste

1.2.1 Les méthodes de calcul

Dans toute la suite, nous noterons :

- L : nombre quantique rotationnel associé au moment cinétique orbital total $\mathbf{L}$
- v : nombre quantique vibrationnel

L'ion H_2^+ est constitué de deux protons et d'un électron en interaction Coulombienne. Dans le système des unités atomiques, le hamiltonien non relativiste de ce système s'écrit [41] :

$$H = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2M} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2M} + \frac{\mathbf{P}_3^2}{2} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad (1.1)$$

où les indices 1, 2 et 3 représentent respectivement les deux protons et l'électron. M est le rapport des masses du proton et de l'électron. R , r_1 et r_2 sont respectivement la distance internucléaire et les distances proton-électron.

Toutes les méthodes de calcul précis des niveaux d'énergie de H_2^+ utilisent la diagonalisation du hamiltonien 1.1 couplée à une approche variationnelle. Elles diffèrent par le choix du système de coordonnées, le choix de la base de fonctions pour développer le hamiltonien, et la méthode de diagonalisation numérique. R.E. Moss a calculé la quasi-totalité des niveaux rovibrationnels de H_2^+ , HD^+ et D_2^+ au début des années 1990, avec une incertitude sur les niveaux d'énergie de 10^{-11} unité atomique [10, 11, 12]. Plus récemment, deux méthodes sont apparues comme les plus performantes :

- La méthode la plus courante consiste en un choix de coordonnées de type Hylleraas [42]. Les fonctions d'onde utilisées sont des produits de puissances de R , r_1 et r_2 par des exponentielles décroissantes. Nous pouvons ici citer les travaux réalisés par Taylor [43], Drake [44], Frolov [45], Schwartz [46] et V. Korobov [48]. Les fonctions en facteur des exponentielles sont choisies par chacun des auteurs pour optimiser la convergence des calculs. On pourra consulter la référence [46] pour une comparaison détaillée des taux de convergence obtenus pour différents choix de base. L'avantage

de cette méthode réside dans sa grande flexibilité. Il est possible d'ajuster les valeurs des exposants afin de reproduire le comportement de la fonction d'onde à différentes échelles de longueur ; on atteint ainsi des taux de convergence record (C. Schwartz a obtenu l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'Hélium avec une précision de 10^{-36} en utilisant une base de seulement 10257 vecteurs [47]). En revanche, elle conduit à l'utilisation de matrices pleines qui s'avèrent coûteuses en termes de temps de calcul. Une arithmétique multiple précision est ici nécessaire. Il faut également noter que la simplicité des fonctions de base permet d'exprimer analytiquement les éléments de matrice intervenant dans le calcul des corrections relativistes et radiatives, et facilite donc le calcul de ces corrections.

- La deuxième méthode se base sur le système de coordonnées périmétriques et utilise des fonctions hydrogénoïdes pour fonctions de base. Elle a été introduite par Pékéris en 1958 [49] dans le cadre de calculs sur l'atome d'Hélium. En ce qui concerne H_2^+ , elle est utilisée dans les références [50, 51, 52, 53, 54]. Ce choix de coordonnées tire le maximum d'avantages des propriétés de symétrie du problème coulombien à trois corps. Il permet d'écrire le hamiltonien non relativiste sous forme de matrice bande qui peut-être diagonalisée numériquement de façon très efficace. Cette méthode s'avère particulièrement efficace sur les premiers états rotationnels $L = 0$, $L = 1$ et $L = 2$, mais perd de son intérêt pour les L plus élevés car l'expression analytique du hamiltonien se complique considérablement lorsque L augmente.

Ces méthodes ont permis d'atteindre des précisions variant de 10^{-14} à 10^{-20} u.a. suivant les niveaux considérés. Il serait évidemment possible d'aller plus loin si nécessaire, cette précision étant limitée par l'arithmétique de calcul (double à octuple précision) et par la quantité de mémoire disponible efficacement.

Les niveaux d'énergie E_0 de H_2^+ en unités atomiques, issus des références [8, 55], sont donnés dans le tableau 1.1 pour les niveaux que nous pouvons sonder, c'est à dire les niveaux correspondant à $0 \leq L \leq 4$ et $v=0$ ou 1. Des niveaux d'énergie complémentaires pour lesquels V. Korobov a calculé les corrections relativistes et radiatives sont donnés en Annexe A, il s'agit des niveaux pour lesquels $0 \leq L \leq 4$ et $0 \leq v \leq 4$. Les énergies ont été calculées avec la valeur $M = 1\,836,152\,672\,61$ du rapport de la masse du proton à celle de l'électron [2].

1.2.2 Effet du rapport de la masse du proton à celle de l'électron

La dépendance avec M des énergies E_0 a également été déterminée numériquement [55]. Avec une approximation linéaire, on peut écrire

$$E_0(M + \delta M) = E_0(M) + \kappa \delta M. \quad (1.2)$$

La deuxième colonne de la table 1.1 donne la pente κ pour les niveaux rovibrationnels de H_2^+ avec $v = 0$ et $v = 1$ et $0 \leq L \leq 4$.

v	L	E_0	κ	$\langle p_e^4 \rangle$	$\langle \delta r_1 \rangle$	$\langle P_1^4 \rangle$	$\langle Rp_e \rangle$	$\langle Rp_p \rangle$	Q	β
0	0	-0,597139063079	1,550290e-06	6,28566006	0,206736476	79,79765047	1,170117625	4,601934350	-0,13442623	3,012246
0	1	-0,596873738785	1,692555e-06	6,27803905	0,206491321	85,0505	1,16881	4,83433	-0,13426	3,012219
0	2	-0,596345205489	1,974803e-06	6,26290998	0,206004543	96,9109	1,16624	5,29343	-0,13395	3,012161
0	3	-0,595557638980	2,392552e-06	6,24049435	0,205283078	117,976	1,16241	5,96806	-0,13348	3,012077
0	4	-0,594517169239	2,939309e-06	6,21111375	0,204336991	151,874	1,15740	6,84220	-0,13287	3,011967
1	0	-0,587155679096	4,105574e-06	6,12451981	0,201310665	334,8983073	1,140805228	12,89614661	-0,13128638	3,012563
1	1	-0,586904320919	4,236581e-06	6,11739733	0,201081174	347,549	1,13960	13,0953	-0,13113	3,012531
1	2	-0,586403631529	4,496440e-06	6,10325966	0,200625549	373,998	1,13720	13,4883	-0,13084	3,012465
1	3	-0,585657611878	4,880896e-06	6,08231719	0,199950377	416,435	1,13364	14,0648	-0,13040	3,012366
1	4	-0,584672134229	5,383801e-06	6,05487522	0,199065216	477,892	1,12898	14,8100	-0,12983	3,012239

TAB. 1.1 – Niveaux d'énergie de H_2^+ en unités atomiques à l'approximation non relativiste et valeur moyenne des opérateurs intervenant dans les corrections relativistes et radiatives. Les incertitudes sont de 1 sur le dernier chiffre indiqué.

1.3 Corrections relativistes et radiatives

Les corrections relativistes et radiatives sont calculées par V. Korobov, en collaboration avec notre équipe depuis 2004, à partir des niveaux et des fonctions d'onde non relativistes et de hamiltoniens de perturbation [56, 57, 58]. Notons que ces calculs nécessitent une connaissance très précise des fonctions d'onde des niveaux non relativistes : le calcul des corrections au niveau de 10^{-10} implique de connaître les fonctions d'onde avec une grande précision. Une arithmétique sextuple précision est nécessaire. On obtient alors les énergies non relativistes à 10^{-18} unités atomiques près.

On peut écrire les niveaux d'énergie sous la forme :

$$E = E_0(v, L) + E_{si}(v, L) + E_{hfs}(v, L, s_e, I, J) \quad (1.3)$$

où E_0 est l'énergie non relativiste, $E_{si}(v, L)$ représente les corrections indépendantes du spin (corrections relativistes et déplacement de Lamb) et $E_{hfs}(v, L, s_e, I, J)$ sont les corrections de structure hyperfine. Les résultats sont présentés dans les sections suivantes. Ils sont issus des références [56, 57].

1.3.1 Corrections indépendantes du spin

Les corrections sont calculées en effectuant un développement en puissances de la constante de structure fine α . Les corrections E_2 , E_3 , E_4 , et E_5 , correspondant respectivement aux corrections d'ordre relatif α^2 , α^3 , α^4 , et α^5 sont prises en compte. La correction globale correspond donc à $E_{si} = E_2 + E_3 + E_4 + E_5$. Les constantes permettant d'évaluer ces corrections sont données avec leurs incertitudes dans le tableau 1.2.

nom	valeur	incertitude	unité	ref.
c	299 792 458	0	(m/s)	[2]
E_h	6 579 683 920.720	4,4e-2	cm ⁻¹	[2]
α	0,072 973 525 68	2,4e-9		[2]
a_0	0,529 177 210 8	1,8e-11	Å	[2]
M	1 836,152 672 61	8,5e-7		[2]
R_p	0,8750e-15	6,8e-18	m	[2]
B_{50}	-24,2668	1e-4		[57]
A_{60}	-30,924	1e-3		[57]
A_{61}	5,419	1e-3		[57]

TAB. 1.2 – Constantes et leurs incertitudes utilisées dans les calculs. c : vitesse de la lumière, α : constante de structure fine, E_h : unité atomique d'énergie, a_0 : rayon de Bohr, M : rapport des masses du proton et de l'électron, R_p : rayon du proton. Les constantes B_{50} , A_{60} et A_{61} sont définies dans la référence [57].

Les formules présentées ci-dessous sont issues de la référence [57] et réécrites dans le cas de H_2^+ où les deux noyaux sont des protons. Les impulsions de l'électron et des protons 1 et 2 sont respectivement notés p_e , P_1 et P_2 , les positions de l'électron par rapport aux noyaux 1 et 2 sont notées r_1 et r_2 , et la distance internucléaire est R . En utilisant la symétrie d'échange des noyaux, les termes égaux ont été regroupé pour simplifier les expressions, qui apparaissent disymétriques en 1 et 2 (on a par exemple $\langle \delta(r_1) \rangle = \langle \delta(r_2) \rangle$).

Les termes correctifs s'écrivent de la façon suivante :

Ordre α^2 Corrections relativistes d'ordre le plus bas qui comprennent le hamiltonien de Breit-Pauli [62] et la correction de taille finie du noyau :

$$E_2 = E_{2,rc} + E_{2,trph} + E_{2,kin} + E_{2,darw} + E_{2,nuc} \quad (1.4)$$

où $E_{2,rc}$, $E_{2,trph}$, $E_{2,kin}$, $E_{2,darw}$ et $E_{2,nuc}$ sont respectivement la correction relativiste de l'électron, la contribution de l'échange de photons transverses, la correction relativiste à l'énergie cinétique du noyau, le terme de Darwin, et la contribution de la taille finie du

noyau, avec :

$$E_{2,rc} = \alpha^2 \left(-\frac{\langle p_e^4 \rangle}{8} + \pi \langle \delta(r_1) \rangle \right) \quad (1.5)$$

$$E_{2,trph} = \alpha^2 \left(-\frac{\langle Rp_e \rangle}{M} + \frac{\langle Rp_p \rangle}{M^2} \right) \quad (1.6)$$

$$E_{2,kin} = -\alpha^2 \frac{\langle P_1^4 \rangle}{4M^3} \quad (1.7)$$

$$E_{2,darw} = \alpha^2 \frac{\pi \langle \delta(r_1) \rangle}{M^2} \quad (1.8)$$

$$E_{2,nuc} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R_p}{a_0} \right)^2 \langle \delta(r_1) \rangle \quad (1.9)$$

où les quantités Rp_e et Rp_p sont des valeurs moyennes d'opérateurs dans les états rovibrationnels de H_2^+ , définies par

$$Rp_e = -\left\langle \frac{\mathbf{p}_e \mathbf{P}_1}{r_1} + \frac{\mathbf{r}_1 (\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_e) \mathbf{P}_1}{r_1^3} \right\rangle \quad (1.10)$$

et

$$Rp_p = -\left\langle \frac{\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2}{R} + \frac{\mathbf{R} (\mathbf{R} \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_2}{R^3} \right\rangle. \quad (1.11)$$

Ordre α^3 Corrections radiatives d'ordre le plus bas :

$$E_3 = E_{3,se} + E_{3,anom} + E_{3,vp} + E_{3,trph} \quad (1.12)$$

où $E_{3,se}$, $E_{3,anom}$, $E_{3,vp}$ sont respectivement les contributions de la self-energie, du moment magnétique anormal, de la polarisation du vide et de l'échange de photons transverses avec :

$$E_{3,se} = \alpha^3 \frac{8}{3} \left(-\ln(\alpha^2) - \beta + \frac{5}{6} - \frac{3}{8} \right) \langle \delta(r_1) \rangle \quad (1.13)$$

$$E_{3,anom} = \alpha^3 \langle \delta(r_1) \rangle \quad (1.14)$$

$$E_{3,vp} = -\alpha^3 \frac{8}{15} \langle \delta(r_1) \rangle \quad (1.15)$$

$$E_{3,trph} = \alpha^3 \left(\frac{4}{3M} (-\ln(\alpha) - 4\beta + \frac{31}{3}) \langle \delta(r_1) \rangle - \frac{28}{3M_P} Q \right) \quad (1.16)$$

$$(1.17)$$

où β désigne le logarithme de Bethe [59] et Q le terme d'Araki et Sucher [60, 61].

Ordre α^4 A cet ordre, les corrections au mouvement de l'électron sont données par :

$$E_4 = E_{4,se} + E_{4,anom} + E_{4,vp} + E_{4,2loop} + E_{4,re} \quad (1.18)$$

avec

$$E_{4,se} = \alpha^4 8\pi \left(\frac{139}{128} - \frac{\ln(2)}{2} \right) < \delta(r_1) > \quad (1.19)$$

$$E_{4,anom} = \alpha^4 \frac{2}{\pi} \left(\frac{197}{144} + \frac{\pi^2}{12} - \frac{\pi^2}{2} \ln(2) + \frac{3}{4} \zeta(3) \right) < \delta(r_1) > \quad (1.20)$$

$$E_{4,vp} = \alpha^4 \frac{5\pi}{24} < \delta(r_1) > \quad (1.21)$$

$$E_{4,2loop} = \alpha^4 \frac{2}{\pi} \left(-\frac{6131}{1296} - \frac{49\pi^2}{108} + 2\pi^2 \ln(2) - 3\zeta(3) \right) < \delta(r_1) > \quad (1.22)$$

$$E_{4,re} = -\alpha^4 \frac{\pi}{8} < \delta(r_1) > \quad (1.23)$$

Les sigles en indices de E sont les mêmes que ceux utilisés à l'ordre α^3 . Les corrections de recul sont ici négligées. La valeur de $E_{4,re}$ donnée n'est qu'une estimation grossière : on utilise la fonction d'onde électronique de H_2^+ fournie par l'approche la plus "basique" de combinaison linéaire d'orbitale atomique (CLOA), ce qui permet d'utiliser les résultats de l'atome d'hydrogène. Dans le cas $L = 0$, cette correction a récemment été calculée de façon plus précise, avec une incertitude inférieure à 1 kHz [40]. Les corrections correspondant aux $L \neq 0$ seront calculées prochainement [63]. Les incertitudes sur les valeurs de $E_{4,re}$ pour $L \neq 0$, encore à l'état d'estimations, sont prises égales aux valeurs des corrections.

Ordre α^5 Les corrections les plus importantes à cet ordre sont données par :

$$E_5 = E_{5,se} + E_{5,2loop} \quad (1.24)$$

avec

$$E_{5,se} = \alpha^5 2 \left(-\left(\ln\left(\frac{1}{\alpha^2}\right) \right)^2 + A_{61} \ln\left(\frac{1}{\alpha^2}\right) + A_{60} \right) < \delta(r_1) > \quad (1.25)$$

$$E_{5,2loop} = \alpha^5 \frac{2B_{50}}{\pi} < \delta(r_1) > \quad (1.26)$$

Comme pour $E_{4,re}$, les termes contenant B_{50} , A_{60} et A_{61} sont estimés à partir de calculs sur l'atome d'hydrogène [57]. Leur incertitude est donc prise égale à la correction qu'ils apportent sur les fréquences de transition.

Correction totale Les valeurs moyennes des opérateurs intervenant dans le calcul des corrections sont reportées dans le tableau 1.1 pour les niveaux $v=0$ et 1 pour $0 \leq L \leq 4$. Les valeurs des corrections sont données dans le tableau 1.3.

v	L	E_2	E_3	E_4	E_5
0	0	-47951,787820	10520,594063	74,010569	-4,625177
1	0	-46860,746764	10244,049916	72,068158	-4,503789
0	1	-47887,602239	10508,156358	73,922805	-4,619693
1	1	-46801,174594	10232,415692	71,986001	-4,498655
0	2	-47760,299064	10483,466305	73,748541	-4,608802
1	2	-46683,036317	10209,320780	71,822890	-4,488462
0	3	-47571,945630	10446,869007	73,490261	-4,592661
1	3	-46508,302978	10175,098123	71,581182	-4,473356
0	4	-47325,563759	10398,876066	73,151566	-4,571495
1	4	-46279,837134	10130,226602	71,264299	-4,453553

TAB. 1.3 – Corrections relativistes et radiatives sans effet de structure hyperfine, exprimées en MHz.

1.3.2 Fréquences de transition

Les fréquences de transition à deux photons (sans tenir compte de la structure hyperfine) entre deux niveaux rovibrationnels de H_2^+ sont calculées en faisant la différence entre les énergies corrigées des deux niveaux considérés, obtenues à partir des énergies non relativistes données dans la table 1.1 et des corrections données dans la table 1.3. Pour une transition entre les niveaux rovibrationnels (L, v) et (L', v') , on pose :

$$\Delta E_0 = E_0(L', v') - E_0(L, v), \quad (1.27)$$

et pour i variant de 2 à 5,

$$\Delta E_i = E_i(L', v') - E_i(L, v). \quad (1.28)$$

Pour les transitions $(L = 0, v = 0) \rightarrow (L' = 0, v' = 1)$ et $(L = 2, v = 0) \rightarrow (L' = 2, v' = 1)$, les résultats sont donnés dans les tables 1.4 et 1.5. Les résultats pour les transitions $(L, 0) \rightarrow (L, 1)$ avec $L=1,3$ ou 4 et $(L, 0) \rightarrow (L', 1)$ avec $0 \leq L, L' \leq 3$ et $L \neq L'$ sont reportées en Annexe B.

Le contenu des trois colonnes de chiffres des tables est le suivant :

- **Colonne 2** La deuxième colonne donne, en MHz, la fréquence de transition non corrigée ΔE_0 , les corrections de l'ordre 2 à l'ordre 5 en α , et la fréquence de transition corrigée $\Delta E = \Delta E_0 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5$. La fréquence de transition à deux photons f_{2ph} est la moitié de ΔE . La dernière ligne des tableaux donne la longueur d'onde correspondante.
- **Colonne 3** La troisième colonne donne l'incertitude numérique δ_{num} définie de la manière suivante. Les fréquences de transition entre deux niveaux notés 1 et 2 sont fonction de 27 paramètres dont 9 constantes (c , E_h , α , a_0 , M , R_p , B_{50} , A_{60} , A_{61}) et 9 paramètres pour chacun des niveaux en jeu (E_0 , κ , $\langle p_e^4 \rangle$, $\langle \delta(r_1) \rangle$, $\langle P_1^4 \rangle$, $\langle Rp_e \rangle$, $\langle Rp_p \rangle$, Q , β). A l'exception de c , tous ces paramètres sont entachés d'une incertitude. Les incertitudes sur les constantes sont données dans la table 1.2.

Les incertitudes sur les paramètres donnés dans la table 1.1 sont de 1 sur le dernier chiffre significatif. Les incertitudes sur les énergies non relativistes des niveaux 1 et 2 et sur κ n'interviennent qu'au niveau relatif de 10^{-12} et ne sont donc pas considérées dans les calculs. Dans l'hypothèse simplificatrice où les sources d'incertitude sont non corrélées, l'incertitude numérique δ_{num} sur la fréquence de transition est la somme quadratique des 22 sources d'incertitude restantes.

Dans le commentaire de chaque table de résultats, la liste des contributions des différents paramètres à l'incertitude finale est donnée par ordre décroissant d'importance. On remarque que l'incertitude sur la valeur de M domine les autres sources d'incertitude d'un ordre de grandeur.

- **Colonne 4** La quatrième colonne donne l'incertitude sur les termes des corrections d'ordre 4 et 5 en α qui ne sont que des estimations δ_{est} . Ces incertitudes sont prises égales à la contribution. Elles dominent pour l'instant le budget d'erreur d'un facteur 5 à 10. Notons que les corrections d'ordre α^4 ont déjà été calculées pour $L = 0$ [40] et le seront prochainement pour $L \neq 0$.

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	65687511,068832	0,014298	0,078788
ΔE_2	1091,041056	0,001792	
ΔE_3	-276,544147	0,001971	
ΔE_4	-1,997	0,001	
ΔE_5	0,121388	0,000015	
	812,675885		
ΔE	65688323,744717	0,014552	0,0801254
f_{2ph}	32844161,872358	0,007276	0,040062
λ_{2ph}	9,127724409	2,22e-10	1,22e-09

TAB. 1.4 – Transition $(L=0, v=0) \rightarrow (L'=0, v'=1)$. (M 1,43e-02) ($\beta(2)$ 1,41e-03) ($\beta(1)$ 1,37e-03) ($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03) (R_p 6,35e-04) (E_h 4,39e-04) ($p_e^4(2)$ 4,38e-04) ($p_e^4(1)$ 4,38e-04) (A_{61} 1,45e-05) (α 4,67e-06) (A_{60} 1,48e-06) ($RP_e(2)$ 1,91e-07) ($RP_e(1)$ 1,91e-07) ($Q(2)$ 1,30e-07) ($Q(1)$ 1,30e-07) (B_{50} 4,70e-08) ($Rp_p(2)$ 5,20e-10) (a_0 2,78e-10) ($Rp_p(1)$ 5,20e-11) ($P_1^4(2)$ 1,41e-12) ($P_1^4(1)$ 1,41e-13.) Valeurs en MHz.

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	65412414,335866	0,014110	
ΔE_2	1077,262747	0,003238	
ΔE_3	-274,145525	0,001973	
ΔE_4	-1,925652	0,000001	0.039412
ΔE_5	0,120341	0,000014	0.078109
	801,311911		
ΔE	65413215,647778	0,014618	0,088701
f_{2ph}	32706607,823889	0,007309	0,044351
λ_{2ph}	9,166112842	2,23e-10	1,36e-09

TAB. 1.5 – Transition $(L=2, v=0) \rightarrow (L'=2, v'=1)$. (M 1,41e-02) ($RP_e(2)$ 1,91e-03) ($RP_e(1)$ 1,91e-03) ($\beta(2)$ 1,41e-03) ($\beta(1)$ 1,37e-03) ($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03) (R_p 6,30e-04) ($p_e^4(2)$ 4,38e-04) ($p_e^4(1)$ 4,38e-04) (E_h 4,37e-04) ($Q(2)$ 1,30e-04) ($Q(1)$ 1,30e-04) (A_{61} 1,44e-05) ($Rp_p(2)$ 5,20e-06) (α 4,60e-06) (A_{60} 1,46e-06) ($Rp_p(1)$ 5,20e-07) (B_{50} 4,66e-08) ($P_1^4(2)$ 1,41e-08) ($P_1^4(1)$ 1,41e-09) (a_0 2,76e-10).) Valeurs en MHz.

Ces calculs montrent qu'à l'heure actuelle, il est possible de prédire la position des raies vibrationnelles de H_2^+ avec une incertitude relative d'environ $1,4 \cdot 10^{-9}$ (et même mieux dans le cas où $L=0$), ce qui représente environ 46 kHz sur la fréquence du laser d'excitation qui est d'environ 32 THz.

Les meilleurs calculs déjà publiés permettaient de prédire la position des raies à deux photons de H_2^+ avec une incertitude de $7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, soit 2.1 MHz [10]. Le résultat des calculs de V. Korobov est essentiel pour le projet expérimental car il permet de rechercher la transition dans un domaine de fréquences environ 50 fois plus petit qu'avant.

En l'état actuel des calculs, une mesure de la fréquence de vibration de H_2^+ ne permettrait pas de remonter au rapport de la masse du proton à celle de l'électron avec une incertitude meilleure que celle donnée par l'ajustement des constantes fondamentales [2], mais mesurerait en fait les corrections relativistes et radiatives.

Les calculs menés par V. Korobov devraient permettre très prochainement de déterminer les corrections d'ordre α^4 et α^5 et de remplacer les estimations par des valeurs beaucoup plus précises. C'est alors le rapport de la masse du proton à celle de l'électron qui dominera le budget d'incertitude, et il pourra être déterminé expérimentalement.

1.3.3 Structure hyperfine

Moments cinétiques en jeu

Les grandeurs entrant en jeu dans la structure hyperfine de l'ion H_2^+ sont :

- le moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ de nombre quantique $L \geq 0$,
- le moment cinétique de spin de l'électron $\mathbf{S}$ de nombre quantique $s_e = \frac{1}{2}$,
- les moments cinétiques de spin nucléaire $\mathbf{I}_1$ et $\mathbf{I}_2$ de nombres quantiques $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}$, qui forment un moment cinétique de spin nucléaire total $I=0$ ou 1.

Le principe de Pauli a une influence importante sur la structure hyperfine de H_2^+ , à cause de la symétrie d'échange des noyaux. Il existe en effet une relation entre la parité totale π et la symétrie d'échange des noyaux P_{12} :

$$\pi = \pi_e P_{12} \quad (1.29)$$

où π_e est la parité électronique. Selon le principe de Pauli la fonction d'onde totale est antisymétrique dans l'échange des noyaux. Nous nous intéressons ici à des transitions ro-vibrationnelles dans l'état électronique fondamental noté $1s\sigma_g$ dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Il s'agit d'un état de parité $\pi_e = 1$. Il apparaît donc :

$$P_{12} = \pi = (-1)^L \quad (1.30)$$

On peut alors distinguer deux cas :

- L pair : il y a symétrie d'échange spatiale, et donc anti-symétrie de spin nucléaire, qui est donc un état singulet $I = 0$,
- L impair : il y a anti-symétrie d'échange spatiale, et donc symétrie de spin nucléaire, qui est donc un état triplet $I = 1$.

Cela a deux conséquences :

- la structure des niveaux de L pair est plus simple que celle des niveaux de L impair.
- Le hamiltonien dipolaire électrique $V = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ admettant pour règle de sélection $\Delta L = \pm 1$ et n'agissant pas sur les variables de spin, les transitions à un photon entre les niveaux ro-vibrationnels de même état électronique sont interdites. Notons tout de même qu'il est possible de réaliser des transitions à un photon entre l'état électronique fondamental et le premier état électronique excité $2p\sigma_u$ qui possède quelques états liés. De telles transitions ont été observées par A. Carrington [64]. Il est également possible d'exciter des transitions à un photon entre l'état électronique fondamental et le continuum des états électroniques excités, il y a alors photodissociation. C'est le processus que nous utilisons pour détecter les populations vibrationnelles des ions, (voir le paragraphe 2.2.1).

Hamiltonien hyperfin

Le hamiltonien de Breit Pauli [62] permet d'obtenir un hamiltonien effectif ne portant que sur les variables de spin. Il a été déterminé par V. Korobov [58] :

$$\begin{aligned} H_{hfs} &= b_F(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_e) + c_e(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) + c_I(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) \\ &+ \frac{d_1}{(2L-1)(2L+3)} \left(\frac{2}{3} \mathbf{L}^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_e) - [(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})] \right) \\ &+ \frac{d_2}{(2L-1)(2L+3)} \left(\frac{1}{3} \mathbf{L}^2 \mathbf{I}^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})^2 \right). \end{aligned} \quad (1.31)$$

Les coefficients b_F , c_e , c_I , d_1 et d_2 du hamiltonien 1.31 sont calculés numériquement à partir des fonctions d'onde ne tenant pas compte du spin et sont données dans le tableau 1.6 pour

les niveaux $v=0$ et 1 de $L=1, 2, 3$ et 4. Ils sont donnés pour des niveaux complémentaires en Annexe 4.11. Notons que dans le cas $L = 0$, nous avons $I = 0$. Par conséquent, tous les termes du hamiltonien de structure hyperfine s'annulent. Les états de $L = 0$ n'ont donc pas de structure hyperfine, d'où l'intérêt de la transition fondamentale ($L = 0, v = 0$) $\rightarrow$ ($L' = 0, v' = 1$). Dans le cas où L est pair, tous les termes comprenant I s'annulent, et seul le terme $c_e(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)$ subsiste : la structure des niveaux de L pair est donc simple. Si L est impair, tous les termes entrent en jeu.

v	L	b_F	c_e	c_I	d_1	d_2
0	1	922,992	42,4163	$-4,168 \times 10^{-2}$	128,490	-0,2975
1	1	898,809	39,8122	$-4,035 \times 10^{-2}$	120,337	-0,2849
0	2		42,1625			
1	2		39,5716			
0	3	917,591	41,7866	$-4,076 \times 10^{-2}$	127,013	-0,2917
1	3	893,755	39,2152	$-3,944 \times 10^{-2}$	118,940	-0,2791
0	4		41,2942			
1	4		38,7483			

TAB. 1.6 – Coefficients du hamiltonien de structure hyperfine issus de [58] et exprimés en MHz.

La colonne b_F de la table 1.6 montre que, de manière générale, le couplage spin-spin est prépondérant sur le couplage spin-orbite. Par conséquent, nous utilisons le schéma de couplage suivant :

- nous introduisons d'abord le spin total :

$$\mathbf{F} = \mathbf{s}_e + \mathbf{I} \quad (1.32)$$

- puis, le moment angulaire total :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{F}. \quad (1.33)$$

Les valeurs possibles de F et J , respectivement, nombre quantique de spin total, et nombre quantique angulaire total, sont données dans le tableau 1.7.

L	s_e	I	F	J	n
0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	5
pair ≥ 2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$L - \frac{1}{2}, L + \frac{1}{2}$	2
impair ≥ 3	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$L - \frac{1}{2}, L + \frac{1}{2}, L - \frac{3}{2}, L + \frac{3}{2}$	6

TAB. 1.7 – Valeurs possible de F et J . n est le nombre de niveaux de structure fine.

Etats propres

Les opérateurs mis en jeu dans le hamiltonien de structure hyperfine H_{hfs} sont $\mathbf{L.s}_e$, $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{I}^2$, $\mathbf{L.s}_e$, $\mathbf{L.I}$. Ils commutent avec $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}_e^2$, $\mathbf{I}^2$, $\mathbf{J}^2$ et J_z , en revanche, $\mathbf{L.s}_e$ et $\mathbf{L.I}$ ne commutent pas avec $\mathbf{F}^2$. F n'est donc pas un nombre quantique exact, mais nous l'utilisons pour repérer les niveaux. En l'absence de champ magnétique extérieur, il existe une dégénérescence essentielle en m_J , nous ne mentionnerons donc plus ce terme.

L pair : Dans le cas où L est pair, le hamiltonien effectif se réduit au terme $c_e \mathbf{L.s}_e$, on peut alors écrire :

$$H_{hfs} = c_e \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{s}_e^2}{2} \quad (1.34)$$

Les états propres sont les états couplés $|v, L, s_e = \frac{1}{2}, I = 0, F = \frac{1}{2}, J >$, et les déplacements en énergie sont, pour $L=0$:

$$\langle v, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | H_{hfs} | v, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle = 0. \quad (1.35)$$

Pour $L \neq 0$, elles sont :

$$\langle v, L, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, L - \frac{1}{2} | H_{hfs} | v, L, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, L - \frac{1}{2} \rangle = -\frac{L+1}{2} c_e, \quad (1.36)$$

$$\langle v, L, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, L + \frac{1}{2} | H_{hfs} | v, L, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, L + \frac{1}{2} \rangle = \frac{L}{2} c_e. \quad (1.37)$$

Les valeurs des déplacements sont présentées dans le tableau 1.8.

v	L	J	E_{hfs}
0	0	1/2	0,000000
1	0	1/2	0,000000
0	2	5/2	42,162530
		3/2	-63,243795
1	2	5/2	39,571600
		3/2	-59,357400

TAB. 1.8 – Déplacement hyperfin E_{hfs} (éq. 1.3) pour les niveaux rovibrationnels $v = 0$, $v = 1$, $L = 0$ et $L = 2$ de H_2^+ .

L impair : Dans le cas où L est impair, les états propres sont obtenus en diagonalisant le hamiltonien H_{hfs} complet. Dans les équations qui suivent, la base est ordonnée par valeur décroissante de J et de F ($|F = \frac{3}{2}, J = L + \frac{3}{2} >$, $|F = \frac{3}{2}, J = L + \frac{1}{2} >$, $|F = \frac{1}{2}, J = L + \frac{1}{2} >$, $|F = \frac{3}{2}, J = L - \frac{1}{2} >$, $|F = \frac{1}{2}, J = L - \frac{1}{2} >$, $|F = \frac{3}{2}, J = L - \frac{3}{2} >$). Le dernier ket existe seulement si $L \geq 3$. Dans ce cas, les matrices des 5 termes de H_{hfs} sont :

$$\mathbf{L}^2 \mathbf{I}^2 = 2L(L+1) Id, \quad (1.38)$$

$$\mathbf{L.s}_e = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{s}_e^2) = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \frac{11}{4}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (1.39)$$

Etant donné l'absence de couplage entre les différents sous-espaces de J donné, la matrice de l'opérateur $\mathbf{L.s}_e$ est de la forme :

$$\mathbf{L.s}_e = \begin{pmatrix} H & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A & B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & C & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D & E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H' \end{pmatrix}, \quad (1.40)$$

où les coefficients non nuls sont [66]

$$\begin{aligned} \langle FJ | \mathbf{L.s}_e | F'J \rangle &= (-1)^{J+L+F} \begin{Bmatrix} L & 1 & L \\ F' & J & F \end{Bmatrix} \sqrt{L(L+1)(2L+1)} \\ &\times \langle s_e, I, F || s_e || S, I, F' \rangle, \end{aligned} \quad (1.41)$$

et la matrice réduite de $\mathbf{s}_e$ est

$$\begin{pmatrix} \frac{\sqrt{15}}{3} & -\frac{2}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{6}}{6} \end{pmatrix}. \quad (1.42)$$

La matrice $\mathbf{L.I}$ a la même forme que $\mathbf{L.s}_e$, et les termes non nuls sont

$$\begin{aligned} \langle FJ | \mathbf{L.I} | F'J \rangle &= (-1)^{J+L+F} \begin{Bmatrix} L & 1 & L \\ F' & J & F \end{Bmatrix} \sqrt{L(L+1)(2L+1)} \\ &\times \langle s_e, I, F || I || S, I, F' \rangle \end{aligned} \quad (1.43)$$

où la matrice réduite de I est (voir l'Annexe C.1)

$$\begin{pmatrix} \frac{2\sqrt{15}}{3} & \frac{2}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{3}} & -\frac{2\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}. \quad (1.44)$$

On peut alors déduire de l'équation 1.31 que la matrice H_{hfs} est de la forme de l'équation 1.40. Les états propres sont donc :

$$|v, L, s_e, \frac{3}{2}, J = L + \frac{3}{2} \rangle \quad (1.45)$$

$$|v, L, s_e, \frac{3}{2}, J = L - \frac{3}{2} \rangle \text{ si } L \geq 3 \quad (1.46)$$

et les combinaisons linéaires orthogonales dans les sous-espaces $J = L \pm \frac{1}{2}$:

$$C_{\frac{1}{2}}^{\pm}|v, L, s_e, \frac{1}{2}, J = L \pm \frac{1}{2} > + C_{\frac{3}{2}}^{\pm}|v, L, s_e, \frac{3}{2}, J = L \pm \frac{1}{2} > \quad (1.47)$$

$$-C_{\frac{3}{2}}^{\pm}|v, L, s_e, \frac{1}{2}, J = L \pm \frac{1}{2} > + C_{\frac{1}{2}}^{\pm}|v, L, s_e, \frac{3}{2}, J = L \pm \frac{1}{2} > . \quad (1.48)$$

Résultats Les coefficients $C_{\frac{1}{2}}^{\pm}$ et $C_{\frac{3}{2}}^{\pm}$ sont calculés numériquement en diagonalisant les sous-matrices 2×2 de H_{hfs} et sont donnés dans le tableau 1.9. Notons que pour chaque niveau, l'un des deux coefficients $|C_{\frac{1}{2}}^{\pm}|$, et $|C_{\frac{3}{2}}^{\pm}|$ est proche de 1 tandis que l'autre est petit devant 1. Les niveaux sont donc référencés par la valeur de F dominante notée $\tilde{F}$. Les figures 1.1 et 1.2 montrent les structures hyperfines des premiers états rovibrationnels de H_2^+ .

v	L	$\tilde{F}$	J	E_{hfs}	$[C_{\frac{3}{2}}^{\pm}, C_{\frac{1}{2}}^{\pm}]$
0	1	3/2	5/2	474,106306	
		3/2	3/2	481,953402	[0,999878 ; 0,015612]
		1/2	3/2	-930,433196	[0,015612 ; -0,999878]
		3/2	1/2	385,398532	[0,999243 ; 0,038891]
		1/2	1/2	-910,757863	[0,038891 ; -0,999243]
1	1	3/2	5/2	461,257370	
		3/2	3/2	468,524709	[0,999886 ; 0,015074]
		1/2	3/2	-905,783619	[0,015074 ; -0,999886]
		3/2	1/2	377,994794	[0,999302 ; 0,037345]
		1/2	1/2	-887,249082	[0,037345 ; -0,999302]
0	3	3/2	9/2	507,256843	
		3/2	7/2	489,525739	[0,999113 ; 0,042115]
		1/2	7/2	-941,103383	[0,042115 ; -0,999113]
		3/2	5/2	423,634169	[0,998088 ; 0,061812]
		1/2	5/2	-894,661390	[0,061812 ; -0,998088]
		3/2	3/2	341,554013	
1	3	3/2	9/2	492,381719	
		3/2	7/2	475,577073	[0,999173 ; 0,040656]
		1/2	7/2	-915,740790	[0,040656 ; -0,999173]
		3/2	5/2	413,680980	[0,998232 ; 0,059441]
		1/2	5/2	-872,048629	[0,059441 ; -0,998232]
		3/2	3/2	336,924611	

TAB. 1.9 – Déplacement hyperfin des niveaux rovibrationnels $v=0$, $v=1$, $L=1$ et $L=3$ de H_2^+ . Les couples $[C_{\frac{3}{2}}^{\pm}, C_{\frac{1}{2}}^{\pm}]$ sont définis par les équations 1.47 et 1.48.

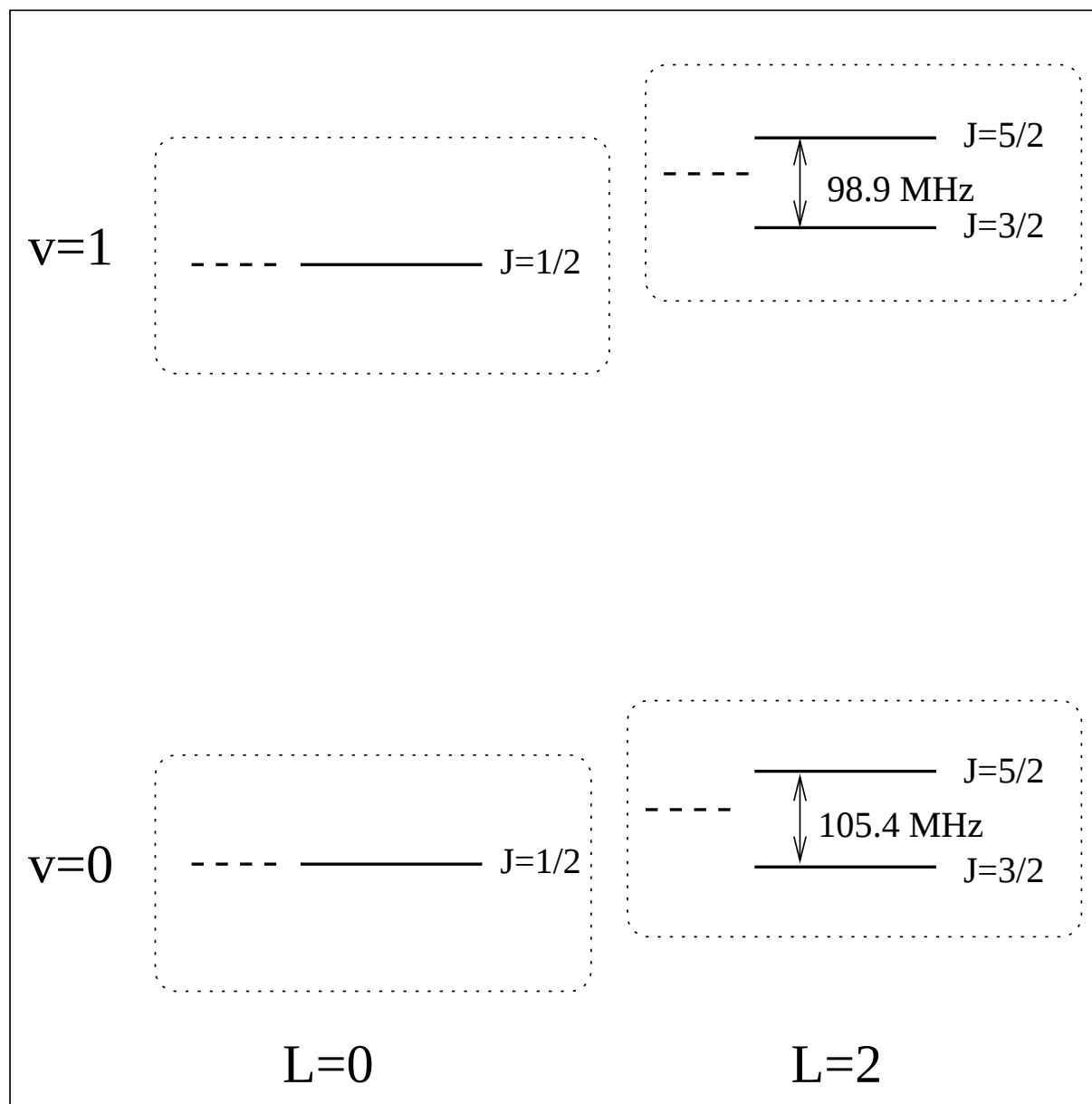


FIG. 1.1 – Structure hyperfine des niveaux $v=0,1$, $L=0,2$ de H_2^+ . Les positions relatives ne sont à l'échelle qu'à l'intérieur des encadrés.

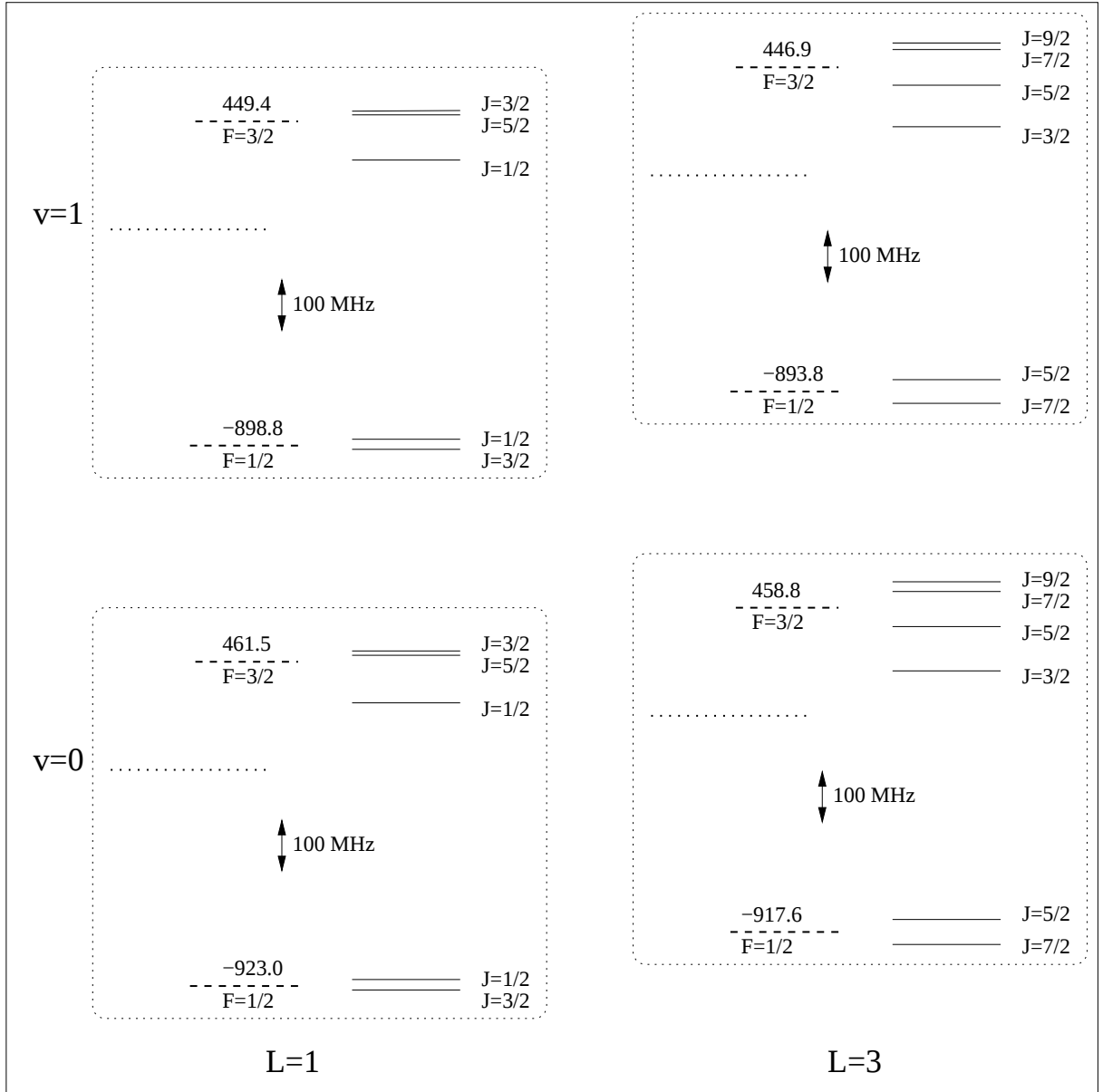


FIG. 1.2 – Structure hyperfine des niveaux $v=0$ et $v=1$, $L=1$ et $L=3$ de H_2^+ . Les niveaux sont référencés par leurs nombres quantiques $\tilde{F}$ et J . Les positions relatives ne sont à l'échelle qu'à l'intérieur des encadrés. Les déplacements indiqués sont en MHz. Les pointillés donnent la position des niveaux ne prenant pas en compte la structure hyperfine. Les tirets donnent le spectre simplifié prenant en compte l'interaction spin-spin dominante (terme $b_F(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_e)$ de l'équation 1.31). Les traits pleins donnent la structure hyperfine complète.

Ces calculs ont pu être comparés à des mesures de transition hyperfines réalisées à la fin des années 60 par K.B. Jefferts [14, 58]. Dans le cas des L pairs, théorie et expérience s'accordent au kHz près. Dans le cas des L impairs, on a également un accord au kHz près

pour les transitions entre états de même valeur de F . Les écarts atteignent 80 kHz pour les transitions entre états de F différents. Dans ce dernier cas, des calculs de correction d'ordre supérieur sont nécessaires. Ces comparaisons sont très précieuses car elle permettent d'avoir confiance dans les résultats des calculs, et donc dans les prédictions des positions des raies à deux photons de H_2^+ , à un niveau meilleur que 100 kHz. Cela rend possible la recherche d'une raie fine dont la largeur attendue est de l'ordre de 10 kHz.

1.3.4 Transitions à deux photons

Les probabilités de transition dans l'approximation non relativiste entre niveaux de $L=0$ sont données dans la référence [34]. Le calcul est également valable si on tient compte des corrections car dans le cas $L=0$ la raie n'a pas de structure hyperfine. Pour les autres transitions correspondant à $L \neq 0$, il est nécessaire de calculer la répartition d'intensité entre les différentes composantes hyperfines.

Opérateur de transition à deux photons

Les notations utilisées dans ce paragraphe suivent de très près celles de la thèse de G. Grynberg [65]. La probabilité de transition entre deux états $|\phi\rangle$ et $|\psi\rangle$, lorsque l'ion est éclairé par deux faisceaux contre-propageants, de même fréquence ν et de polarisations ϵ_1 et ϵ_2 , est proportionnelle à

$$|\langle\phi|^S Q_{\epsilon_1\epsilon_2} |\psi\rangle|^2 \quad (1.49)$$

où l'opérateur transition à deux photons est

$$^S Q_{\epsilon_1\epsilon_2} = \frac{1}{2}(Q_{\epsilon_1\epsilon_2} + Q_{\epsilon_2\epsilon_1}) \quad (1.50)$$

avec

$$Q_{\epsilon_1\epsilon_2} = \mathbf{d} \cdot \epsilon_1 \frac{1}{H - E} \mathbf{d} \cdot \epsilon_2. \quad (1.51)$$

Dans la suite, la quantité sans dimension $|\langle\phi|^S Q_{\epsilon_1\epsilon_2} |\psi\rangle|^2$ est souvent appelée "probabilité de transition à deux photons" par abus de langage. A la fin de ce paragraphe, les vraies probabilités de transition, ou taux de transition, sont données en s^{-1} .

Dans l'expression 1.51, $\mathbf{d}$ est l'opérateur dipolaire électrique, H est le hamiltonien complet et $E = E_\psi + h\nu$ est l'énergie du niveau relais.

Les polarisations standard, c'est à dire les polarisations circulaire droite (σ^+), circulaire gauche (σ^-) et linéaire (π) sont respectivement définies par :

$$\sigma^+ = -\frac{\sqrt{2}}{2}(\mathbf{u}_x + i\mathbf{u}_y), \quad \sigma^- = \frac{\sqrt{2}}{2}(\mathbf{u}_x - i\mathbf{u}_y), \quad \pi = \mathbf{u}_z, \quad (1.52)$$

et les composantes des dipôles sont :

$$\mathbf{d} \cdot \sigma^+ = d_1, \quad \mathbf{d} \cdot \sigma^- = d_{-1}, \quad \mathbf{d} \cdot \pi = d_z. \quad (1.53)$$

Pour les polarisations standard π , σ^+ et σ^- , l'opérateur de transition à deux photons s'écrit

$$Q_{\epsilon_1 \epsilon_2} = d_{q_1} \frac{1}{H - E} d_{q_2}, \quad (1.54)$$

où les d_{q_i} sont les composantes standard de $\mathbf{d}$. Les composantes standard de l'opérateur $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}$ sont définies à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan par

$$Q_q^{(k)} = \sum_{q_1, q_2} \langle kq | 11q_1 q_2 \rangle d_{q_1} \frac{1}{H - E} d_{q_2}. \quad (1.55)$$

En utilisant les relations de fermeture des coefficients de Clebsch-Gordan, on peut mettre ${}^S Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}$ sous la forme :

$${}^S Q_{\epsilon_1 \epsilon_2} = \sum_{(k, q)} a_q^{(k)} Q_q^{(k)}, \quad (1.56)$$

où les valeurs des couples (k, q) sont $(0, 0)$, $(2, -2)$, $(2, 0)$ et $(2, 2)$. En effet, l'opérateur tensoriel ${}^S Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}$ s'obtient en couplant deux opérateurs vectoriels. D'autre part, c'est un opérateur symétrique, donc il se décompose uniquement sur des opérateurs tensoriels de rang 0 ou 2. Le paramètre $a_q^{(k)}$ est le coefficient de Clebsch-Gordan :

$$a_q^{(k)} = \langle 11q_1 q_2 | kq \rangle. \quad (1.57)$$

Le tableau 1.10 donne les valeurs des coefficients $a_q^{(k)}$ pour les différentes combinaisons des polarisations standard.

	σ_- $q_1=-1$	π $q_1=0$	σ_+ $q_1=1$
σ_- $q_2=-1$	$a_q^{(2)} = \delta_{q,-2}$ $a_0^{(0)} = 0$	$a_q^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2} \delta_{q,-1}$ $a_0^{(0)} = 0$	$a_q^{(2)} = \frac{\sqrt{6}}{6} \delta_{q,0}$ $a_0^{(0)} = \frac{\sqrt{3}}{3}$
π $q_2=0$	$a_q^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2} \delta_{q,-1}$ $a_0^{(0)} = 0$	$a_q^{(2)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \delta_{q,0}$ $a_0^{(0)} = -\frac{\sqrt{3}}{3}$	$a_q^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2} \delta_{q,1}$ $a_0^{(0)} = 0$
σ_+ $q_2=1$	$a_q^{(2)} = \frac{\sqrt{6}}{6} \delta_{q,0}$ $a_0^{(0)} = \frac{\sqrt{3}}{3}$	$a_q^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2} \delta_{q,1}$ $a_0^{(0)} = 0$	$a_q^{(2)} = \delta_{q,2}$ $a_0^{(0)} = 0$

TAB. 1.10 – Valeurs des coefficients $a_q^{(k)}$ pour les différentes polarisations standard.

Eléments de matrice de $Q_q^{(k)}$ dans la base couplée

Les niveaux rovibrationnels de H_2^+ sont notés ici

$$|\phi\rangle = |v, L, s_e, I, F, J, m_J\rangle = |g, J, m_J\rangle$$

et

$$|\psi\rangle = |v', L', s_e, I', F', J', m'_J\rangle = |e, J', m'_J\rangle.$$

L'élément de matrice $Q_q^{(k)}$ entre les vecteurs $|\phi\rangle$ et $|\psi\rangle$ de la base couplée s'exprime en utilisant le théorème de Wigner Eckart par :

$$\langle \phi | Q_q^{(k)} | \psi \rangle = \sum_{k,q} a_q^k \langle J' k m_J' q | J m_J \rangle \frac{\langle g J || Q^{(k)} || e J' \rangle}{\sqrt{2J+1}}. \quad (1.58)$$

On peut facilement déduire des équations 1.56 et 1.58, l'élément de matrice ${}^S Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}$ dans la base couplée.

Moyenne sur les sous-niveaux Zeeman

Les états couplés $|g, J, m_J\rangle$ et $|e, J', m_J'\rangle$ sont dégénérés en m_J et m_J' . Il est possible, dans l'hypothèse où les sous-niveaux Zeeman ont des populations égales, de définir la probabilité de transition à deux photons moyenne par :

$${}^S \bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2(gJ \rightarrow eJ') = \frac{1}{2J+1} \sum_{m_J, m_J'} |\langle g, J, m_J | {}^S Q_{\epsilon_1, \epsilon_2} | e, J', m_J' \rangle|^2. \quad (1.59)$$

La somme sur m_J et m_J' est en fait une somme sur un seul indice puisqu'à cause des règles de sélection de l'opérateur dipôle électrique, on a $m_J = m_J' + q_1 + q_2$. En utilisant les équations 1.56 et 1.58, et les relations

$$\langle J' k m_J' q | J m_J \rangle = (-1)^{J'-m_J} \sqrt{\frac{2J+1}{2k+1}} \langle J' J m_J' - m_J | k - q \rangle \quad (1.60)$$

et

$$\sum_{m_J, m_J'} \langle J' J m_J' - m_J | k - q \rangle \langle k' - q' | J' J m_J' - m_J \rangle = \frac{2J+1}{2k+1} \delta_{kk'} \delta_{qq'} \quad (1.61)$$

on obtient l'équation III.19 de la thèse d'état de G. Grynberg [65] :

$${}^S \bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2(gJ \rightarrow eJ') = \frac{1}{2J+1} \sum_{k=0,2} \frac{|\langle g J || Q^{(k)} || e J' \rangle|^2}{2k+1} \left(\sum_q |a_q^{(k)}|^2 \right) \quad (1.62)$$

Si ϵ_1 et ϵ_2 sont des polarisations standard, la somme $\sum_q |a_q^{(k)}|^2$ se réduit au carré d'un coefficient de Clebsch-Gordan $|\langle 11q_1, q_2 | kq \rangle|^2$.

Calcul des éléments de matrice réduits de $Q^{(k)}$

L'opérateur dipolaire, et donc Q , agit sur les variables spatiales, mais pas sur les variables de spin. En utilisant l'équation (88) de l'appendice C de la référence [66], il est possible d'écrire les éléments de matrice réduits de $Q^{(k)}$ en utilisant seulement un coefficient 9j de Wigner et les éléments de matrice réduits orbitaux de $Q^{(k)}$:

$$\begin{aligned} \langle g J || Q^{(k)} || e J' \rangle &= \delta_{II'} \delta_{FF'} \sqrt{(2J+1)(2k+1)(2J'+1)} \sqrt{2F+1} \\ &\times \left\{ \begin{matrix} L' & F' & J' \\ k & 0 & k \\ L & F & J \end{matrix} \right\} \langle v L || Q^{(k)} || v', L' \rangle. \end{aligned} \quad (1.63)$$

Un coefficient 9j de Wigner avec un facteur nul peut se réduire à un coefficient 6j, et d'après l'équation (89) de la référence [66], on aboutit à la relation :

$$\begin{aligned} \langle gJ||Q^{(k)}||eJ' \rangle &= \delta_{I,I'}\delta_{F,F'}(-1)^{J'+L+F+k}\sqrt{2J+1}\sqrt{2J'+1} \\ &\times \left\{ \begin{array}{ccc} L & k & L' \\ J' & F & J \end{array} \right\} \langle vL||Q^{(k)}||v'L' \rangle \end{aligned} \quad (1.64)$$

Règles de sélection

Nous avons vu dans les équations 1.56 et 1.57 que l'opérateur de transition à deux photons met uniquement en jeu des tenseurs irréductibles de rang 0 et de rang 2. Un état de moment angulaire orbital L et de moment angulaire total J est donc couplé à un état (L', J') si $|L - L'| \leq 2$ et $|J - J'| \leq 2$. Dans le cas des niveaux liés de H_2^+ , nous avons vu que pour L pair, $I = 0$ et pour L impair $I = 1$. Or, l'opérateur de transition à deux photons n'agit que sur les variables orbitales. Cela explique le facteur $\delta_{II'}$ dans l'équation 1.63, et conduit à la règle de sélection $\Delta L = 0$ ou ± 2 .

Eléments de matrice réduits de $Q^{(k)}$

Les éléments de matrice réduits $\langle vL||Q^{(k)}||v'L' \rangle$ sont calculés numériquement à partir des fonctions d'ondes rovibrationnelles issues de l'équation de Schrödinger en utilisant le code de V. Korobov. Les éléments de matrice $Q^{(0)}$ et $Q^{(2)}$ sont donnés dans le tableau 1.11.

L	L'	$\langle 0L Q^{(0)} 1L' \rangle$	$\langle 0L Q^{(2)} 1L' \rangle$
0	0	0,7255	0
0	2	0	-0,6780
1	1	1,2616	0,7753
1	3	0	-0,8901
2	0	0	-0,7409
2	2	1,6399	0,8541
3	1	0	-1,0316
3	3	1,9616	0,9903

TAB. 1.11 – Eléments de matrice réduits $Q^{(0)}$ et $Q^{(2)}$ pour les transitions à deux photons $(v = 0, L) \rightarrow (v' = 1, L')$ de H_2^+ . Les zéro reflètent les règles de sélection.

Spectre de transition à deux photons

- **Transitions $L \rightarrow L'$ pairs** : Les états propres de H_{hfs} sont les états de la base couplée $|g, J, m_J \rangle = |v, L, s_e, I, F, J, m_J \rangle$. Les probabilités de transition à deux photons moyennes, en unités atomiques, données par la relation 1.62 sont reportées dans le tableau 1.12. La figure 1.3 montre le spectre attendu pour les trois différents choix de polarisations standard : linéaire-linéaire, $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$. Dans le cas où

$L = 0$ et $L' = 0$, la transition $\sigma^+\sigma^+$ est interdite car il n'est pas possible de transférer deux quanta de moment angulaire entre deux états de $L = 0$.

$(L, v) \rightarrow (L', v')$	Δf	$\pi\pi$	$\Gamma_{\pi\pi}$	$\sigma^+\sigma^+$	$\Gamma_{\sigma^+\sigma^+}$	$\sigma^+\sigma^-$	$\Gamma_{\sigma^+\sigma^-}$	(L, J)	(L', J')
$(0, 0) \rightarrow (0, 1)$	0,0000	0,1754	5,48	0,0000	0	0,1754	5,48	(0,1/2)	(0,1/2)
$(0, 0) \rightarrow (2, 1)$	19,7858	0,0368	1,15	0,0552	1,72	0,0092	0,29	(0,1/2)	(2,5/2)
	-29,6787	0,0245	0,76	0,0368	1,15	0,0061	0,19	(0,1/2)	(2,3/2)
$(2, 0) \rightarrow (0, 1)$	-21,0813	0,0146	0,46	0,0220	0,69	0,0037	0,12	(2,5/2)	(0,1/2)
	31,6219	0,0146	0,46	0,0220	0,69	0,0037	0,12	(2,3/2)	(0,1/2)
$(2, 0) \rightarrow (2, 1)$	-1,2955	0,1949	6,08	0,0233	0,73	0,1832	5,72	(2,5/2)	(2,5/2)
	-50,7600	0,0039	0,12	0,0058	0,18	0,0010	0,03	(2,5/2)	(2,3/2)
	51,4077	0,0058	0,18	0,0088	0,27	0,0015	0,05	(2,3/2)	(2,5/2)
	1,9432	0,1929	6,02	0,0204	0,64	0,1827	5,70	(2,3/2)	(2,3/2)

TAB. 1.12 – Probabilité de transition à deux photons moyenne ${}^S\bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2(gJ \rightarrow eJ')$ (sans dimension) donnée par l'équation 1.62 entre les niveaux rovibrationnels (L, v) et (L', v') avec $v=0$ et $v'=1$, L et L' valant 0 ou 2. Les colonnes $\Gamma_{\pi\pi}$, $\Gamma_{\sigma^+\sigma^+}$ et $\Gamma_{\sigma^+\sigma^-}$ donnent respectivement les taux de transition en s^{-1} calculés selon l'équation 1.70 pour les polarisations $\pi\pi$, $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$. Δf est l'écart en fréquence entre les niveaux hyperfins.

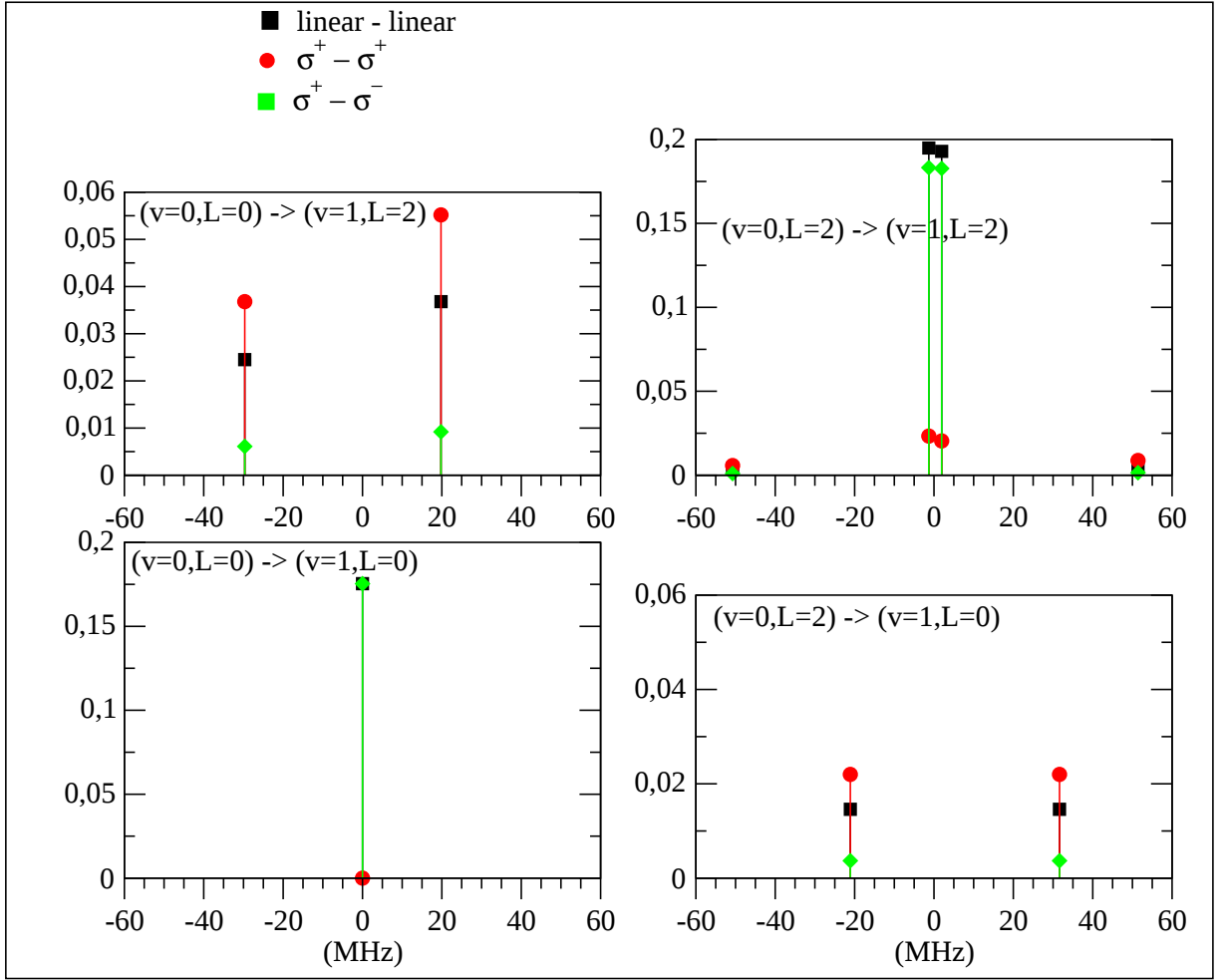


FIG. 1.3 – Probabilités de transition à deux photons en unités atomiques entre les états vibrationnels $v=0$ et $v=1$ pour $L=0$ et $L=2$. Les carrés correspondent aux polarisations linéaire-linéaire, les cercles aux polarisations $\sigma^+ \sigma^+$ et les diamants aux polarisations $\sigma^+ \sigma^-$.

- **Transitions $L \rightarrow L'$ impairs :** Les états propres de H_{hfs} ne sont plus les états purs de la base couplée mais peuvent se décomposer sur cette base selon :

$$|\tilde{g}, J, m_J \rangle = \sum_i C_{F_i}^\pm |v, L, s_e, I, F_i, J, m_J \rangle \quad (1.65)$$

avec $s_e = \frac{1}{2}$ et $I = 1$. Pour $J = L \pm \frac{3}{2}$, un seul coefficient est différent de zéro, et vaut 1. Pour $J = L \pm \frac{1}{2}$, deux coefficients sont différents de zéro, ils sont définis dans les équations 1.47 et 1.48 et sont donnés dans le tableau 1.9. Les probabilités de transition à deux photons moyennes entre les états $|\tilde{g}, J \rangle$ et $|\tilde{e}, J' \rangle$ sont données

en unités atomiques par une expression similaire à la relation 1.62 :

$${}^S\bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2(\tilde{g}J \rightarrow \tilde{e}J') = \frac{1}{2J+1} \sum_{k=0,2} \frac{|\langle \tilde{g}J || Q^{(k)} || \tilde{e}J' \rangle|^2}{2k+1} |\langle 11q_1q_2 | kq \rangle|^2 \quad (1.66)$$

où

$$\begin{aligned} \langle \tilde{g}J || Q^{(k)} || \tilde{e}J' \rangle &= \delta_{I, I'} \sum_{i,j} \delta_{F_i, F'_j} C_{F_i}^{\pm} C_{F'_j}^{\pm} (-1)^{J'+L+F_i+k} \sqrt{2J+1} \sqrt{2J'+1} \\ &\times \left\{ \begin{matrix} L & k & L' \\ J' & F_i & J \end{matrix} \right\} \langle vL || Q^{(k)} || v'L' \rangle. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Les probabilités de transitions (en fait, les éléments de matrice moyens de l'opérateur transition à deux photons) sont données dans les tableaux 1.13 et 1.14.

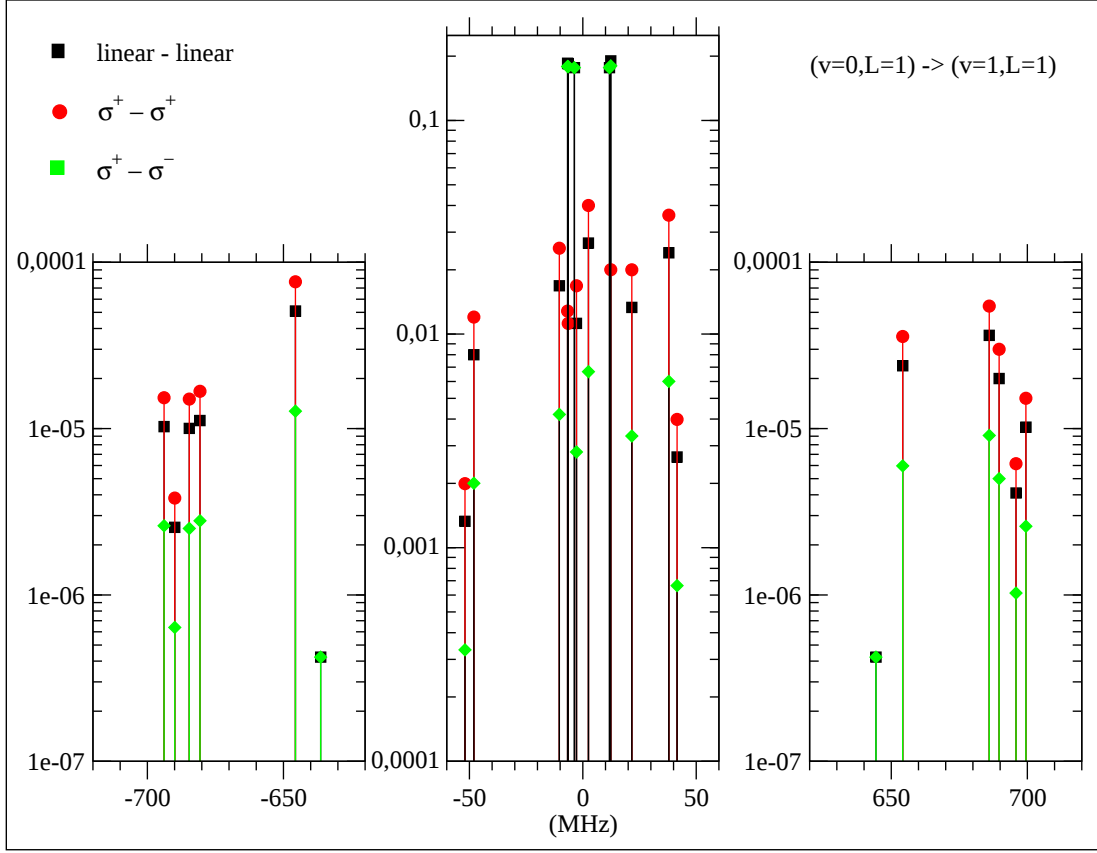


FIG. 1.4 – Spectre de la transition à deux photons $(v=0, L=1) \rightarrow (v=1, L=1)$. Les carrés correspondent aux polarisations linéaire-linéaire, les cercles aux polarisations $\sigma^+ \sigma^+$ et les diamants aux polarisations $\sigma^+ \sigma^-$. Le spectre est centré sur la fréquence de transition sans structure hyperfine donnée dans le tableau 4.2.

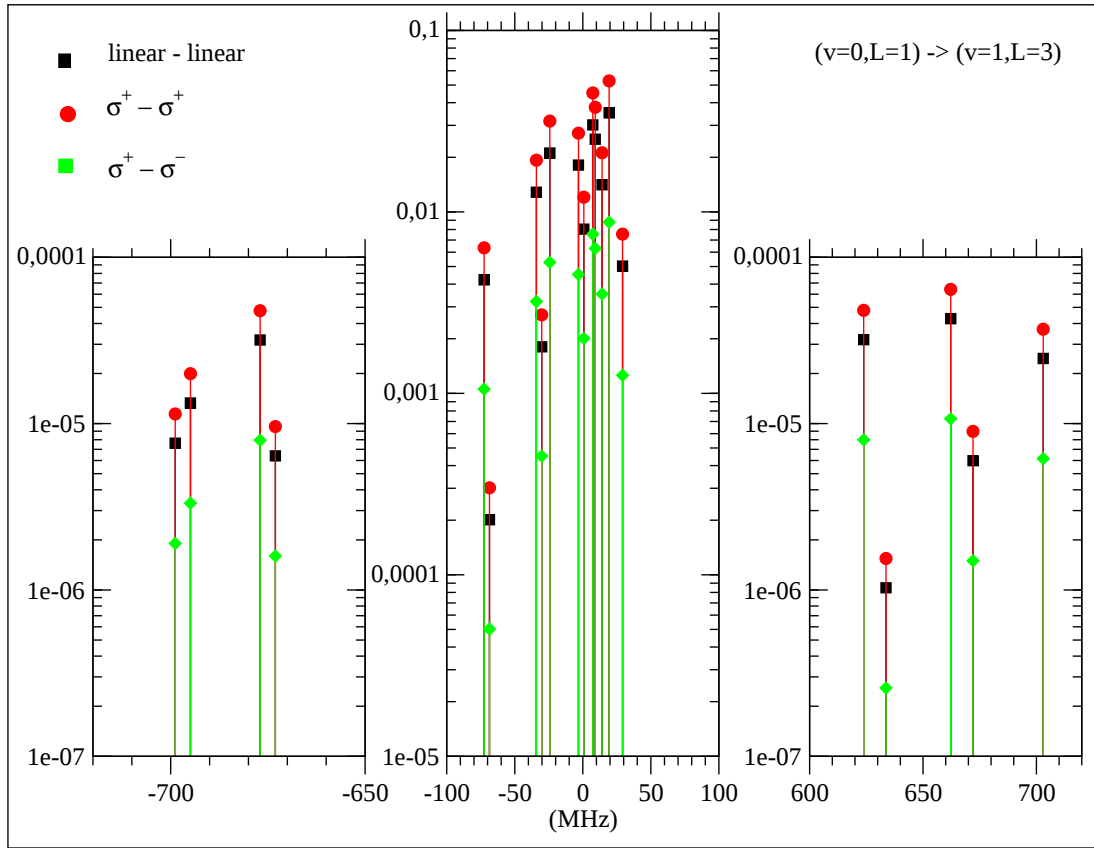


FIG. 1.5 – Spectre de la transition à deux photons $(v=0, L=1) \rightarrow (v=1, L=3)$.

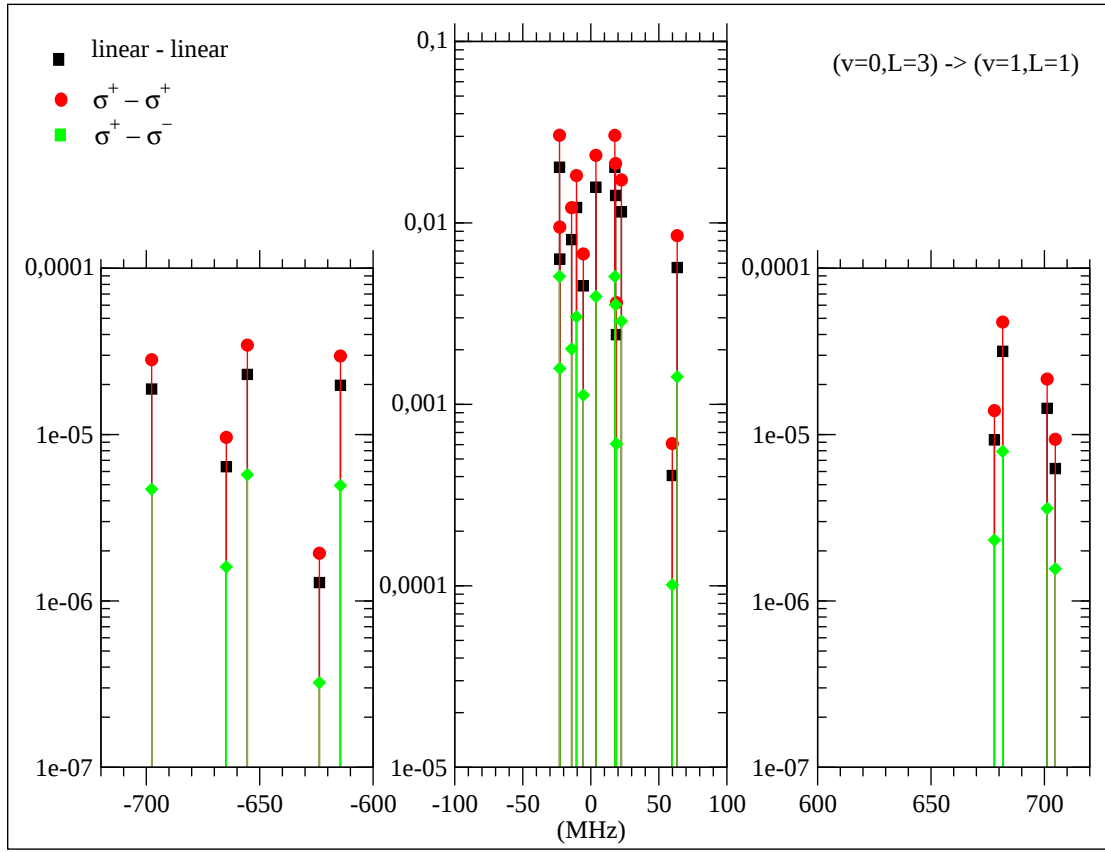
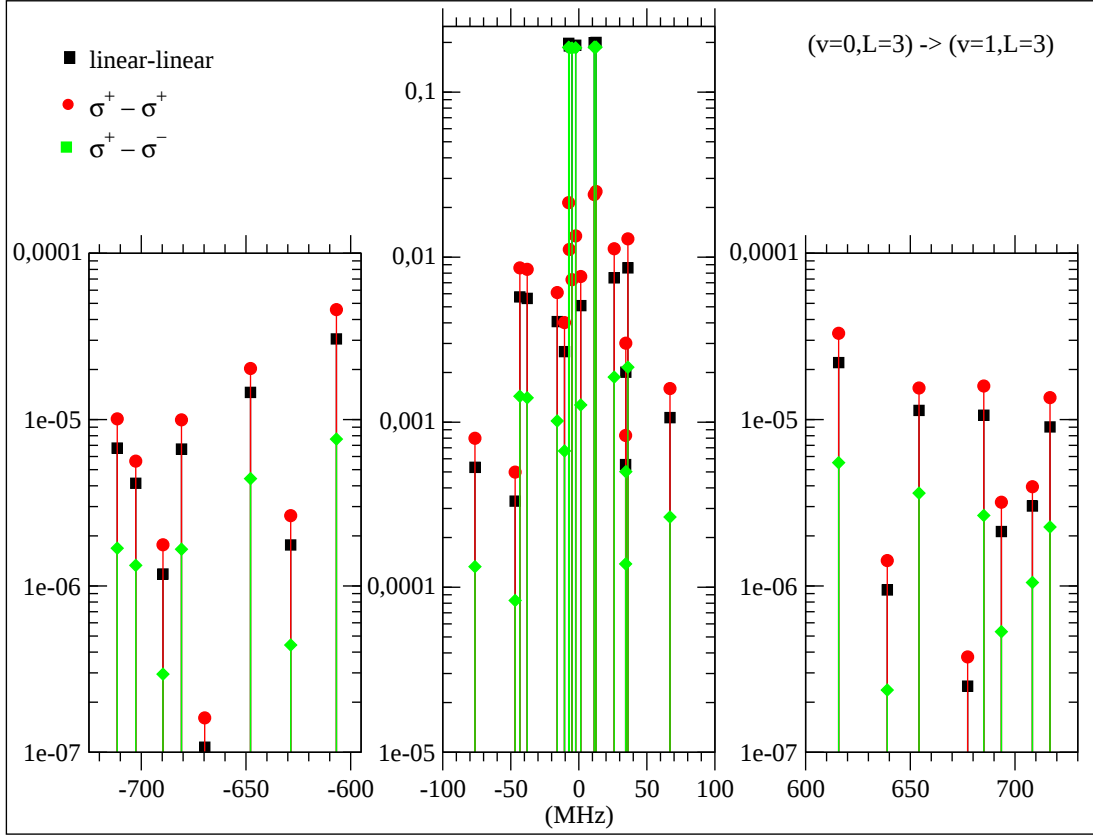


FIG. 1.6 – Spectre de la transition à deux photons $(v=0, L=3) \rightarrow (v=1, L=1)$.

FIG. 1.7 – Spectre de la transition à deux photons $(v=0, L=3) \rightarrow (v=1, L=3)$.

Ces spectres sont centrés sur la fréquence de transition ne tenant pas compte de la structure hyperfine. Ils sont constitués d'un groupe principal de transitions intenses réparties dans un intervalle d'environ 100 MHz de large, et de deux groupes satellites de raies beaucoup plus faibles à environ 600 MHz de part et d'autre du centre.

Ordres de Grandeur

La probabilité de transition à deux photons à résonance est reliée à $S\bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2$ par l'équation [34] :

$$\Gamma = \left(\frac{4\pi a_0^3}{\hbar c} \right)^2 (1 + \epsilon)^4 \frac{4}{\Gamma_f} I^2 S\bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2 \quad (1.68)$$

où a_0 est le rayon de Bohr, Γ_f est la largeur instrumentale de la transition, $(1 + \epsilon)^4 \approx 1.0011$ et I est l'intensité laser. Dans le système d'unité international, on a :

$$\Gamma = 1,39 \cdot 10^{-8} \frac{I^2}{\Gamma_f} S\bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2. \quad (1.69)$$

La largeur expérimentale attendue est de 3 kHz ($\Gamma_f = 2\pi \cdot 3$ kHz), limitée par la largeur du laser d'excitation. En considérant un flux laser de 2,5 W/mm², on obtient un taux de transition de :

$$\Gamma = 31,2 \text{ } {}^S\bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (1.70)$$

Comme les éléments de matrice ${}^S\bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2$ sont au plus de l'ordre de 10^{-1} , on prévoit des taux de transition de l'ordre de 1 s^{-1} . Les taux de transition associés aux niveaux de L pair sont reportés dans le tableau 1.12.

1.4 Effets systématiques

Le dernier ingrédient nécessaire pour interpréter les résultats expérimentaux et en extraire une valeur de $M = m_p/m_e$, est une étude détaillée des effets systématiques possibles. Là encore, la simplicité de l'ion H_2^+ permet d'évaluer très précisément ces effets. C'est l'un des avantages de ce projet expérimental, qui fait que la limite ultime de précision est très élevée. Ces calculs n'ont pas encore été réalisés précisément. Je me contente donc de donner, quand c'est possible, les arguments qui permettent d'évaluer leur ordre de grandeur.

1.4.1 Effet Zeeman

Le hamiltonien Zeeman de l'ion H_2^+ et de ses isotopes, incluant les corrections relativistes et radiatives d'ordres α^2 et α^3 , a été dérivé par Hegstrom [67]. Sans entrer dans les détails, on peut remarquer que le déplacement des niveaux est de l'ordre de $\mu_B B$, où $\mu_B \approx 14 \text{ GHz/T}$ est le magnéton de Bohr. Pour le champ magnétique terrestre de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ T}$, on obtient un déplacement de l'ordre de 700 kHz. Les corrections relativistes et radiatives étant au plus d'ordre $\alpha^2 \mu_B B$, elles engendrent des déplacements de l'ordre de 35 Hz. Quant aux termes associés aux noyaux (qui ne sont pas considérés dans la référence [1]), ils sont d'ordre $m_e/m_p \mu_B B \approx 350 \text{ Hz}$. Dans une première approche, on peut donc se contenter de prendre en compte le terme dominant du hamiltonien Zeeman électronique :

$$H_Z = \frac{e}{2m_e} g_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}. \quad (1.71)$$

Le déplacement d'une fréquence de transition $|v, L, F, J, m_J\rangle \rightarrow |v', L', F', J', m'_J\rangle$ s'écrit :

$$\Delta\nu = (g' m'_J - g m_J) \mu_B B \quad (1.72)$$

où g et g' sont respectivement les facteurs de Landé des états initial et final. Les transitions que nous comptons sonder sont des transitions à deux photons en polarisation σ^+/σ^+ ou σ^-/σ^- (en effet, il sera nécessaire de mettre en place un polariseur suivi d'une lame $\lambda/4$ pour assurer l'isolation optique de la source laser). Dans ces conditions, il faut satisfaire la règle de sélection $m'_J - m_J = \pm 2$. On a donc

$$\Delta\nu = (g' - g) m_J \pm 2g' \mu_B B. \quad (1.73)$$

Par ailleurs, nous avons vu au paragraphe 1.3.4 que les transitions à deux photons ($v = 0, L) \rightarrow (v' = 1, L' = L)$ les plus intenses sont celles entre états de mêmes F et J . Pour ces transitions, les facteurs de Landé g et g' calculés à partir du hamiltonien H_Z seront rigoureusement identiques si on suppose que F est un bon nombre quantique (ces facteurs de Landé sont donnés dans la table I de la référence [2]). Ce sera donc le cas lorsque L est pair. Lorsque L est impair, le mélange entre états de F différents (équations 1.47 et 1.48) entraîne une légère dépendance du facteur de Landé en fonction de v . A partir des coefficients de mélange donnés dans le tableau 1.9, on peut estimer que la différence relative entre les facteurs de Landé des niveaux $(v = 0, L, F, J)$ et $(v' = 1, L' = L, F' = F, J' = J)$ est au plus de l'ordre de quelques 10^{-4} .

Grâce à cette compensation quasi-parfaite, les différentes transitions $m_J \rightarrow m'_J$ autorisées subissent un déplacement global de l'ordre de 700 kHz, mais restent quasi-dégénérées : l'écart de fréquence entre transitions reste inférieur à $10^{-3} \mu_B B \approx 700$ Hz. Pour conclure, on peut estimer que l'effet Zeeman entraîne un élargissement de la raie inférieur à 1 kHz. On peut noter que les résultats expérimentaux obtenus par Jefferts [13, 14] confortent cette estimation : il observe des transitions Zeeman en champ magnétique de 114,5 mG = $1,145 \cdot 10^{-5}$ T de largeur inférieure à 300 Hz. Or, le signal observé contient des contributions de tous les niveaux vibrationnels $v > 4$. Cela confirme que la dépendance des facteurs de Landé en fonction du niveau vibrationnel est faible.

Quant au déplacement global de la raie, il peut être compensé en prenant la moyenne des déplacements mesurés en polarisation σ^+/σ^+ et σ^-/σ^- , ou tout simplement en compensant le champ magnétique terrestre.

1.4.2 Effet Stark

- L'effet Stark statique est dû au champ électrique créé par le potentiel de piégeage et la charge d'espace. Dans une approche perturbative, on peut l'évaluer à $\Delta E \approx (\alpha_0 - \alpha_1)\varepsilon_0 E^2/2$ où $\alpha_0 = 3,17$ et $\alpha_1 = 3,90$ sont respectivement les polarisabilités des niveaux vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$ de H_2^+ [34]. Pour la transition $(L = 0, v = 0) \rightarrow ((L = 0, v' = 1)$ et en considérant un champ électrique de 60 kV/m correspondant à une différence de potentiel de 200 V sur 3 mm, on obtient un déplacement de $\Delta E \approx 33Hz$.
- L'effet Stark dynamique est dû au champ électrique des lasers IR et UV. Celui-ci a été évalué sur les niveaux rotationnels de $L = 0$ [34] et $L = 1$, seulement pour le laser IR. L'équation (8) de la référence [34] donne les déplacements lumineux des niveaux en fonction de l'intensité lumineuse. On en déduit alors l'effet Stark sur l'écart entre les niveaux vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$:

$$\frac{1}{h} \frac{1}{2} \frac{4\pi a_0^3}{c} (1 + \epsilon)^2 \frac{1}{2} I (Q_{v'}^{LS} - Q_v^{LS}).$$

Les grandeurs $Q_v^{LS} = -3,167397$ et $Q_{v'}^{LS} = -3,896194$ sont données dans la référence [34], $(1 + \epsilon)^2 \approx 1$. En considérant une intensité laser de $I = 2,5 \text{ W/mm}^2$, nous

obtenons un déplacement lumineux de l'ordre de 15 Hz. Le résultat est sensiblement identique en ce qui concerne le niveau rotationnel $L = 1$.

1.4.3 Effet Doppler du second ordre

L'effet Doppler du second ordre est à l'origine d'un déplacement et d'un élargissement en fréquence. Ces deux effets sont d'amplitudes égales. L'énergie cinétique des ions piégés est du même ordre de grandeur que la profondeur de potentiel du piège, c'est à dire 1 eV. Dans ces conditions, l'effet Doppler du second ordre attendu est de l'ordre de 10 kHz (cf thèse de G. Grynberg [65]). Notons tout de même que l'effet Doppler entraîne un élargissement inhomogène de la raie, ce qui signifie que cet élargissement ne limitera pas le taux de transition évalué dans l'équation 1.69.

1.4.4 Déplacement collisionnel

Le déplacement collisionnel n'a pas été évalué. On peut noter que S. Schiller [35] considère un effet inférieur au kHz. Compte tenu de la durée de vie des ions dans le piège (de l'ordre de la seconde) on peut s'attendre à un effet collisionnel faible.

1.5 Conclusion

Les fréquences de transition entre les niveaux vibrationnels $v=0$ ou 1 de l'ion H_2^+ sont aujourd'hui calculées avec une incertitude relative de l'ordre de 10^{-9} . Pour envisager la détermination du rapport entre la masse du proton et celle de l'électron par comparaison avec une fréquence expérimentale, il est nécessaire d'améliorer cette précision d'au moins un facteur 3. Cela implique le calcul de la structure hyperfine à l'ordre α^4 et des corrections radiatives à l'ordre α^5 . Ces calculs sont en cours de réalisation.

Le niveau de précision atteint aujourd'hui est toutefois suffisant pour faciliter la recherche expérimentale d'une transition à deux photons. Le choix de la transition à mesurer pour la détermination du rapport de masses M est essentiellement fonction des paramètres suivants :

- la structure hyperfine de la raie,
- la probabilité de transition,
- l'existence d'une source laser opérationnelle.

La transition vibrationnelle fondamentale ($L = 0, v = 0$) $\rightarrow$ ($L = 0, v' = 1$) est sans aucun doute la transition la plus appropriée. La raie ($L = 2, v = 0$) $\rightarrow$ ($L = 2, v' = 1$) présente également de l'intérêt. Les raies correspondant à des L impairs ont des structures hyperfines complexes et ne sont donc pas visées en priorité par notre expérience. Enfin, les transitions $L \rightarrow L \pm 2$, semblent intéressantes pour $L=0$ et 2, mais ces transitions sont susceptibles d'être très sensibles à l'effet Zeeman. Nous pouvons donc envisager une expérience de spectroscopie sur la transition ($L = 0, v = 0$) $\rightarrow$ ($L = 0, v' = 1$) à $9.127\mu\text{m}$ et sur la transition ($L = 2, v = 0$) $\rightarrow$ ($L = 2, v' = 1$) à $9.166\mu\text{m}$. Les taux de transition

calculés sont de l'ordre de 1 par seconde pour un flux lumineux de $2,5 \text{ W/mm}^2$. Pour atteindre un tel flux lumineux, il est nécessaire d'utiliser une cavité de surtension. D'autre part, le faible taux de transition implique l'utilisation d'un piège à ions. L'étude des effets systématiques montre que l'effet limitant de la mesure, et donc de la détermination du rapport de masses, est l'effet Doppler du second ordre. L'atténuation de cet effet passe par le refroidissement des ions. Il est également important de remarquer la faible polarisabilité de l'ion. Cela présente le grand avantage de rendre l'ion très peu sensible aux effets Stark statique et dynamique. Le revers de la médaille est évidemment la faible probabilité des transitions.

Chapitre 2

Préparation, piégeage et détection des ions

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les transitions à un photon entre niveaux liés d'un même état électronique, dans notre cas l'état électronique fondamental ($1s\sigma_g$), sont interdites. Les niveaux ro-vibrationnels de H_2^+ sont donc métastables. Cela a un certain nombre de conséquences sur le choix du procédé expérimental utilisé pour sonder la transition à deux photons :

- Seules les transitions à deux photons permettent de réaliser la spectroscopie vibrationnelle de H_2^+ . Les taux de transition attendus sont faibles, de l'ordre de quelques coups par seconde. Cela impose des temps d'interaction longs, et donc de travailler sur des ions piégés.
- L'excitation de la transition ne peut pas être détectée par fluorescence. Cependant, on peut procéder par photodissociation UV, en utilisant le fait que les sections efficaces de photodissociation dépendent fortement du niveau vibrationnel.
- La population des niveaux ro-vibrationnels est déterminée par le processus de création des ions, plusieurs niveaux étant peuplés dans le cas où on utilise le processus le plus simple : l'impact électronique.

La solution retenue consiste à confiner un nuage d'ions H_2^+ dans un piège de Paul hyperbolique possédant des accès optiques indépendants pour exciter les transitions à deux photons avec un laser infrarouge et détecter cette excitation par photodissociation UV.

La première partie de ce chapitre décrit le fonctionnement des pièges de Paul hyperboliques ainsi que les différentes parties du dispositif expérimental : la création, le piégeage et la détection des ions. Dans la deuxième partie, nous présentons une étude expérimentale du processus de photodissociation sélective. Enfin, nous discutons de la séquence expérimentale envisagée pour la spectroscopie de H_2^+ .

2.1 Piégeage d'ions H_2^+

Le piégeage d'ions passe par la création d'un puits de potentiel en trois dimensions. Cela peut être réalisé entre autres par :

- la superposition d'un champ électrostatique et d'un champ magnétostatique uniforme. C'est la méthode utilisée dans les pièges de Penning.
- l'utilisation d'un champ électrique quadrupolaire radiofréquence. Cette méthode est utilisée dans les pièges de Paul.

Les pièges de Penning sont, entre autres, utilisés dans des expériences de spectroscopie de masse. On peut notamment citer Van Dyck [3] et Gabrielse [68] qui ont déterminé la masse du proton à partir d'une mesure de fréquence cyclotron, ou encore Werth [4] qui a déterminé la masse de l'électron à partir d'une mesure du rapport entre les fréquences cyclotron et de Larmor d'ions $^{12}C^{5+}$. Ce type de piège présente deux inconvénients :

- dans une expérience de spectroscopie laser haute résolution, la présence d'un champ magnétique perturbe les niveaux d'énergie des ions, ce qui impose un excellent contrôle de l'homogénéité et de la valeur du champ.
- le piégeage des ions nécessite un champ magnétique intense difficile à produire dans un volume suffisamment grand pour faire passer les faisceaux laser IR et UV.

Pour ces raisons, les pièges de Paul sont communément utilisés dans les expériences nécessitant une manipulation laser des ions. Pour ce qui est de ses applications en physique fondamentale, on peut notamment évoquer :

- le domaine de l'information quantique [69]. Les travaux actuellement les plus avancés dans ce domaine sont certainement ceux menés dans l'équipe de D.J. Wineland [70] et R. Blatt [71] ;
- les horloges à ions. Bon nombre de travaux sont actuellement en développement sur le sujet, on peut citer entre autres les horloges au Ca^+ [72], Sr^+ [73], In^+ [74], et Hg^+ [75].

Les pièges de Paul se déclinent sous différentes formes, les plus classiques étant les pièges de Paul hyperboliques, et les pièges de Paul linéaires. Le choix de la géométrie du piège est fonction de l'utilisation que l'on veut en faire. Les expériences d'information quantique utilisent généralement une chaîne d'ions à une dimension et l'adressage individuel des ions : dans ce cas, le piège linéaire s'impose assez naturellement. Dans le cas des horloges, la contrainte majeure est d'atteindre le régime Lamb-Dicke. Dans ce cas, il est absolument nécessaire que l'ion soit exactement au centre du piège : en effet, le champ électrique radiofréquence impose une variation temporelle du potentiel en tout point du piège excepté en son centre où le potentiel est nul à tout instant. Cette variation du potentiel est à l'origine d'un mouvement résiduel de l'ion qui l'empêche d'atteindre le régime de Lamb-Dicke. Dans ce cas, le choix s'orientera vers une géométrie dans laquelle le potentiel est aussi symétrique que possible et autorisant des corrections du potentiel permettant d'ajuster précisément la position de l'ion. Notons enfin que les pièges linéaires forment un nuage d'ions très étiré dans l'axe du piège alors qu'un piège hyperbolique donne un nuage d'ions quasiment sphérique. En considérant l'éclairement du nuage d'ions par un faisceau lumineux de section donnée, le piège linéaire permet de faire interagir beaucoup plus d'ions que le piège hyperbolique.

Dans notre cas, le choix du piège a été essentiellement guidé par l'incompatibilité des optiques UV et IR que nous devons utiliser. Nous avons opté pour un piège de Paul hyperbolique permettant des accès UV et IR à 90° l'un de l'autre. Nous reviendrons sur ce choix en fin de chapitre.

2.1.1 Piège hyperbolique

Principe du piégeage

De nombreux articles et livres détaillent le fonctionnement des pièges de Paul [76, 77, 78]. Le potentiel créé par un piège de Paul hyperbolique idéal est de la forme

$$\Phi(\vec{r}, t) = \frac{U_0 + V_0 \cos(\Omega t)}{2d^2} (2z^2 - x^2 - y^2), \quad d = \sqrt{\frac{1}{2}r_0^2 + z_0^2} \quad (2.1)$$

où U_0 et V_0 sont respectivement la composante continue, et l'amplitude du potentiel radiofréquence (RF) sur les électrodes du piège. r_0 et z_0 sont respectivement les dimensions radiale et axiale du piège.

A un instant donné, si ce potentiel est attractif vers le centre du piège dans une direction (x par exemple), il est répulsif dans une des directions orthogonales (z dans ce cas). Mais pour des couples bien choisis de fréquence et d'amplitude du champ RF, le champ moyenné sur plusieurs périodes d'oscillation est attractif vis-à-vis des ions. Dans ce cas, le potentiel confine les ions.

Dans le cadre d'un traitement classique, la trajectoire d'un ion de charge Q et de masse M , soumis au champ radiofréquence décrit ci-dessus, correspond aux solutions de l'équation de Mathieu :

$$\frac{d^2 r_i}{d\tau^2} + (a_i - 2q_i \cos(2\tau))r_i = 0 \quad (2.2)$$

où $r_i = x, y, z$, et les paramètres sans dimension a_i , q_i et τ sont définis par :

$$a_x = a_y = -\frac{4QU_0}{Md^2\Omega^2}, \quad q_x = q_y = \frac{2QV_0}{Md^2\Omega^2}, \quad (2.3)$$

$$a_z = \frac{8QU_0}{Md^2\Omega^2}, \quad q_z = -\frac{4QV_0}{Md^2\Omega^2}, \quad \tau = \frac{1}{2}\Omega t. \quad (2.4)$$

Les solutions exactes de l'équation de Mathieu sont données dans la référence [79], elles peuvent s'écrire sous forme de séries de Fourier :

$$r_j(\tau) = A_j \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{2n} \cos[(\beta_j + 2n)\tau] + B_j \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{2n} \sin[(\beta_j + 2n)\tau] \quad (2.5)$$

Où $r_j(t) = x(t), y(t), z(t)$. A_j et B_j sont des constantes dépendantes des conditions initiales et C_{2n} sont les amplitudes des composantes de Fourier du mouvement de la particule β_j est le paramètre de stabilité.

Les trajectoires suivies par les ions dans le piège et les diagrammes de stabilité correspondant à ces équations sont représentées sur les figures 2.3, 2.1 et 2.2. Ces figures sont issues des références [78] et [41].

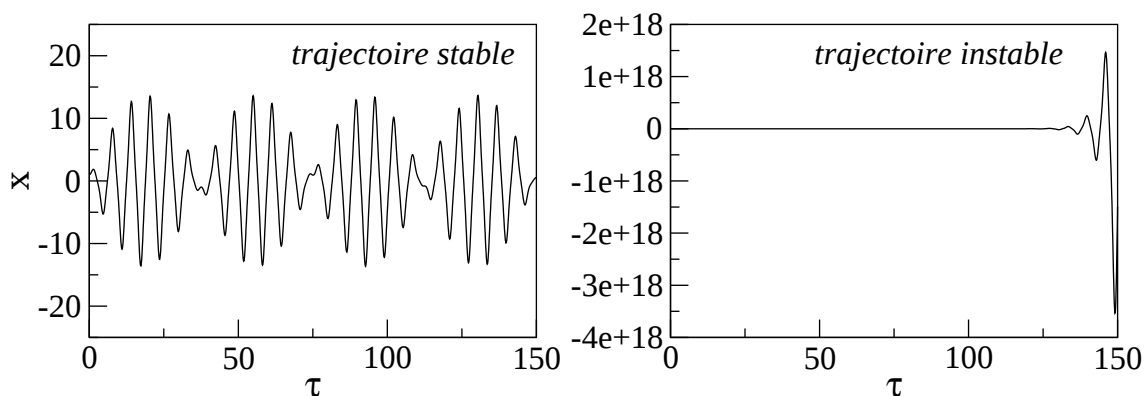


FIG. 2.1 – Trajectoire d'un ion suivant la direction x en fonction du temps τ pour des paramètres donnant une trajectoire stable ($a=0$ et $q=0.9$) sur la figure de gauche, et une trajectoire instable ($a=0$ et $q=1$) sur la figure de droite. x et τ sont exprimés en unités arbitraires.

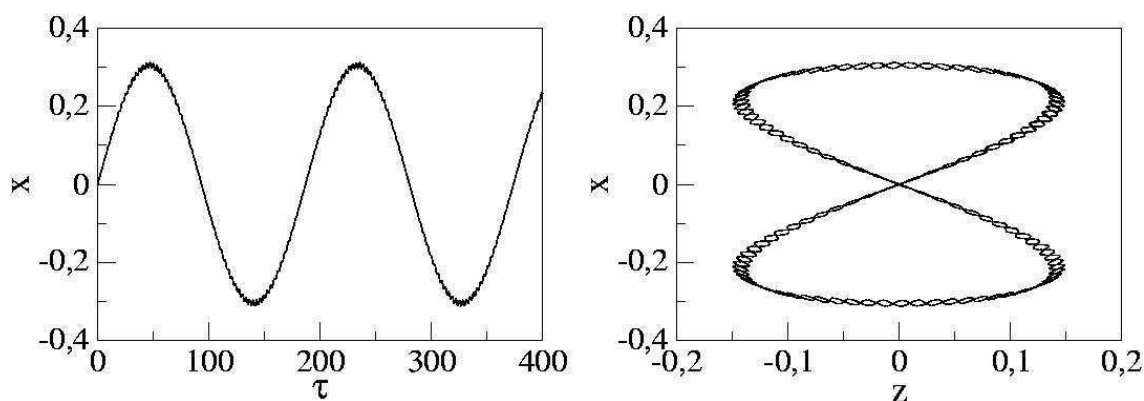


FIG. 2.2 – Trajectoire stable d'un ion dans un piège de Paul quadrupolaire. L'évolution temporelle de l'ion suivant la direction x est représentée sur la figure de gauche. La trajectoire décrite dans le plan xOz est représentée en figure de droite. Le micromouvement (vibration rapide) et le mouvement séculaire (oscillation lente) sont visibles. x , z et τ sont exprimés en unités arbitraires.

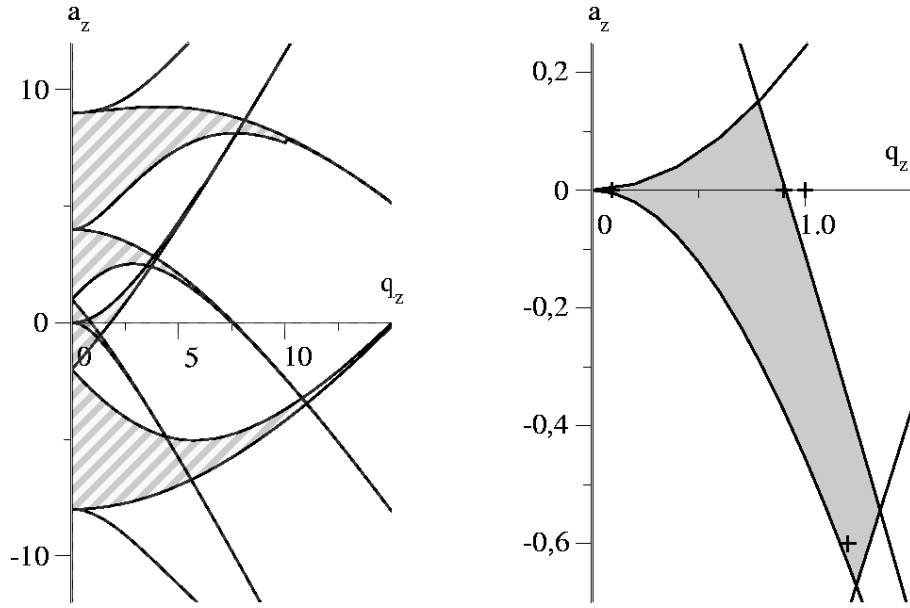


FIG. 2.3 – Diagramme de stabilité d'un piège de Paul hyperbolique idéal. La figure de gauche représente les zones de stabilité en x et en z . Les zones dans lesquelles deux surfaces grisées se superposent sont les zones de mouvement stable. Ce diagramme est obtenu pour des valeurs quelconques de a_z et q_z . La figure est symétrique par rapport à l'axe a_z , c'est pourquoi seuls les q_z positifs sont représentés. Expérimentalement, seule la première zone de stabilité est utilisée. Celle-ci est représentée sur la figure de droite.

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, c'est-à-dire lorsqu'on considère que la particule reste presque fixe pendant une oscillation du champ radiofréquence, le mouvement de la particule moyenné sur les hautes fréquences d'oscillation est gouverné par un potentiel effectif :

$$U_{eff} = \frac{Q^2 E_\Omega^2(\vec{r})}{4M\Omega^2} \quad (2.6)$$

Cette approximation revient à considérer que $a, q \ll 1$. Dans ce cas, le paramètre de stabilité s'écrit :

$$\beta_i^2 \approx a_i + \frac{q_i^2}{2} \quad (2.7)$$

et les coefficients c_{2n} dans l'équation de la trajectoire (éq. 2.5) deviennent rapidement petits quand n augmente. On peut alors négliger les termes c_{2n} pour $n > 1$. Avec $c_{-2} = c_{+2} = -(q_i/4)c_0$, la loi horaire des ions devient :

$$r_i(t) = G\left(1 - \frac{q_i}{2} \cos(\Omega t)\right) \cos(\omega_i t) \quad (2.8)$$

où G est une constante, et $\omega_i = \beta_i \Omega / 2$. Le mouvement peut ainsi être considéré comme le mouvement d'un oscillateur de fréquence ω_i modulé à la fréquence RF Ω . Comme $\beta \ll 1$, le mouvement oscillant à la fréquence ω_i , appelé mouvement séculaire ou macromouvement, est lent devant le micromouvement forcé à la fréquence Ω .

Dans le cadre de cette approximation, la profondeur du potentiel d'un piège hyperbolique parfait dans les directions axiale et radiale du piège s'écrit [78] :

$$D_z = \frac{QV_0^2}{4Mz_0^2\Omega^2} + \frac{U_0}{2} \quad (2.9)$$

$$D_r = \frac{QV_0^2}{4Mr_0^2\Omega^2} - \frac{U_0}{2} \quad (2.10)$$

Dans le cas d'une composante continue nulle ($U_0=0$ V), ces deux potentiels s'écrivent :

$$\overline{D_z} = \frac{QV_0^2}{4Mz_0^2\Omega^2}, \quad (2.11)$$

$$\overline{D_r} = \frac{QV_0^2}{4Mr_0^2\Omega^2}. \quad (2.12)$$

Dans ce cas, si $r_0^2 = 2z_0^2$, on obtient :

$$\overline{D_r} = \frac{\overline{D_z}}{2}. \quad (2.13)$$

L'ajout d'une composante $U_0 < 0$ permet d'obtenir un puits plus isotrope. Notons enfin que la présence d'imperfections dans le potentiel hyperbolique conduit à une déstabilisation des ions pour certains couples (a_i, q_i) . Cela se traduit par l'apparition de vallées dans le diagramme de stabilité du piège [78, 80].

Estimation du nombre maximal d'ions piégés

Dans le cas où nous piégeons plusieurs ions (en particulier lorsque la densité d'ions piégés devient importante), il est nécessaire de tenir compte des interactions répulsives entre les ions. Il existe un argument simple permettant d'estimer le nombre d'ions maximum que le piège peut contenir. Lorsque le potentiel répulsif dû aux autres ions ϕ_{ions} devient supérieur au potentiel de piégeage ϕ_{Paul} , on ne peut plus ajouter d'ion dans le piège. Par conséquent, la limite de remplissage s'obtient pour :

$$\phi_{Paul} + \phi_{ions} = \text{constante}. \quad (2.14)$$

Le potentiel de piégeage peut s'exprimer en fonction de la profondeur des puits en x et en z :

$$\phi_{Paul} = D_r \frac{r^2}{r_0^2} + D_z \frac{z^2}{z_0^2}. \quad (2.15)$$

La densité d'ions dans le piège satisfait à l'équation de Poisson :

$$\Delta\phi_{ions} = \eta_{ions} \frac{Q}{\varepsilon_0} \quad (2.16)$$

où η_{ions} est la densité d'ions piégés. Cela conduit finalement à une estimation de la densité d'ions :

$$\eta_{ions} = \frac{\varepsilon_0}{Q} \Delta\phi_{Paul} = \frac{\varepsilon_0}{Q} \left(4 \frac{D_r}{r_0^2} + 2 \frac{D_z}{z_0^2} \right). \quad (2.17)$$

Les expériences ont montré que les pièges peuvent être remplis environ au tiers de leur taille, ce qui correspond à environ un dixième de leur profondeur [81]. En conséquence, le volume effectif du piège est lié à son volume physique par :

$$V_{eff} \simeq \frac{1}{27} V_{piege}. \quad (2.18)$$

On peut alors donner une estimation du nombre maximal d'ions dans le piège :

$$N_{ions} \simeq \frac{1}{27} \frac{4\pi}{3} r_0^2 z_0 \eta_{ions}, \quad (2.19)$$

soit un nombre maximal d'ions H_2^+ de l'ordre de 10^5 , dans nos conditions expérimentales.

2.1.2 Dispositif expérimental

Vue d'ensemble

Le montage utilisé est présenté en figure 2.4. Il est placé dans une enceinte ultra-vide constituée pour l'essentiel par une croix à 6 branches en norme CF100 (100 mm de diamètre utile). Le montage de la figure 2.4 est placé sur l'axe vertical de la croix. La cavité optique nécessaire à l'excitation de la transition à deux photons est placée sur un des deux axes horizontaux, alors que le deuxième est utilisé pour le passage du laser UV de photodissociation. Un pompage continu de l'enceinte est réalisé avec une pompe ionique dont la vitesse de pompage est de 50 l/s. Après chaque remise à l'air, l'enceinte à vide est étuvée à environ 130°C pendant deux jours. Le pompage s'effectue alors avec une pompe turbo-moléculaire dont le vide limite est de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar en complément de la pompe ionique. Ce dispositif permet d'atteindre un vide limite de 10^{-10} mbar après étuvage et déconnexion de la pompe turbo-moléculaire. Un analyseur de gaz résiduel a montré que le dihydrogène est l'espèce prépondérante après étuvage, l'eau étant complètement éliminée, le diazote et le dioxyde de carbone représentant moins de 1% de la pression résiduelle.

Le dispositif permettant la manipulation des ions est construit autour d'un piège de Paul hyperbolique en inox percé de 4 trous permettant les accès optiques nécessaires aux lasers de sélection et d'excitation des ions H_2^+ . Les ions sont créés à l'intérieur du piège par impact électronique sur le dihydrogène résiduel de l'enceinte à vide. A la fin de la séquence expérimentale, les ions sont extraits du piège et guidés vers une galette de microcanaux (MCP) pour être comptés. Un temps de vol entre le piège et le détecteur permet de séparer temporellement les différentes espèces ioniques.

La figure 2.5 représente une simulation, réalisée avec Simion, du piégeage et de l'extraction des ions avec notre montage. Les différents composants de ce dispositif sont décrits en détail dans la suite de ce chapitre.

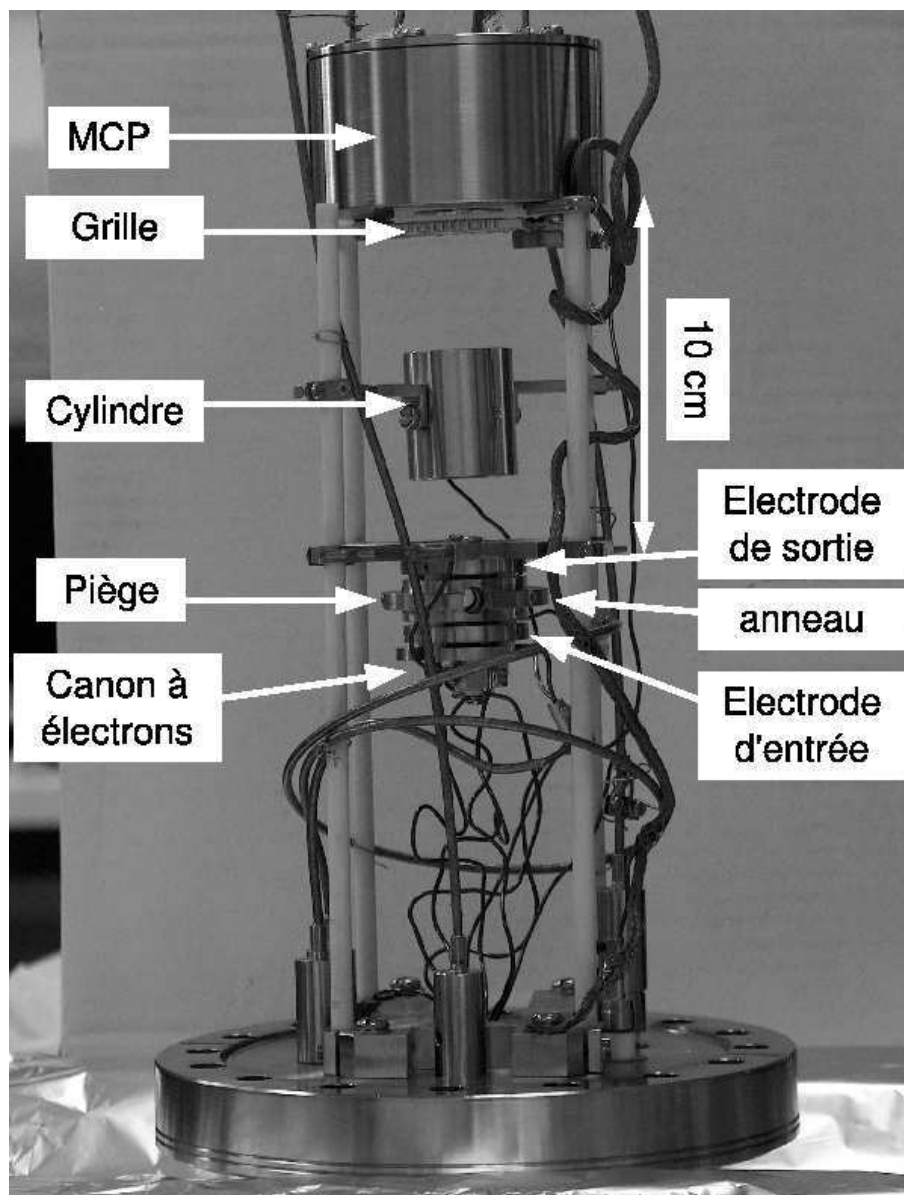


FIG. 2.4 – Piège à ions et système de détection. L'ensemble du montage est fixé sur une bride CF100, et est placé dans une enceinte ultra vide à une pression d'environ $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Les ions sont créés par impact électronique sur le dihydrogène présent dans le piège. Ils sont extraits du piège par une impulsion de tension sur le chapeau de sortie, et sont guidés vers le MCP par un cylindre de collimation.

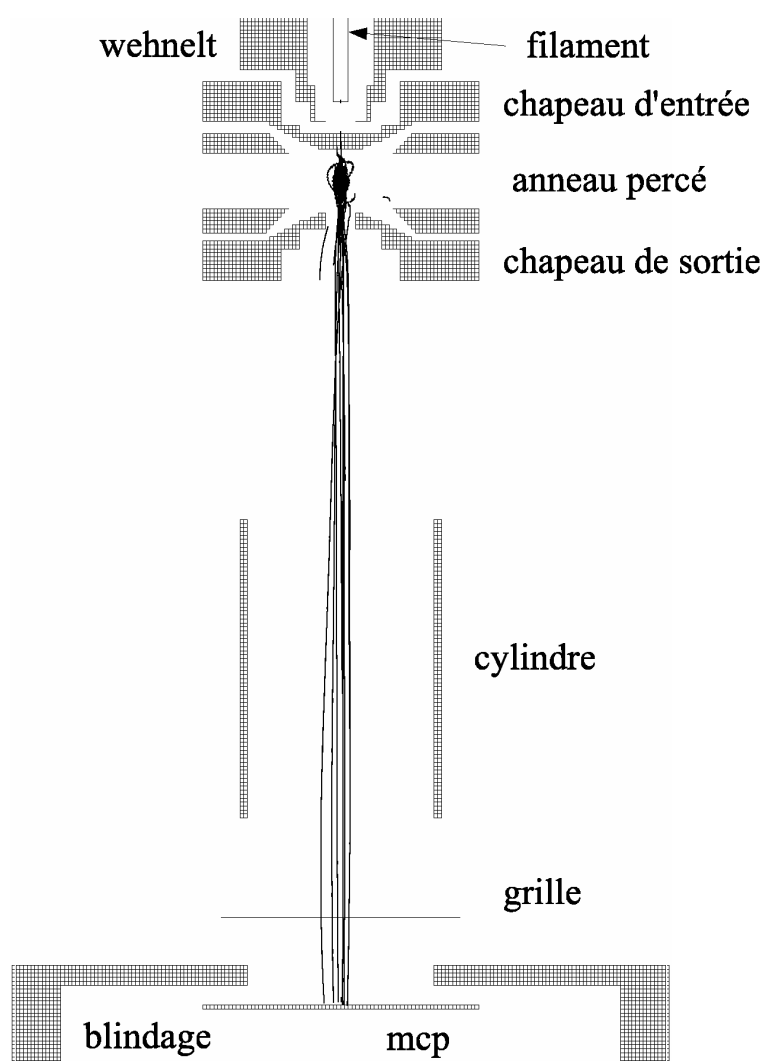


FIG. 2.5 – Dispositif expérimental : simulation de la trajectoire des ions lors d’une séquence de piégeage et de temps de vol réalisée avec le logiciel Simion7.

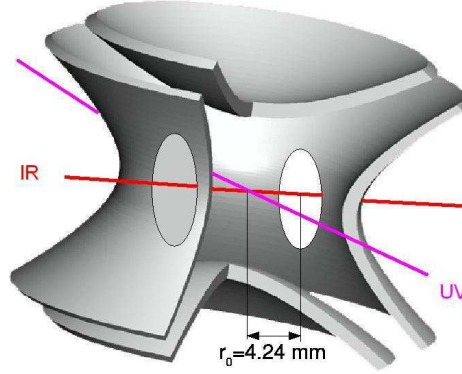


FIG. 2.6 – Schéma du piège de Paul hyperbolique. $z_0 = \frac{r_0}{\sqrt{2}}$. Deux paires de trous de 5 mm de diamètre à 90 ° l'une de l'autre, permettent les accès du laser UV et du laser IR.

Le piège

Le piège que nous utilisons est représenté en figures 2.6 et 2.8. Il comporte un anneau et deux chapeaux en inox qui ont été usinés par une machine à commande numérique avec une surface en forme d'hyperboloïde de révolution de paramètres $r_0=4,24$ mm et $z_0 = \frac{r_0}{\sqrt{2}}=3$ mm.

L'anneau du piège est percé de 4 trous de 5 mm de diamètre permettant les accès optiques pour l'infra-rouge (excitation de la transition à deux photons), et pour l'UV (photodissociation). Le potentiel radiofréquence de la forme $U_0 + V_0 \cos \Omega t$ est appliqué sur l'anneau. La fréquence RF est de 14,24 MHz, et correspond à la pulsation $\Omega = 89,5 \cdot 10^6$ rad.s⁻¹. Le schéma d'alimentation est représenté en figure 2.7.

L'électrode d'entrée est percée en son centre d'un trou de 1 mm pour permettre l'entrée d'un faisceau d'électrons. Cette électrode est mise à la masse à la fréquence de piégeage du piège par l'intermédiaire d'un filtre réjecteur de bande à 14,24 MHz. Deux tensions RF supplémentaires sont appliquées sur cette électrode (cf. paragraphe "excitation paramétrique" et figure 2.7).

L'électrode de sortie est percée en son centre d'un trou de 2,5 mm de diamètre pour permettre l'extraction des ions. Comme l'électrode d'entrée, celle-ci est mise à la masse à la fréquence de piégeage par l'intermédiaire d'un filtre réjecteur de bande à 14,24 MHz. L'extraction des ions est réalisée par une impulsion de tension, se caractérisant par une amplitude de -150 à -200 V, un temps de montée de quelques ns, et une durée de l'ordre de 100 ns, appliquée sur l'électrode de sortie. Notons que le temps de montée de l'impulsion doit être court devant une période d'oscillation du piège pour extraire les ions au lieu de simplement les déstabiliser et éviter d'élargir temporellement le signal d'ions lors de la

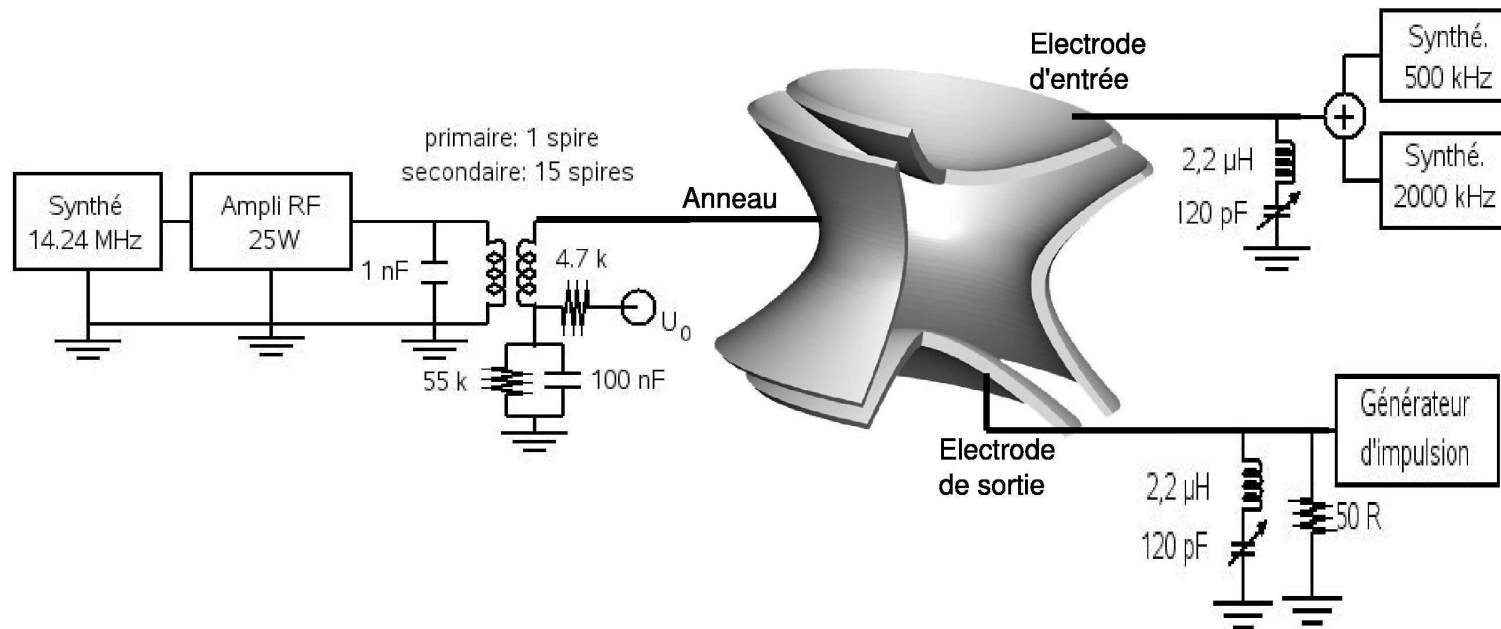


FIG. 2.7 – Cablage du piège. Les signaux des deux synthétiseurs utilisés autour de 500 kHz et 2 MHz pour l'excitation paramétrique sont sommés puis appliqués sur l'électrode d'entrée. Le signal RF appliqué sur l'anneau est issu d'un synthétiseur, et amplifié par un amplificateur RF 25 W. Il est ensuite de nouveau amplifié par un transformateur à air "fait maison" de gain en tension 15. Le diamètre des bobines est de 22 mm. La composante continue de la tension U_0 est ajoutée sur la bobine secondaire du transformateur. Le générateur d'impulsions Avtech electrosystems AVIR-3-N est directement connecté à l'électrode d'extraction. La mise à la masse des électrodes d'entrée et de sortie à la fréquence RF est réalisée par l'intermédiaire de filtres résonnants accordés à 14,24 MHz (fréquence de piégeage).

détection et ainsi mieux séparer les différentes espèces. L'impulsion est produite par un générateur Avtech electrosystems AVIR-3-N (voir figure 2.7). Une détection par temps de vol est utilisée pour distinguer les différentes espèces ioniques et compter le nombre d'ions de chaque espèce.

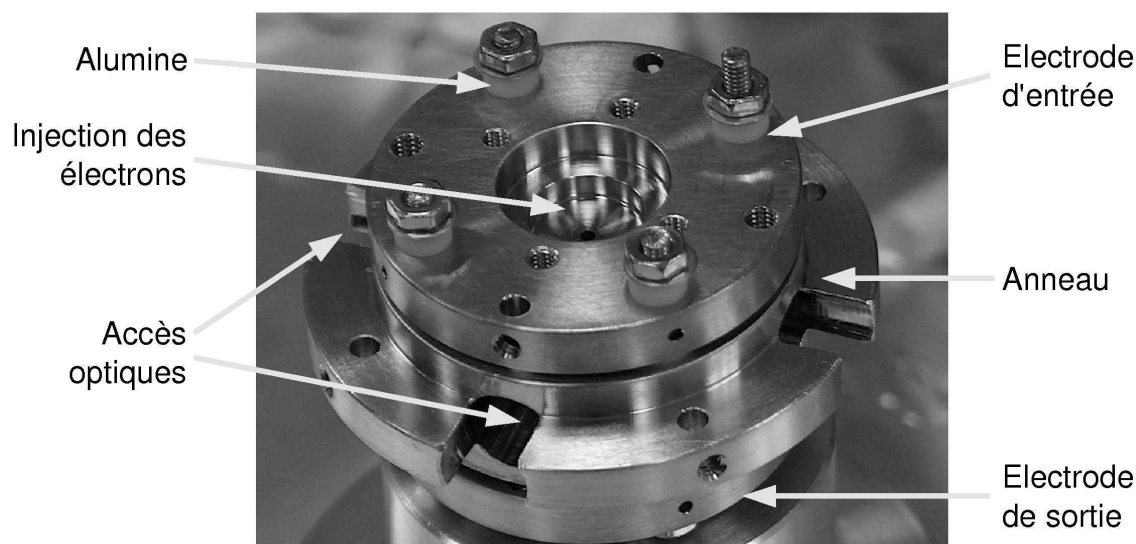


FIG. 2.8 – Les trois électrodes sont séparées par des cales isolantes en céramique (alumine). Les trous correspondant aux accès optiques sont visibles sur l'anneau. Le trou central sur l'électrode d'entrée permet l'injection des électrons dans le piège.

Création des ions

Canon à électrons. Les ions sont créés par impact électronique sur le dihydrogène H_2 naturellement présent dans l'enceinte à vide, le dihydrogène étant l'espèce la moins efficacement pompée. La figure 2.9 représente le canon à électrons utilisé.

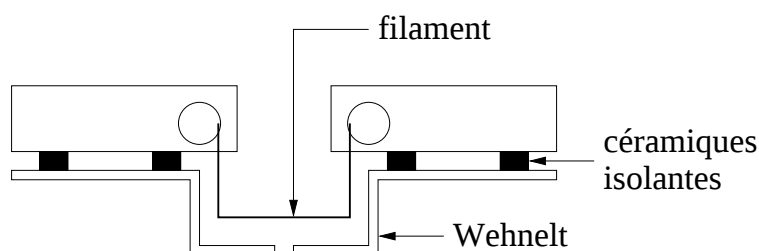


FIG. 2.9 – Canon à électrons.

La source d'électrons est un filament de tungstène d'environ 2 cm de long porté à un potentiel de -130 V, et parcouru par un courant de l'ordre de 1 A. Les électrons sont extraits du filament en étant attirés par une électrode trouée appelée Wehnelt portée à un potentiel de -126 V. Le Wehnelt joue également le rôle de lentille électrostatique. L'optimisation de

son potentiel d'extraction permet de maximiser le nombre d'ions créés (cf figure 2.10). Pour éteindre le canon, le Wehnelt est porté à un potentiel de -160 V de sorte qu'il repousse les électrons.

Espèces ioniques créées. Les impacts électroniques sur le dihydrogène H_2 créent deux espèces ioniques : H^+ et H_2^+ [82]. Les recombinaisons entre les ions H_2^+ et le dihydrogène résiduel produisent également des ions H_3^+ via la réaction [83] :



Détection des ions

Après leur extraction du piège, les différentes espèces ioniques (H^+ , H_2^+ et H_3^+) sont séparées par temps de vol sur 12 cm entre le piège et le MCP (galette microcanaux) (figure 2.10).

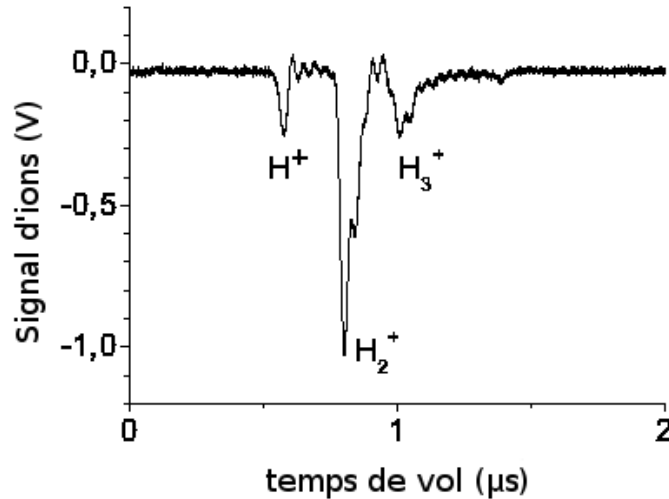


FIG. 2.10 – Les ions H^+ , H_2^+ et H_3^+ sont séparés par temps de vol entre le piège et le MCP. Les ions arrivent sur le détecteur d'autant plus vite qu'ils sont légers.

Les trois espèces ioniques ayant la même charge, leur temps d'arrivée sur le détecteur est fonction de la racine carrée de leurs masses. Notre montage nous permet des temps de vol de l'ordre de $1 \mu s$. Cela est suffisant pour séparer les trois espèces.

Le cylindre (cf fig. 2.4) constitue une zone équipotentielle permettant de guider et de focaliser le faisceau d'ions sur le MCP en évitant que ces derniers ne repartent vers l'électrode de sortie du piège alors que son potentiel est encore attractif vis-à-vis des ions [41]. Il mesure 5 cm de long pour environ 1 cm de diamètre intérieur, son potentiel est de l'ordre de -90 V.

Une grille, à un potentiel d'environ -200 V, est placée juste devant le MCP. Elle permet d'allonger la durée du temps de vol. Le détecteur est une galette de microcanaux (Micro-Channel Plate : MCP) fabriquée par la société Elmul. Il est placé dans un blindage (cf fig. 2.4). Ainsi, il est protégé du rayonnement RF du piège, et son potentiel ne perturbe pas le piège. Son principe de fonctionnement est similaire à celui d'un multiplicateur d'électrons. En règle générale, nous l'utilisons à sa tension d'alimentation maximale de -2200 V correspondant à un gain de 5.10^6 selon le constructeur. Nous avons mesuré un gain de 10^7 . Cependant, la connaissance du nombre absolu d'ions n'est pas capitale puisque le signal que nous comptons observer est une *variation* du nombre d'ions. Par conséquent, même si sa valeur n'est pas bien connue, il est très important que le gain du MCP soit constant avec le nombre d'ions et il faut donc éviter de le saturer.

Diagramme de stabilité

Les diagrammes de stabilité expérimentaux des H^+ , H_2^+ et H_3^+ sont donnés en figures 2.11, 2.12 et 2.13.

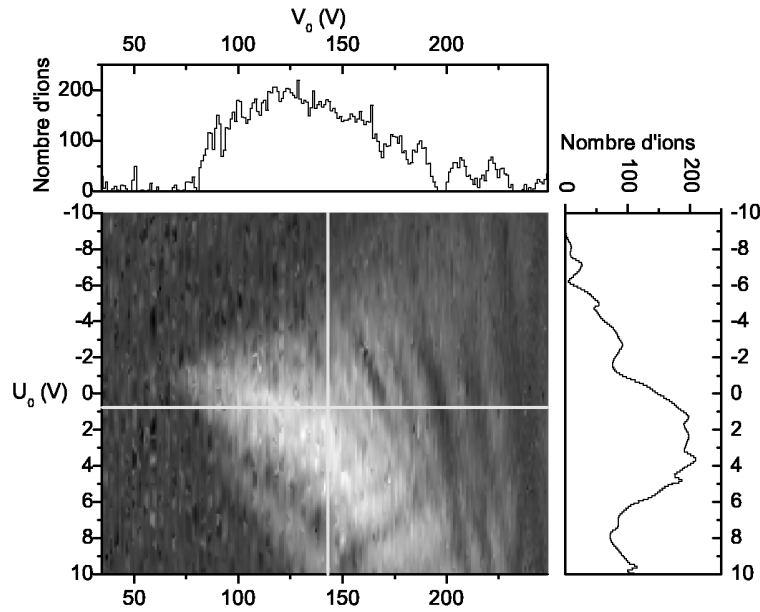


FIG. 2.11 – Diagramme de stabilité des ions H^+ dans le piège en fonction de U_0 et V_0 . Le pas sur U_0 est 0,2 V, le pas sur V_0 est 2,5 V. Chaque point correspond à une moyenne sur 16 mesures, le temps de création des ions est 300 ms, le temps de piégeage des ions est 50 ms. Les deux traits horizontaux et verticaux indiquent le choix des paramètres utilisés par la suite. Les vallées sont dues aux écarts par rapport à un potentiel hyperbolique idéal.

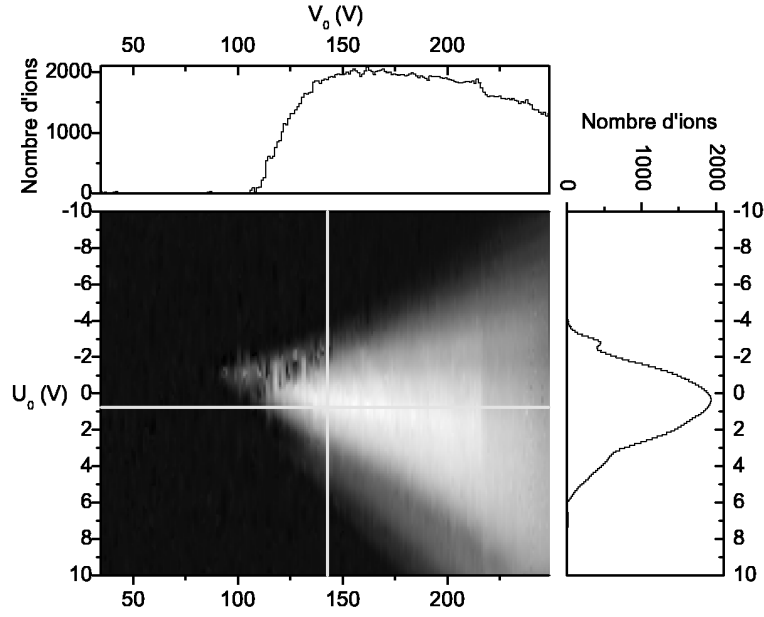


FIG. 2.12 – Diagramme de stabilité des ions H_2^+ . Les conditions sont identiques à celles de la figure 2.11.

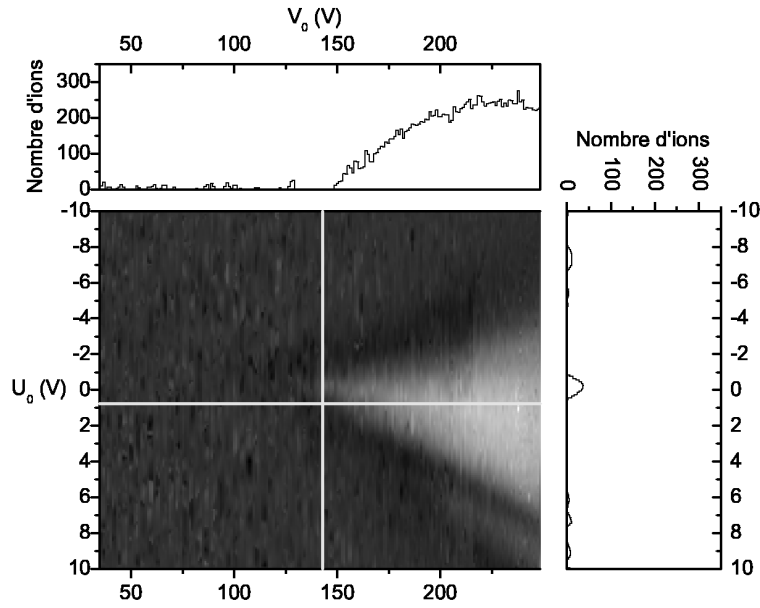


FIG. 2.13 – Diagramme de stabilité des ions H_3^+ . Les conditions sont identiques à celles de la figure 2.11.

Ces diagrammes montrent un excellent accord avec les diagrammes théoriques. Les vallées visibles sur la figure 2.11 sont dues à la présence des trous dans l'anneau qui provoquent un écart du potentiel à sa forme dans le cas idéal (équation 2.1) [78, 80].

Excitation paramétrique

Dans le cadre de notre expérience, il nous est nécessaire de déstabiliser les ions H^+ et les ions H_3^+ du piège pour ne garder que les ions H_2^+ . Pour cela, nous utilisons la technique d'excitation paramétrique qui permet de déstabiliser individuellement chacune des trois espèces piégées.

D'après l'équation 2.5, le spectre du mouvement des ions dans le piège contient les fréquences :

$$\omega_{j, n} = \frac{(\beta_j + 2n)\Omega t}{2}, \quad -\infty < n < \infty \quad (2.21)$$

avec pour fréquence fondamentale ($n=0$) :

$$\omega_{j, 0} = \frac{\beta_j \Omega}{2} \quad (2.22)$$

Chacune de ces fréquences dépend du rapport entre la charge et la masse de l'ion par l'intermédiaire de β_j . Il est possible d'exciter le mouvement des ions dans le piège en rajoutant un champ électrique à une de ces fréquences, c'est l'excitation paramétrique. L'amplitude du mouvement des ions augmente alors jusqu'à ce qu'ils atteignent une électrode et soient perdus. Ainsi on observe une diminution du nombre d'ions piégés. En choisissant judicieusement la fréquence d'excitation, il est possible d'éliminer totalement une espèce ionique sans déstabiliser les autres.

En utilisant les équations 2.7 et 2.22, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de la fréquence fondamentale de résonance de chacune des trois espèces présentes dans le piège, et pour $U_0 = 0,76$ V et $V_0 = 143$ V, on a : $\omega_{z,0}(H^+) \approx 2,1$ MHz, $\omega_{z,0}(H_2^+) \approx 1,1$ MHz et $\omega_{z,0}(H_3^+) \approx 0,5$ MHz.

Le signal d'excitation est une tension sinusoïdale de 0,6 V d'amplitude rajoutée sur l'électrode d'entrée du piège comme indiqué sur la figure 2.7. La figure 2.14 représente le nombre d'ions de chaque espèce en fonction de la fréquence d'excitation, les résonances observées sont en bon accord avec les valeurs prévues. Notons que les valeurs calculées ci-dessus ne sont que les fréquences fondamentales du mouvement des ions suivant l'axe z. Des résonances radiales, et des résonances d'ordre plus élevé sont visibles sur la figure 2.14.

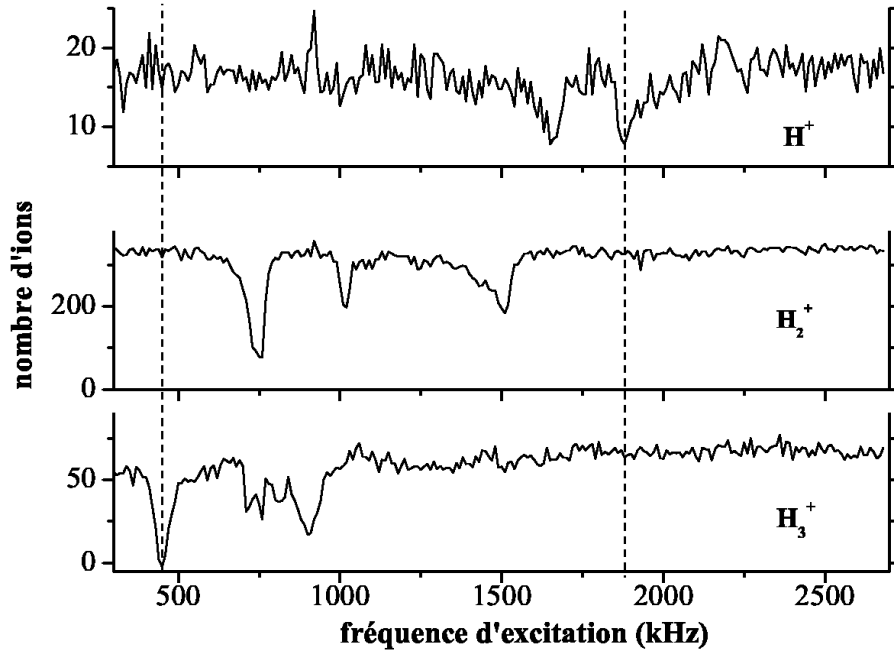


FIG. 2.14 – Nombre d'ions H^+ , H_2^+ , et H_3^+ en fonction de la fréquence d'excitation paramétrique. A environ 450 et 1900 kHz, on déstabilise respectivement H_3^+ et H^+ sans déstabiliser H_2^+ .

Les fréquences fondamentales de chacune des espèces correspondent aux résonances les plus marquées : le nombre d'ions s'annule quasi-parfaitement. Les résonances fondamentales des ions H^+ et H_3^+ ne coïncident pas avec une résonance de H_2^+ , nous pouvons donc appliquer ces deux fréquences sur le piège sans déstabiliser les ions H_2^+ . Ce procédé nous permet donc de sélectionner les espèces ioniques piégées.

Point de fonctionnement du piège

Dans la littérature, les diagrammes de stabilité sont généralement représentés en fonction de a_z et q_z . L'intérêt de cette représentation est que le diagramme ainsi obtenu est indépendant des espèces considérées. Nous verrons dans la section 2.3 qu'il est important de disposer d'un piège capable de piéger en même temps les ions H^+ et H_2^+ . En effet, le signal final est proportionnel au nombre d'ions H_2^+ initialement piégés, et le comptage des ions H^+ produits par photodissociation peut s'avérer utile pour détecter la transition. Or, selon les expressions de a_z et q_z , pour un même couple de valeurs U_0 , V_0 , on a $a_z(H^+) = 2a_z(H_2^+)$, et $q_z(H^+) = 2q_z(H_2^+)$. Cela montre que les diagrammes de stabilité de ces espèces en fonction des paramètres de piégeage U_0 et V_0 n'ont qu'un recouvrement limité. C'est ce recouvrement qui guide le choix des tensions U_0 et V_0 . La quantité tracée sur la figure 2.15 est une moyenne pondérée des nombres d'ions H^+ et H_2^+ . Elle indique un compromis permettant de piéger correctement les deux espèces. Une ajustement plus précis du point de fonctionnement du piège ne pourra être effectué que lorsque la séquence expérimentale complète sera

réalisée. Le point de fonctionnement de notre piège est choisi à partir de ce diagramme : $U_0 = 0,76 \text{ V}$ et $V_0 = 143 \text{ V}$. Les paramètres a_z et q_z correspondants pour H^+ , H_2^+ sont :

	a_z	q_z	$D_z(V)$	$D_r(V)$
H^+	0,004	0,381	6,43	3,78
H_2^+	0,002	0,191	3,02	2,08

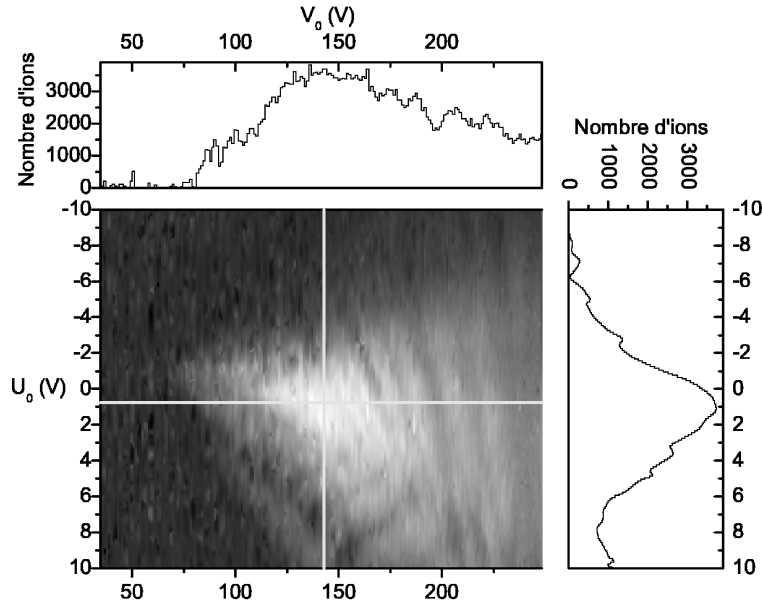


FIG. 2.15 – Diagramme de stabilité de H^+ et H_2^+ . Le nombre d'ions indiqué est la somme des nombres d'ions de chacune des deux espèces, pondérée par le nombre maximum d'ions : $N = N_{max}(H_2^+) \left(\frac{N(H_2^+)}{N_{max}(H_2^+)} + \frac{N(H^+)}{N_{max}(H^+)} \right)$.

Le volume du nuage d'ions est de l'ordre de $8,4 \text{ mm}^3$. Le nombre maximal d'ions attendus, dans ce volume est de l'ordre de 250 000 ions H^+ ou 127 000 ions H_2^+ (équation 2.19). En réalité, nous mesurons environ 700 ions H^+ et 4000 ions H_2^+ pour des temps de remplissage de l'ordre de 350 ms. Cet écart peut trouver trois causes :

- une sur-estimation du nombre d'ions théoriquement confinables dans le piège. En effet, notre estimation ne tient pas compte du chauffage RF qui tend à éjecter des ions du piège [84] ;
- une sous-estimation du nombre d'ions mesuré provenant d'une mauvaise calibration, ou d'une éventuelle saturation du détecteur ;
- l'estimation du nombre d'ions dans le piège ne tient pas compte du processus de création des ions et de la durée de vie des ions dans le piège. Si le temps de création des ions est du même ordre de grandeur que leur durée de vie, il n'est pas possible de remplir le piège.

Avec notre dispositif, la durée de vie des ions dans le piège est de l'ordre de 1.3 s pour les ions H_2^+ et 1.2 s pour les ions H^+ (voir figure 2.16). En ce qui concerne la création des ions, le nombre maximal d'ions piégés est atteint pour une durée d'ouverture du canon à électrons de l'ordre 350 ms. Au delà de ce temps, nous observons une saturation du nombre d'ions piégés. On atteint probablement un équilibre entre le taux de pertes et le taux de création qui limite le nombre d'ions dans le piège.

Notons que le temps de remplissage du piège et la durée de vie des ions dépendent fortement de la pression, et de la dynamique du filament du canon à électron. Ces valeurs sont donc difficilement reproductibles à l'identique, en particulier lors d'un changement de filament.

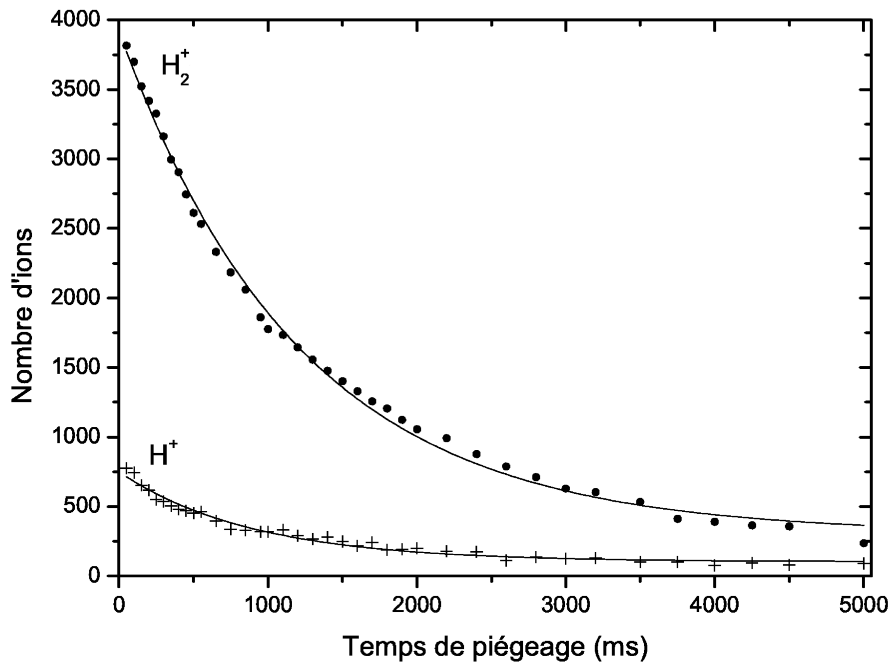


FIG. 2.16 – Les nombres d'ions H^+ et H_2^+ sont représentés en fonction de la durée de piégeage pour des conditions de création identiques (ouverture du canon : 300 ms). Les courbes en trait plein sont des ajustements des mesures par des exponentielles décroissantes. Les temps de vie obtenus avec ces ajustements sont de 1,2 s pour H^+ et 1,3 s pour H_2^+ .

2.1.3 Distribution rovibrationnelle des ions H_2^+

Distribution rotationnelle

Les ions H_2^+ sont créés par impact électronique sur H_2 . Le processus d'ionisation par impact électronique ne modifiant pas la distribution rotationnelle des ions, elle est la même que celle du dihydrogène initial. La population rotationnelle suit une statistique de Boltzmann :

$$P \propto (2I + 1)(2L + 1)e^{-\frac{BL(L+1)}{kT}} \quad (2.23)$$

où $B=60.8 \text{ cm}^{-1}$, et I est le spin nucléaire total. $I=0$ si L est pair, et $I=1$ si L est impair (cf chap.1). Le tableau 2.1 donne la distribution rotationnelle de H_2^+ pour une température du dihydrogène de 300 K.

L	population relative
0	11%
1	66%
2	13%
3	8%
4	négligeable

TAB. 2.1 – Distribution rotationnelle de H_2^+ à 300 K.

Nous voyons dans ce tableau que les niveaux rotationnels de $L \geq 4$ ne sont pas significativement peuplés. Il n'est donc pas envisageable de sonder des transitions vibrationnelles correspondant à des niveaux de $L \geq 4$.

Distribution vibrationnelle

La distribution vibrationnelle des ions H_2^+ dépend du processus de formation des ions. Dans le cas de l'impact électronique, elle est fonction du recouvrement entre la fonction d'onde vibrationnelle du dihydrogène initial avec les fonctions d'ondes vibrationnelles de H_2^+ . A 300 K, le dihydrogène est dans son état vibrationnel fondamental $v=0$. La distribution vibrationnelle des ions H_2^+ a été calculée et mesurée par G. Dunn [16] et G. Werth [17]. Le bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées nous permet de prendre ces résultats pour acquis (voir figure 2.17 et table 2.2).

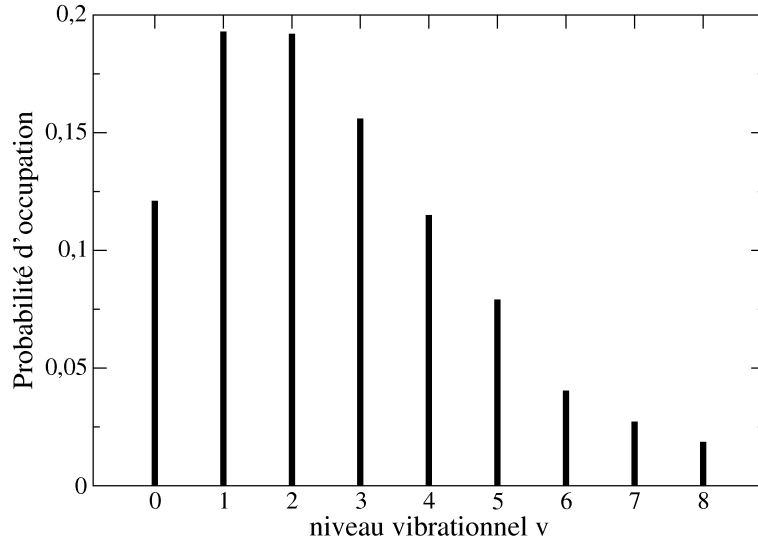


FIG. 2.17 – Population vibrationnelle de H_2^+ si les ions sont créés par impact électronique sur du dihydrogène à 300 K. Les valeurs numériques correspondantes sont données dans la table 2.2.

On voit ici que les 5 premiers niveaux vibrationnels ont une population supérieure à 10%. Environ 12% des ions sont dans le niveau vibrationnel $v=0$.

Dans la perspective de la spectroscopie de la transition à deux photons ($L = 2, v = 0) \rightarrow (L = 2, v' = 1)$, on voit que seuls $13\% \times 12\% = 1,56\%$ des ions se trouvent dans l'état initial de la transition. Nous allons voir dans la section suivante que le processus de photodissociation de H_2^+ permet de casser les ions se trouvant dans les états $v \geq 1$ et ainsi d'augmenter la proportion d'ions piégés dans l'état $v = 0$.

2.2 Photodissociation

La photodissociation de l'ion H_2^+ consiste en l'excitation d'une transition dipolaire électrique entre l'état électronique fondamental $1s\sigma_g$ et un état électronique excité dissociatif. Etant donnée la longueur d'onde du laser à Excimère KrF que nous utilisons (248 nm), il s'agit du premier état excité $2p\sigma_u$ (figure 2.18).

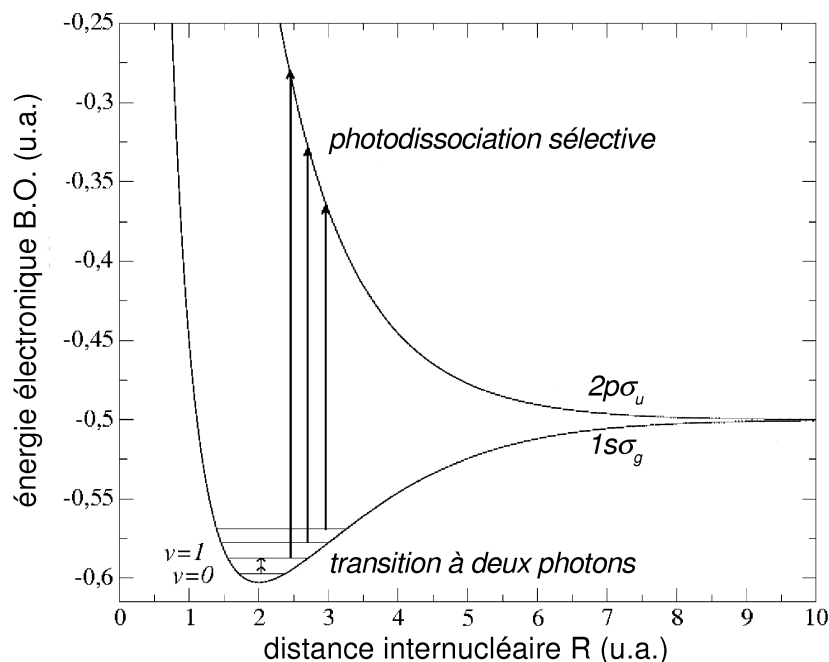


FIG. 2.18 – Transition à deux photons entre niveaux liés de l'état électronique fondamental, et transitions à 1 photon entre l'état électronique fondamental et le premier état électronique excité.

Différentes expériences visant à étudier la photodissociation sélective et à l'utiliser pour contrôler les populations des différents états de l'ion H_2^+ sont décrites dans les références [16, 13, 17]. Notre méthode de mesure repose sur la différence de section efficace de photodissociation entre les différents niveaux vibrationnels de l'ion.

2.2.1 Section efficace de photodissociation

Section efficace de photodissociation des différents niveaux vibrationnels

Les sections efficaces de photodissociation et les populations des différents niveaux vibrationnels ont été calculés par G. Dunn [85] pour $L=0$ dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Des calculs au-delà de cette approximation sont reportés dans la référence [41]. Ce sont ces résultats, reportés dans le tableau 2.2, que nous utiliserons par la suite. La figure 2.19 représente les sections efficaces de photodissociation des niveaux vibrationnels $v=0, 1, 2$ et 3 en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

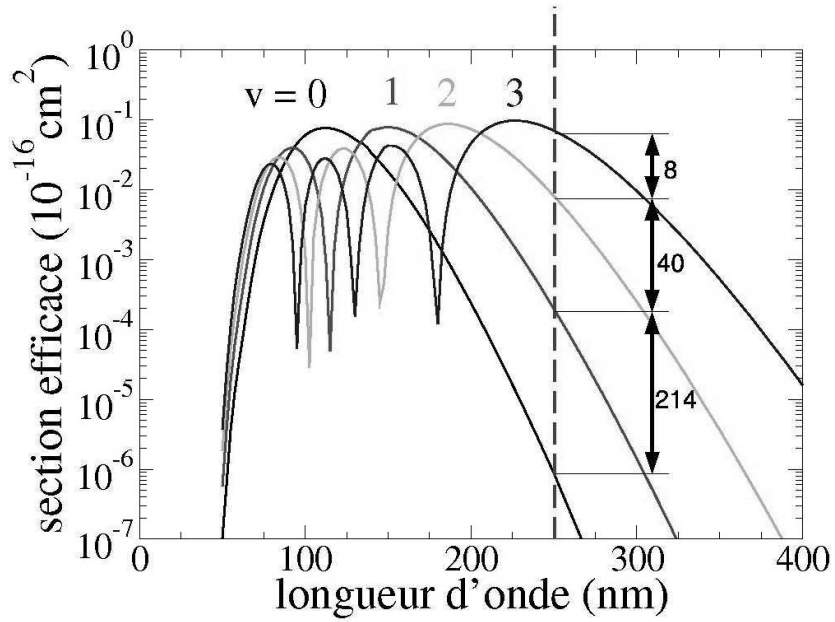


FIG. 2.19 – Sections efficaces de photodissociation des niveaux $v=0, 1, 2$ et 3 en fonction de la longueur d'onde [16, 41]. Les rapports des sections efficaces à 248 nm entre les niveaux $v=0$ et $v=1$, $v=1$ et $v=2$, $v=2$ et $v=3$, sont respectivement 224, 40, et 8,4. A cette longueur d'onde, les sections efficaces pour les niveaux de $v \geq 4$ sont très supérieures à celle du niveau $v=0$.

v	population	σ_v (m^2)
0	0,120	$9,23 \cdot 10^{-27}$
1	0,191	$2,07 \cdot 10^{-24}$
2	0,190	$8,34 \cdot 10^{-23}$
3	0,154	$6,98 \cdot 10^{-22}$
4	0,117	$7,37 \cdot 10^{-22}$
5	0,077	$1,28 \cdot 10^{-22}$
6	0,048	$2,30 \cdot 10^{-22}$
7	0,033	$3,99 \cdot 10^{-22}$
8	0,022	$9,49 \cdot 10^{-23}$
9	0,016	$7,69 \cdot 10^{-24}$
10	0,0115	$1,22 \cdot 10^{-22}$
11	0,0080	$2,00 \cdot 10^{-22}$
12	0,0055	$1,82 \cdot 10^{-22}$

TAB. 2.2 – Populations relatives et sections efficaces de photodissociation à 248 nm (σ_v) des 12 premiers niveaux vibrationnels de l'ion H_2^+ .

A 248 nm, les sections efficaces de photodissociation des niveaux de $v=0$ et $v=1$ présentent un bon compromis entre la valeur de la section efficace qui doit être suffisamment élevée pour permettre la photodissociation, et le rapport des sections efficaces qui doit être aussi grand que possible pour permettre la sélection des niveaux vibrationnels. Cette longueur d'onde correspond à la fréquence d'émission d'un laser à excimère KrF [17].

Influence de la structure hyperfine

La structure hyperfine des niveaux vibrationnels a été étudiée par Jefferts [13, 14, 15]. Il a étudié le taux de photodissociation des niveaux hyperfins par l'utilisation d'une lumière polarisée. Il a ainsi pu mettre en évidence l'alignement des niveaux hyperfins, et observer des transitions radiofréquence entre niveaux hyperfins.

2.2.2 Dispositif expérimental

Nous avons réalisé une étude de la photodissociation afin de vérifier que nous étions capable de sélectionner l'état vibrationnel fondamental. Pour cela, nous utilisons un laser à excimère KrF (Excistar M-100) émettant en mode impulsionnel jusqu'à 220 mJ par impulsion. Sa fréquence de tir maximale est 100 Hz. La lumière émise n'est pas polarisée. Le profil transverse du faisceau est rectangulaire, et les divergences horizontale et verticale sont très différentes. Le profil horizontal est gaussien et est défini par la cavité optique, sa divergence est de 1 mrad. Le profil vertical est déterminé par la géométrie de la décharge d'excitation, sa divergence est de 2 mrad. La différence entre les divergences horizontale et verticale est en partie rectifiée par deux lentilles cylindriques de focales 300 mm et -100 mm. Une lentille sphérique de focale 50 cm est utilisée pour focaliser le faisceau et obtenir une tache rectangulaire d'environ $2 \times 1,5$ mm de côté à l'intérieur du piège. Deux cubes polariseurs sont placés devant l'enceinte à vide pour ajuster la puissance lumineuse.

La détection de la photodissociation est réalisée par comptage des ions non photodissociés. La mesure consiste à alterner des séquences de piégeage avec et sans photodissociation tout en gardant une durée de piégeage constante. Les séquences sans photodissociation permettent de mesurer le nombre total d'ions piégés. Le rapport entre le nombre d'ions après photodissociation, et le nombre d'ions sans photodissociation donne alors la proportion d'ions H_2^+ non photodissociés.

La séquence expérimentale est décrite en figure 2.20. Les différentes mesures ont été effectuées à des pressions résiduelles de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9}$ à 10^{-8} mbar. A basse puissance laser, cette pression est limitée par le dégazage des surfaces métalliques lors de l'ouverture du canon à électron. A haute puissance laser, le dégazage des fenêtres sous l'action du laser UV limite le vide. La durée de création des ions (durée d'ouverture du canon à électron) est de 300 ms. La durée de piégeage est de 300 ms, elle correspond à la durée du nombre maximal de tirs effectués : 30. Dans ces conditions, nous avons environ 1800 ions H_2^+ dans le piège. Leur durée de vie est de l'ordre de la seconde. Comme toutes les séquences décrites dans ce chapitre, celle-ci est pilotée par le logiciel Labview 6.1. La temporisation est assurée par l'ordinateur, ce qui nous donne un contrôle de chacune des étapes de la séquence à 2

ou 3 ms près. Notre expérience actuelle ne nécessite pas un contrôle plus fin des différents délais. Toutefois, nous pourrions mettre en place une carte compteur prenant en charge ces délais pour les ajuster de façon plus fiable et plus précise.

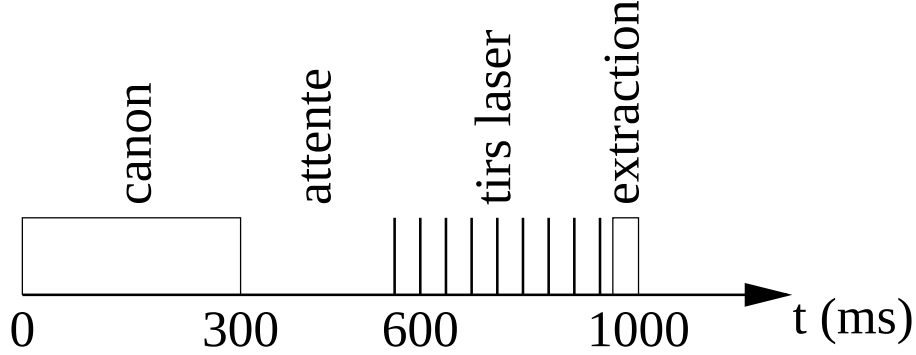


FIG. 2.20 – Séquence de photodissociation. Les séquences sont alternativement avec et sans tir laser. Le délai d'attente est ajusté de façon à ce que la durée de piégeage soit constante quelque soit le nombre de tirs. Pendant l'ouverture du canon, les ions H^+ sont déstabilisés par excitation paramétrique.

2.2.3 Résultats

Nous avons mesuré la proportion d'ions non photodissociés en fonction du nombre de tirs laser pour différentes énergies par impulsion laser. Les résultats sont représentés en figure 2.22. La population de chaque niveau vibrationnel décroît de façon exponentielle en fonction du nombre de tirs. La constante de décroissance de l'exponentielle dépend du flux d'énergie lumineuse et de la section efficace de photodissociation du niveau vibrationnel considéré donnée dans le tableau 2.2. Dans l'hypothèse où la section efficace de photodissociation est indépendante du niveau rotationnel, et en considérant qu'une proportion p des ions est éclairée, le nombre d'ions N_n^v dans le niveau vibrationnel v photodissociés en fonction du nombre de tirs laser n s'écrit :

$$N_n^v = N_0 p \beta_v \left(1 - e^{-\frac{\sigma_{v\lambda} E_L n}{s h \nu}} \right) \quad (2.24)$$

où N_0 est le nombre d'ions initial, $\sigma_{v\lambda}$ la section efficace de photodissociation à $\lambda=248$ nm, β_v la population relative du niveau v , E_L est l'énergie par tir laser, s la section du faisceau. En sommant sur tous les états vibrationnels, on obtient la proportion d'ions photodissociés :

$$\frac{N_n}{N_0} = \sum_{v=0}^{\infty} p \beta_v \left(1 - e^{-\frac{\sigma_{v\lambda} E_L n}{s h \nu}} \right) \quad (2.25)$$

Compte tenu des populations des différents niveaux vibrationnels (cf tab.2.2), il suffit de ne tenir compte que des 13 premiers niveaux vibrationnels, et la proportion d'ions non

photodissociés s'écrit alors [17] :

$$\frac{N_n}{N_0} = \sum_{v=0}^{12} p \beta_v \left(1 - e^{-\frac{\sigma_v \lambda E_L^n}{sh\nu}} \right) \quad (2.26)$$

Cette expression est utilisée pour réaliser l'ajustement de la série de mesures reportée sur la figure 2.21. Les paramètres ajustables sont la section du faisceau et la proportion d'ions irradiés. A haute énergie, on remarque que l'ajustement n'est pas très bon.

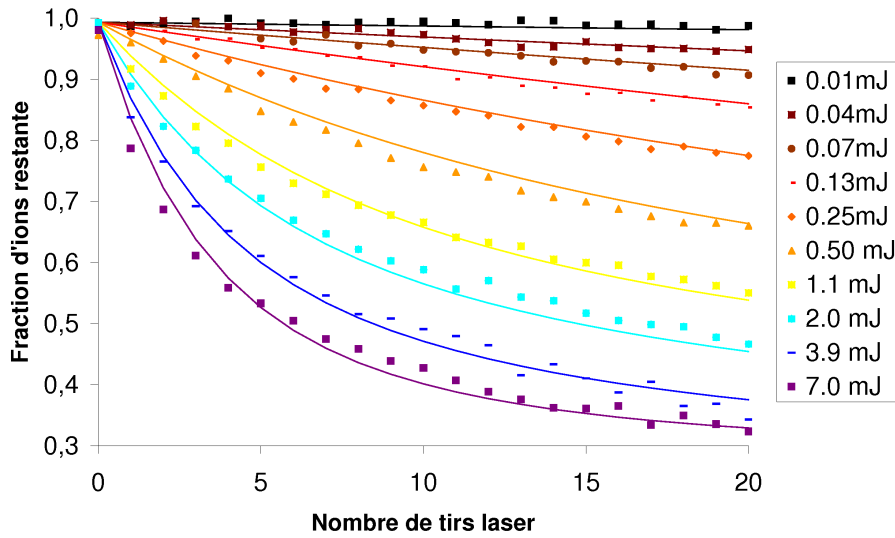


FIG. 2.21 – Proportion d'ions H_2^+ non photodissociés en fonction du nombre de tirs laser. Chaque courbe correspond à une énergie par impulsion laser différente. Ces énergies vont de 0,01 mJ par impulsion à 7 mJ par impulsion. Chaque point de ces courbes correspond à une moyenne sur 16 mesures. L'ajustement est réalisé en utilisant la formule 2.26. Les paramètres ajustables sont : $s=1,74 \text{ mm}^2$, et $p=0,348$.

Pour améliorer l'ajustement, il est possible de tenir compte d'une éventuelle variation de la proportion d'ions irradiés lorsque que le nombre d'ions total varie. Cela est réalisé en écrivant :

$$p = p_\infty + \frac{N_{n-1}}{N_0} \delta p_0. \quad (2.27)$$

La proportion p varie donc de $p_\infty + \delta p_0$ à p_∞ lorsque le nombre de tirs laser augmente. L'équation 2.26 devient alors [83] :

$$\frac{N_n}{N_0} = \sum_{v=0}^{12} \beta_v \prod_{i=1}^n \left[1 - p(N_{i-1}) \left(1 - e^{-\frac{\sigma_v \lambda E_L}{sh\nu}} \right) \right] \quad (2.28)$$

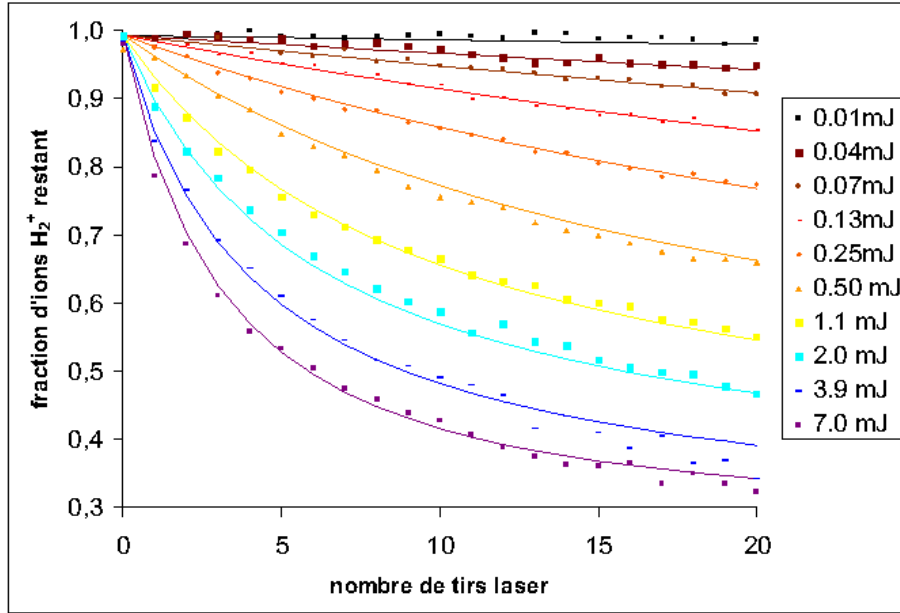


FIG. 2.22 – Proportion d'ions H_2^+ non photodissociés en fonction du nombre de tirs laser. Les séries de mesures sont les mêmes que dans la figure 2.21. L'ajustement des séries de données est réalisé en utilisant la formule 2.28. Les paramètres ajustables sont : $s=1,80 \text{ mm}^2$, $p_0=0,209$ et $\delta p_0=0,192$.

Cette dernière expression a été utilisée pour réaliser l'ajustement des mesures reporté sur la figure 2.22. Les paramètres ajustés sont la taille du faisceau, la proportion d'ions irradiés p_∞ , et la variation de la proportion d'ions irradiés δp_0 . Ce modèle est en meilleur accord avec l'expérience. Ceci dit, cette variation éventuelle de la forme du nuage d'ions ne pourra être confirmée et comprise qu'en effectuant des simulations de la dynamique du nuage d'ions.

Notons que pour les deux ajustements, les résultats ne peuvent en principe pas être faussés par la durée de vie finie des ions dans le piège. En effet, la fraction d'ions reportée sur la figure 2.22 est le rapport entre le nombre d'ions mesuré après les tirs lasers, et le nombre d'ions mesuré sans tir laser pour un même temps de piègeage. La durée de vie limitée des ions dans le piège n'a pas d'effet sur ce rapport.

En réalité, à forte puissance laser, cela est faux, les tirs laser provoquent un dégazage des fenêtres qui entraîne une augmentation sensible de la pression dans l'enceinte à vide. Celle-ci est à l'origine d'un abaissement de la durée de vie des ions dans le piège qui devient alors inférieure à 400 ms. Dans ces conditions les durées de vie des ions sont donc très différentes avec et sans tirs laser, et leur effet n'est donc plus compensé. La durée de piégeage de 300 ms étant très proche de la durée de vie des ions dans les séquences avec tirs laser, celle-ci a une incidence non négligeable sur les mesures. Il est possible de tenir compte de la durée de vie limitée des ions dans le modèle, cela permet d'améliorer l'accord avec l'expérience. En toute rigueur, pour tenir compte de cet effet, il est nécessaire de mesurer précisément la durée de vie des ions, or celle-ci est très dépendante de l'évolution de la pression au

cours de la séquence expérimentale. Les ajustements que nous avons effectués ne reposent que sur des mesures grossières de cette durée de vie. L'amélioration en cours du dispositif de pompage nous permettra de réaliser des mesures fiables à hautes puissances. Nous ne commentons ici que les mesures effectuées à de faibles puissances laser (énergies inférieures à 10 mJ par impulsion) qui sont reportées sur les figures 2.22 et 2.21.

Pour les deux ajustements, les populations relatives et les sections efficaces de photodissociation utilisées sont données dans le tableau 2.2.

Le premier ajustement donne $s = 1,74 \text{ mm}^2$ et $p_0 = 0,348$, le second donne $s = 1,80 \text{ mm}^2$, $p_\infty = 0,209$ et $\delta p_0 = 0,192$, ce qui donne $p_\infty + \delta p_0 = 0,401$. Les surfaces de faisceaux obtenues sont proches l'une de l'autre, et d'un ordre de grandeur compatible (quoique plus petit) avec la taille du faisceau observée sur un papier thermique ($\approx 3 \text{ mm}^2$). La proportion d'ions irradiés est de l'ordre de 30% à 40%, ce qui est faible et indique également que la section du faisceau laser est petite comparée à celle du nuage d'ions. Il faut cependant noter que notre modèle ne tient compte ni du profil d'intensité du laser, ni du profil de densité du nuage d'ions : le faisceau laser est supposé parfaitement uniforme, et le nuage d'ions parfaitement homogène. La surface et la proportion d'ions obtenues doivent donc être considérées comme des valeurs effectives.

La structure hyperfine des niveaux n'est pas prise en compte dans ces ajustements. Nous avons effectué les mesures pour différentes directions de polarisation de la lumière. Les différents ajustements conduisent tous aux mêmes résultats : nos conditions expérimentales ne nous permettent pas d'observer les différences de sections efficace de photodissociation des niveaux hyperfin de l'ion. Il n'est donc pas nécessaire d'inclure cet effet dans nos ajustements.

Le bon accord entre les mesures et les ajustements montre que nous sommes en mesure de photodissocier sélectivement les différents niveaux vibrationnels. A 7 mJ par impulsion, il reste environ 35% d'ions dans le piège après 20 tirs laser. Compte tenu des populations des niveaux vibrationnels $v=0$, $v=1$ et $v=2$, nous photodissociions la totalité des ions dans $v \geq 3$, et la quasi-totalité des ions dans $v=2$. Une extrapolation en puissance et en nombre de tirs nous permet de déterminer le nombre de tirs nécessaires à la photodissociation du niveau $v=1$ avec le maximum d'énergie lumineuse disponible : pour une énergie de l'ordre de 100 mJ par tir, il faut environ 50 tirs, soit 0,5 s car la fréquence maximale du laser est de 100 Hz, pour photodissocier la quasi-totalité du niveau $v=1$. Dans ces conditions, plus de 99% des ions dans le niveau $v=0$ demeureraient dans le piège. Expérimentalement parlant, nous avons vu que l'utilisation de forte puissance laser entraîne une diminution importante de la durée de vie des ions dans le piège. Il est nécessaire, pour réaliser des expériences de photodissociation à haute puissance, d'améliorer le dispositif de pompage. Cela est en cours de réalisation.

2.3 Spectroscopie de H_2^+

La séquence expérimentale qui sera utilisée repose sur une méthode de type REMPD (Resonance Enhanced Multiphoton Dissociation), elle est représentée en figure 2.23.

Les différentes étapes se dérouleront comme suit :

- Création des ions dans le piège. Cette étape comprend l'ionisation du dihydrogène, l'élimination des ions H^+ et H_3^+ par excitation paramétrique, et la sélection de l'état vibrationnel fondamental. Le fait de sélectionner les ions par photodissociation pendant leur création permet, idéalement, de ne remplir le piège qu'avec les ions H_2^+ dans l'état vibrationnel fondamental. Cela permet de bénéficier d'un nombre d'ions utiles nettement plus important qu'en effectuant les deux opérations successivement.
- Excitation de la transition à deux photons et photodissociation des ions excités. Lorsque la transition à deux photons est excitée, le niveau vibrationnel fondamental est dépeuplé au profit du premier état vibrationnel excité. Les ions ainsi excités sont photodissociés. La transition à deux photons se caractérise par une augmentation du taux de photodissociation. Cette technique est connue sous le nom de REMPD. Elle est utilisée notamment par S.Schiller [35] pour la spectroscopie vibrationnelle des ions HD^+ et de façon plus générale, dans l'étude de la photodissociation de nombreuses molécules [86].
- Détection de la transition. Les ions présents dans le piège au moment de l'extraction sont des ions H_2^+ dans le niveau vibrationnel fondamental, et des ions H^+ provenant de la photodissociation des ions H_2^+ dans le premier niveau vibrationnel excité. Le temps de vol permet de discriminer les ions H_2^+ des ions H^+ . La signature attendue de l'excitation de la transition à deux photons est une diminution du nombre d'ions H_2^+ et une augmentation du nombre d'ions H^+ lorsqu'on varie la fréquence du laser IR.

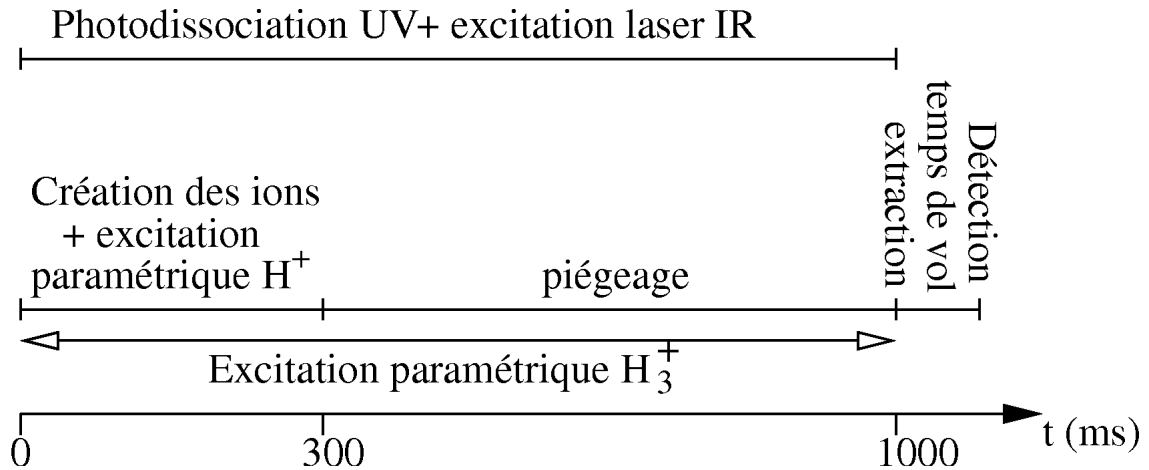


FIG. 2.23 – Séquence expérimentale.

Quelques remarques sur cette séquence :

- L'excitation paramétrique des ions H_3^+ s'effectue tout au long de la séquence. En revanche, à cause du principe de détection de la transition à deux photons, qui utilise le comptage des ions H^+ créés lors de la photodissociation, il est nécessaire d'interrompre l'excitation paramétrique de ces derniers dès le début de l'excitation de la

transition à deux photons.

- le laser IR (décrit en section 3) étant injecté dans une cavité de finesse élevée, il n'est pas possible de réaliser du "on/off" sur l'injection sous peine de perdre l'asservissement de la cavité. Le laser sera donc injecté dans la cavité en continu. Sa fréquence sera incrémentée à chaque cycle de piégeage.
- La méthode de détection implique le piégeage simultané des ions H^+ et H_2^+ . En pratique, nous ne réussissons pas à conserver la totalité des ions H^+ provenant de la photodissociation. La figure 2.24 montre une saturation du nombre d'ions H^+ qui pourrait entraîner une saturation du pic indiquant l'excitation de la transition à deux photons. Cette saturation, qui a déjà été observée dans la référence [83], reste inexpliquée. Cependant, si le nombre d'ions photodissociés est peu important, le rendement (nombre d'ion H^+ détectés/nombre d'ions H_2^+ photodissociés) est de l'ordre de 30%.

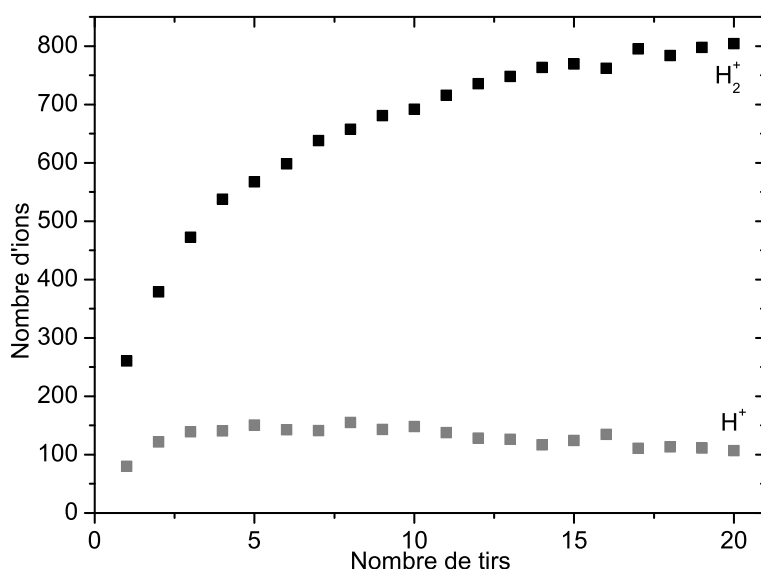


FIG. 2.24 – Photodissociation des ions H_2^+ . Cette figure correspond à la série de points reportée sur les figures 2.21 et 2.22 pour une énergie par impulsion de 7 mJ. Elle représente le nombre d'ions H_2^+ photodissociés et le nombre d'ion H^+ détectés en fonction du nombre de tir laser. On observe une saturation du nombre de H^+ autour de 100 alors que le nombre d'ions H_2^+ photodissociés augmente jusqu'à environ 800.

- Dans le cas du comptage des ions H^+ , la mesure peut être réalisée sur fond noir à condition d'éliminer après la fin de la création des ions, tous les ions H_2^+ dans les états vibrationnels excités.

- En considérant la transition vibrationnelle $(L = 2, v = 0) \rightarrow (L' = 2, v' = 1)$, pour obtenir environ 50 ions dans l'état excité, valeur qui nous garantit un rapport signal à bruit correct, il faut au minimum une centaine d'ions dans l'état $L=2$ et dans un niveau de structure hyperfine donné. En considérant que les deux niveaux de structure hyperfine sont également peuplés, et en tenant compte de la distribution rotationnelle des ions, cela signifie que le nombre d'ions initial doit être de l'ordre de 2000. Soit environ le nombre d'ions dont nous disposons dans notre piège.
- La durée de vie des ions dans le piège est de l'ordre de la seconde. Elle est évidemment limitée par la pression dans l'enceinte à vide. Cette durée est à comparer au taux de transition à deux photons calculé au chapitre 1. Celui-ci est de l'ordre de un par seconde. Cela signifie qu'une seconde de durée de vie est réellement le minimum nécessaire. Or, nous avons vu que pour de faibles puissances du laser UV, cette durée de vie est atteinte sans problème. En revanche, à forte puissance laser, le dégazage des fenêtres UV limite la qualité du vide. Cela conduit à une diminution sensible de la durée de vie des ions.

Cette dernière remarque fait apparaître les limites du piège hyperbolique :

- Le nombre d'ions piégés est proportionnel au volume et donc au cube du diamètre du piège. Le nombre d'ions nécessaires détermine donc la taille du piège. Or, la probabilité de transition à deux photons dans l'ion H_2^+ est proportionnelle au carré du flux lumineux, et donc à la puissance -4 de la section du faisceau : la taille du piège limite la probabilité de transition. Il en va de même pour le taux de photodissociation qui est inversement proportionnel au carré de la section du faisceau. Le choix d'un piège hyperbolique nous impose donc un compromis entre le nombre d'ions piégés et la probabilité de transition.
- Il s'agit d'un type de piège relativement fermé : le pompage à l'intérieur du piège n'est pas optimal, et la durée de vie des ions dans le piège s'en trouve réduite.

2.4 Conclusion

Le piège hyperbolique présenté dans cette section nous permet de disposer d'environ 2000 ions H_2^+ sur des temps de piégeages de l'ordre de 1 s. L'excitation paramétrique permet d'éliminer sélectivement les ions H^+ et H_3^+ et la photodissociation sélective permet aujourd'hui de sélectionner les niveaux vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$. La réalisation de la spectroscopie de H_2^+ nécessite la sélection du niveau vibrationnel $v = 0$. La mise en place d'un dispositif de pompage plus performant devrait permettre cette sélection en augmentant la durée de vie des ions dans le piège.

D'autre part, nous avons vu que l'utilisation d'un piège hyperbolique limite la probabilité de transition à deux photons ainsi que le taux de photodissociation en imposant un compromis entre le nombre d'ions piégés et ces probabilités. La mise en place d'un piège linéaire nous permettra de réduire la section des faisceaux UV et IR tout en conservant un nombre d'ions suffisant pour détecter une transition : l'augmentation de la longueur du piège permet de compenser la diminution de ses deux autres dimensions. D'autre part,

les pièges linéaires sont généralement plus ouverts que les pièges hyperboliques, on peut donc espérer gagner en efficacité de pompage, et donc en durée de vie des ions, dans le changement de piège.

Chapitre 3

Source laser d'excitation à deux photons

Ce chapitre présente la source laser d'excitation de la transition à deux photons. Je présenterai, dans un premier temps, la source laser que nous avons mise en place [87] après avoir décrit les sources laser disponibles dans la région spectrale concernée par les transitions vibrationnelles à deux photons intenses à partir de l'état fondamental de H_2^+ . Les méthodes, le matériel, et les différents asservissements utilisés seront détaillés. Je parlerai également de la spectroscopie de l'acide formique qui nous a permis de tester cette source [88]. Pour finir, je décrirai la cavité de haute finesse que nous avons mise en place autour du piège. Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans l'aide précieuse, par le prêt des équipements tels que les lasers à CO_2 , une cavité optique, des détecteurs IR, et de l'électronique d'asservissement, et par l'aide humaine, du LNE-SYRTE.

3.1 Sources laser à $9,166\mu\text{m}$

Dans le domaine infrarouge, de 9 à 11 μm , il existe essentiellement deux types de sources laser continues et puissantes : les lasers à CO_2 et les lasers à cascade quantique (QCL). Ces deux sources montrent des caractéristiques totalement différentes aussi bien du point de vue technologique que du point de vue des propriétés spectrales ou de l'accordabilité. Nous montrons ici qu'il est possible de réaliser une source largement accordable et étroite spectralement en combinant les propriétés des deux types de laser.

3.1.1 Laser à CO_2

Les différentes technologies

Le tableau 3.1 donne les écarts entre les transitions de H_2^+ les plus intéressantes et les raies les plus proches du laser à CO_2 .

transition H_2^+ (J,v)	raie CO_2	écart ($f(H_2^+) - f(CO_2)$)
$(0,0) \rightarrow (0,1)$	9R(52)	-3,080 GHz
$(1,0) \rightarrow (1,1)$	9R(48)	4,37 GHz
$(2,0) \rightarrow (2,1)$	9R(42)	-1,655 GHz
$(3,0) \rightarrow (3,1)$	9R(34)	-13,616 GHz

TAB. 3.1 – Ecart entre les transitions de H_2^+ , et la raie la plus proche du laser à CO_2 en se limitant à l'isotope standard $^{12}C^{16}O_2$.

Les lasers à CO_2 sont des lasers à gaz. Ils possèdent un spectre de plus de 80 raies entre 9 et 11 μm [89]. Il existe plusieurs manières de construire les lasers à CO_2 qui conduisent à des caractéristiques différentes [90].

- Les lasers à CO_2 de puissance (plusieurs kW) utilisent un pompage radiofréquence et une cavité laser fermée par deux miroirs, sans sélectivité de la raie d'émission. Ils ne sont pas utilisables pour la spectroscopie.
- Les lasers à CO_2 pompés par décharge électrique dans un gaz à basse pression (10 à 20 Torr soit environ 20 mbar) et utilisant une cavité fermée par un miroir et un réseau de diffraction en position de Littrow délivrent des puissances optiques de quelques watts monomode et sont accordables sur environ 100 MHz autour de chaque raie d'émission. L'accordabilité est ici limitée par la largeur collisionnelle des raies. C'est ce type de laser que nous utilisons et décrivons en détail dans cette section.
- Il est possible d'augmenter l'accordabilité des lasers à CO_2 jusqu'à environ 1 GHz en élargissant les raies d'émission par pression. On utilise pour cela une décharge électrique dans un tube fin (diamètre de l'ordre du mm) et des pressions de l'ordre de 100 à 200 Torr (environ 200 mbar). L'accordabilité obtenue avec ce type de laser n'est cependant pas suffisante pour atteindre les raies de H_2^+ .
- Les lasers à CO_2 TEA (transversally excited atmospheric pressure CO_2 lasers) [91] permettent d'obtenir une accordabilité jusqu'à 4 GHz en travaillant à la pression atmosphérique. Cependant, à cause des instabilités de décharge, ces lasers ne fonctionnent qu'en régime impulsif et ne sont pas adaptés à nos besoins.

Description du laser

Le laser à CO_2 dont nous disposons mesure 1 m de long. Sa cavité est constituée d'un miroir R_{max} à 9,13 μm de 4 m de rayon de courbure, et d'un réseau de 150 traits/mm blazé à 10,6 μm . L'ensemble de la cavité optique est fixé sur un bâti en invar conférant une grande stabilité au laser. Le waist à vide est placé sur le réseau, et mesure $w=2,25$ mm.

La figure 3.1 décrit le fonctionnement du laser [92]. Le mélange gazeux se compose de 17% de CO_2 , 12,5% de N_2 , 65% de He, 1% de O_2 , et 4,5% de Xe, pour une pression voisine de 13,5 Torr (17 mbar). Le diazote est porté dans un état vibrationnel excité par une double décharge électrique produite par une alimentation haute tension régulée en tension (environ 7kV pour 24,5 mA en fonctionnement) à travers des résistances ballasts de 240 $k\Omega$.

La molécule de CO_2 possède trois modes de vibration de fréquences propres $\nu_1=1388\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=667\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3=2349\text{ cm}^{-1}$. La nomenclature des niveaux vibrationnels est donnée par les nombres d'excitation de chacun des modes sous la forme (n_1, n_2^l, n_3) correspondant respectivement à l'étirement symétrique, la déformation et l'étirement asymétrique (l'exposant l associé au nombre quantique n_2 caractérise la projection du moment cinétique associé à cette vibration sur l'axe de la molécule).

Par collision avec le diazote, le CO_2 est excité vers les niveaux (001) ce qui crée une inversion de population. La transition laser a lieu vers les niveaux (100) pour la branche à $10\text{ }\mu\text{m}$ et vers les niveaux (020) pour la branche à $9\text{ }\mu\text{m}$. Les niveaux inférieurs des transitions relaxent vers les niveaux (010) par collisions CO_2/CO_2 . Le CO_2 est ramené dans son état fondamental par collision avec l'hélium qui ensuite se thermalise avec les parois de l'enceinte de verre contenant le mélange gazeux. Cette enceinte est refroidie par une circulation d'eau à environ $15\text{ }^\circ\text{C}$. L'ajustement de cette température permet d'optimiser le gain du laser.

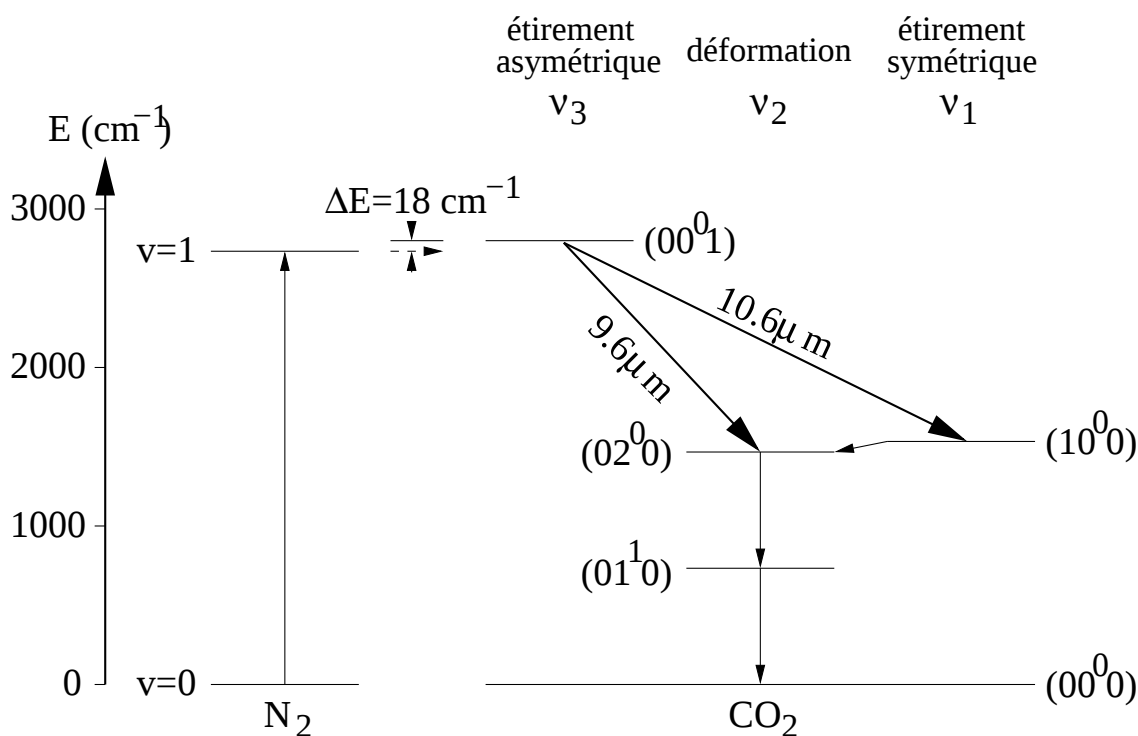


FIG. 3.1 – Principe de fonctionnement du laser à CO_2 .

Les raies d'émission obtenues avec ce dispositif ont une largeur inférieure à 10 kHz , et sont accordables sur environ 50 MHz de part et d'autre du centre de raie ; cette accordabilité correspond à la largeur collisionnelle des raies. Suivant la raie d'émission choisie, le laser produit une puissance lumineuse de $1\text{ à }5\text{ W}$ en sortie par réflexion spéculaire sur le réseau de diffraction. Dans le cas de la raie $9\text{R}(42)$, nous disposons d'environ $2\text{ à }3\text{ W}$. La figure 3.2

représente un spectre de raies obtenu avec notre laser équipé d'un miroir large bande $R=95\%$. Comme le montre la figure 3.2, plus le nombre quantique J est élevé (9R(48), 9R(50), 9R(52)... pour les raies auxquelles nous nous intéressons), et plus la puissance du laser diminue. Ceci est dû au processus de pompage qui ne peuple pas efficacement les niveaux de J élevés. L'oscillation laser sur ces raies de J élevés nécessite une maximisation du gain et une minimisation des pertes de la cavité. Pour cela, nous pouvons ajuster la composition et la pression du mélange gazeux, la température de l'eau, la réflectivité du miroir et la longueur d'onde de blaze du réseau. En l'état, seul le réseau n'est pas optimisé. L'utilisation d'un miroir R_{max} optimisé à $9,2 \mu\text{m}$ nous a permis d'obtenir l'oscillation laser jusqu'à la raie 9R(48), ce qui était impossible avec le précédent miroir à 95% (voir la figure 3.2). Pour aller au delà et atteindre la raie 9R(52), il sera nécessaire d'optimiser l'angle de blaze du réseau.

Optimisation du réseau

Un réseau blazé est un réseau dont les faces réfléchissantes sont inclinées de façon à maximiser la puissance diffractée dans un ordre déterminé (figure 3.3). Ici, nous considérons un réseau maximisant l'efficacité de diffraction dans l'ordre -1, et utilisé en position de Littrow, c'est à dire tel que le faisceau diffracté dans l'ordre -1 soit colinéaire au faisceau incident. En position de Littrow, l'angle d'incidence i' et l'angle de diffraction i sont égaux et sont liés au pas du réseau et à la longueur d'onde λ de la lumière par

$$\sin i = \frac{\lambda}{2a}. \quad (3.1)$$

L'angle de blaze noté α en figure 3.3 dépend de la longueur d'onde à laquelle on souhaite maximiser l'efficacité du réseau (longueur d'onde noté λ_{bl}) : il est tel que la réflexion sur chacune des facettes réfléchissantes soit confondue avec l'ordre que l'on veut optimiser (ici, l'ordre -1) :

$$\sin \alpha = \frac{\lambda_{bl}}{2a}. \quad (3.2)$$

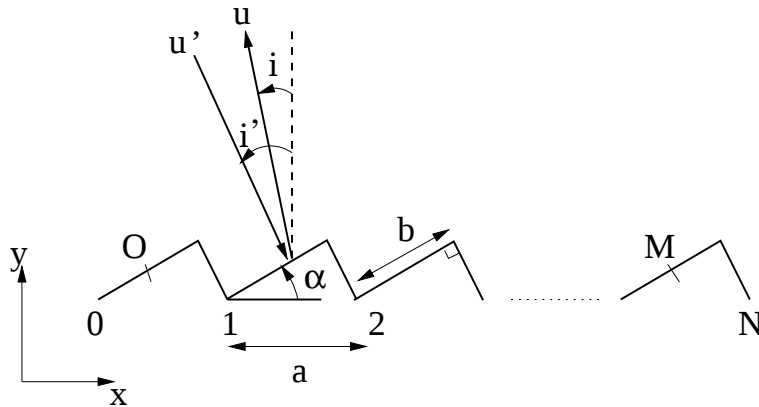


FIG. 3.3 – Réseau blazé idéal.

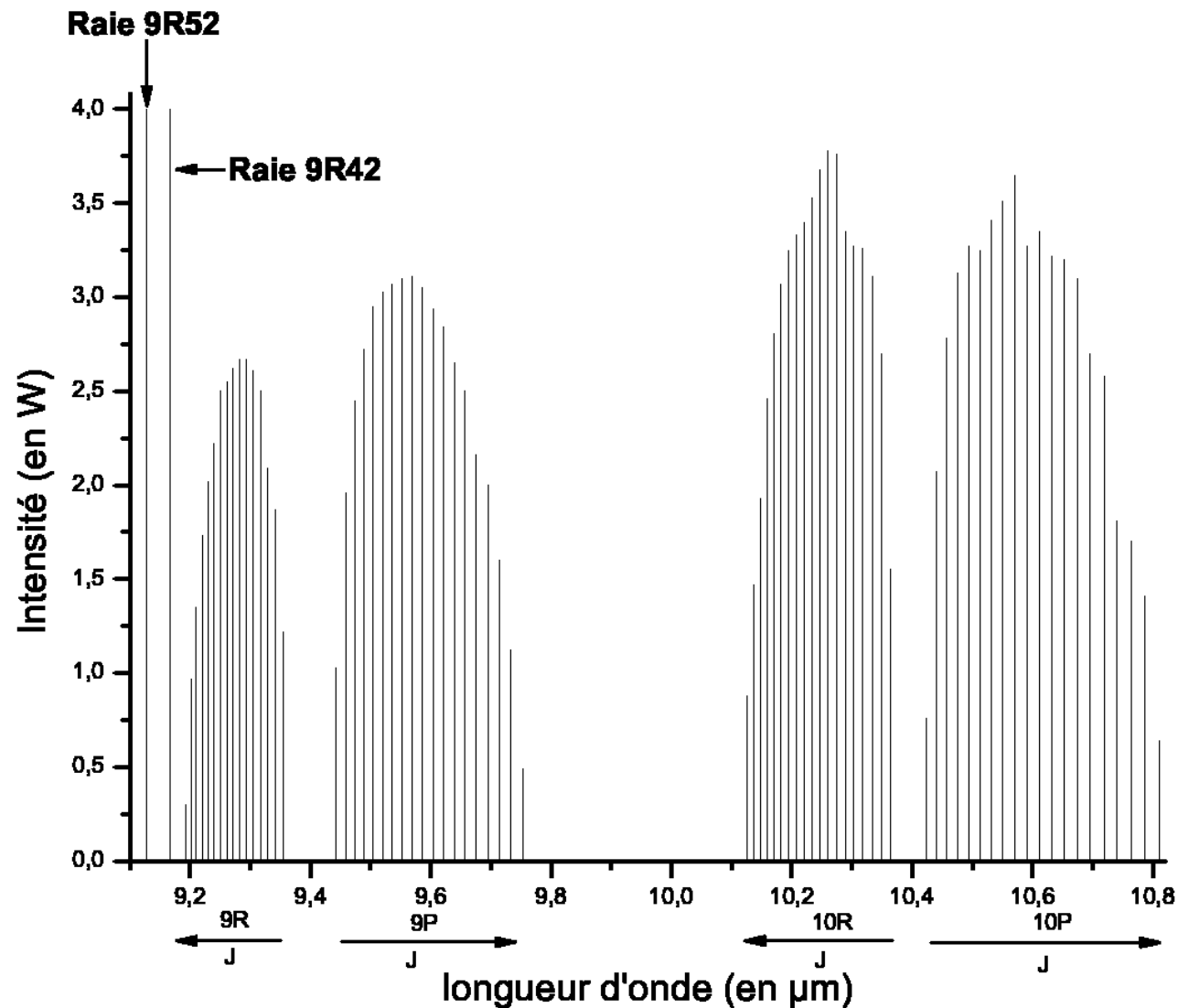


FIG. 3.2 – Spectre d'émission du laser à CO_2 . Spectre mesuré avec un réseau blazé à $10,6 \mu\text{m}$, et un miroir large bande $R=95\%$ permettant l'observation de l'oscillation laser jusqu'à $9,192 \mu\text{m}$ (raie 9R(36)). L'utilisation d'un miroir R_{max} à $9,2 \mu\text{m}$ nous permet d'observer des raies jusqu'à $9,142 \mu\text{m}$ (raie 9R(48)) en passant par la raie 9R(42) à $9,166 \mu\text{m}$. L'utilisation d'un réseau blazé à $9,2 \mu\text{m}$ devrait permettre d'observer la raie 9R(52).

Considérons un faisceau incident sous l'angle i' selon la direction $\vec{u}'$ et diffracté suivant $\vec{u}$ sous un angle i . On choisit une origine O au centre d'une des facettes réfléchissantes du réseau. M est un point courant à la surface du réseau. Suivant le repère de la figure 3.3, on a :

$$\overrightarrow{OM} = \begin{pmatrix} na + l \cos \alpha \\ -l \sin \alpha \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

$$\vec{u}' = \begin{pmatrix} \sin i' \\ -\cos i' \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} -\sin i \\ \cos i \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

où n est le nombre de traits de réseau séparant O et M. La différence de chemin optique entre un rayon diffracté en O, et un rayon diffracté en M s'écrit :

$$\delta = \overrightarrow{OM} \cdot (\vec{u}' - \vec{u}) \quad (3.6)$$

c'est à dire

$$\delta = (na + l \cos \alpha)(\sin i + \sin i') + l \sin \alpha (\cos i + \cos i'). \quad (3.7)$$

En sommant $e^{\frac{2i\pi\delta}{\lambda}}$ sur la totalité du réseau (c'est à dire en intégrant sur l sur la largeur d'un trait, donc entre $-b/2$ et $b/2$, et en sommant sur le nombre de traits N), on obtient l'intensité diffractée de la direction $\vec{u}'$ vers la direction $\vec{u}$:

$$I \propto b^2 \left(\text{sinc}(\gamma \frac{b}{2}) \right)^2 \left(\frac{\sin(\frac{\sigma N}{2})}{\sin(\frac{\sigma}{2})} \right)^2 \quad (3.8)$$

avec

$$b = a \cos \alpha, \quad (3.9)$$

$$\sigma = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin i + \sin i') a, \quad (3.10)$$

et

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos \alpha (\sin i + \sin i') + \sin \alpha (\cos i + \cos i')]. \quad (3.11)$$

Nous obtenons des franges brillantes correspondant à l'ordre k de diffraction pour

$$\frac{\sigma}{2} = k\pi. \quad (3.12)$$

En tenant compte de la condition de Littrow ($i=i'$), on obtient finalement l'efficacité de diffraction d'un réseau blazé parfait dans l'ordre -1 en fonction de λ et λ_{bl} :

$$I \propto \left[\text{sinc} \left(\frac{2\pi}{\lambda} a \cos \left(-\arcsin \left(\frac{\lambda_{bl}}{2a} \right) \right) \sin \left(\arcsin \left(\frac{\lambda}{2a} \right) - \arcsin \left(\frac{\lambda_{bl}}{2a} \right) \right) \right) \right]^2 \quad (3.13)$$

où λ est la longueur d'onde, λ_{bl} est la longueur d'onde pour laquelle le réseau est blazé et a est le pas du réseau. La figure 3.4 compare l'efficacité d'un réseau blazé à 10,6 μ m à celle d'un réseau blazé à 9,4 μ m.

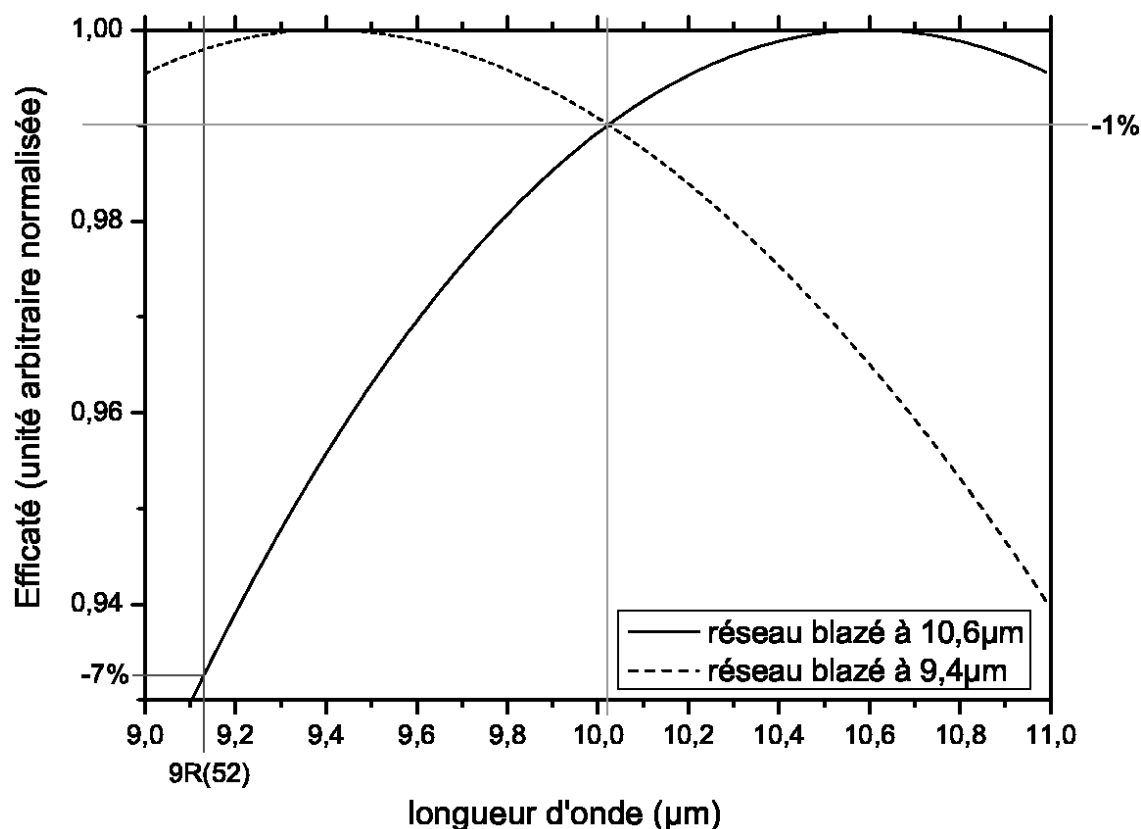


FIG. 3.4 – L'efficacité de diffraction d'un réseau blazé à 10,6 μ m est comparée à celle d'un réseau blazé à 9,4 μ m. Dans le cas du réseau blazé à 10,6 μ m, l'efficacité à 9,127 μ m a chuté de 7%.

Ce calcul montre que l'efficacité varie de moins de 1% sur une plage de 0,5 μ m autour de la longueur d'onde optimale. Il montre également que l'utilisation d'un réseau blazé à 10,6 μ m induit une perte d'efficacité supérieure à 7% à 9,1 μ m, ce qui finit par empêcher le laser d'osciller. L'utilisation d'un réseau blazé à 9,1 μ m devrait donc permettre d'étendre la plage d'oscillation du laser à des valeurs de J supérieures à 48 et d'observer la raie 9R(52) dont la longueur d'onde d'émission est proche de la transition à deux photons $(v=0, L=0) \rightarrow (v'=1, L'=0)$ de H_2^+ .

Nous avons vu que l'accordabilité intrinsèque de notre laser à CO_2 n'est que de 100 MHz environ. Cette valeur est largement inférieure à l'écart en fréquence entre le centre de raie du laser, et les transitions de H_2^+ . Il est donc nécessaire de décaler la fréquence du laser.

3.1.2 Modulateurs acousto-optique, et électro-optique

Contrairement au domaine visible et proche infrarouge, où l'on dispose de modulateurs électro-optique (EOM) et acousto-optique (AOM) de grande efficacité, autour de 10 μm , il est difficile de décaler efficacement la fréquence d'un laser infrarouge.

Les modulateurs électro-optiques utilisant l'effet Pockels permettent de décaler la fréquence d'un laser de plusieurs GHz, mais leur efficacité n'est que de 10^{-4} quelle que soit la fréquence de modulation. Pour avoir les dizaines de mW nécessaires dans notre expérience, il faudrait disposer d'un laser fournissant plusieurs centaines de Watts. Nous ne pouvons donc pas utiliser ce type de modulateur.

Une autre solution consiste à utiliser un ou des modulateurs acousto-optiques. Dans ces modulateurs, on convertit une onde électrique en une onde acoustique dans un cristal transparent. L'onde acoustique forme un réseau d'indice dans le cristal. L'onde lumineuse traversant ce cristal est diffractée par le réseau d'indice, en satisfaisant à la conservation de l'impulsion : dans l'ordre 1 de diffraction, la fréquence de l'onde lumineuse est augmentée de la fréquence de l'onde acoustique, elle est diminuée d'autant dans l'ordre -1. Sans plus détailler le principe de ce type de modulateurs, il apparaît immédiatement que la réalisation d'un tel appareil nécessite l'utilisation d'un cristal qui soit transparent à la longueur d'onde qui nous intéresse, tout en autorisant un rendement élevé dans la conversion de l'onde électrique en onde acoustique. Ce dernier point soulève un problème de taille à 9 ou 10 μm . En effet, dans cette gamme de longueurs d'onde, le seul matériau utilisable est le germanium. Or, il est particulièrement difficile de coupler efficacement une onde électrique de plusieurs centaines de MHz à un cristal de germanium. L'efficacité des modulateurs acousto-optiques décroît rapidement lorsque l'on augmente la fréquence de modulation. Dans le cas d'un modulateur acousto-optique à 40 MHz, il est possible d'obtenir une efficacité supérieure à 90% pour une puissance électrique d'environ 16 W. À 120 MHz, l'efficacité des modulateurs acousto-optiques n'est plus que d'environ 60% pour une puissance électrique de l'ordre de 30 à 40 W. En utilisant un empilement de n modulateurs acousto-optiques en double passage, le rendement total du décalage de fréquence, en ne tenant pas compte des pertes d'insertion pourtant non négligeables à ces longueurs d'onde, s'exprime par :

$$\eta_n = \frac{1}{4} \eta^{2n} \quad (3.14)$$

où η est l'efficacité de diffraction en simple passage et où le coefficient $\frac{1}{4}$ est la valeur maximale possible du produit des coefficients de réflexion et de transmission d'une lame séparatrice utilisée pour extraire le faisceau retour décalé en fréquence. D'après le tableau 3.1, le plus petit décalage de fréquence nécessaire pour sonder une transition de H_2^+ est de 1,655 GHz. Cela correspond à environ 20 modulateurs acousto-optiques à 40 MHz en double passage, ou 6 modulateurs acousto-optiques à 120 MHz en double passage. Les efficacités correspondantes sont donc de $3,7 \cdot 10^{-3}$ pour les AOM à 40 MHz, et $5 \cdot 10^{-4}$ dans le cas des AOM à 120 MHz. Il est donc parfaitement inenvisageable d'utiliser des modulateurs acousto-optiques pour décaler la fréquence d'un laser à CO_2 de plusieurs GHz.

Les modulateurs acousto-optiques et électro-optiques ne constituent donc pas une solu-

tion envisageable pour la spectroscopie de l'ion H_2^+ , et il faut recourir à un autre procédé.

3.1.3 Laser à cascade quantique (QCL)

Principe de fonctionnement

L'objectif de ce paragraphe est de décrire succinctement le fonctionnement des lasers à cascade quantique (QCL) et leurs propriétés intéressantes pour la spectroscopie à haute résolution. Nous allons seulement décrire en quelques mots le fonctionnement de cette technologie, dont le principe a été étudié de façon théorique dès les années 70 [93], mais dont la première mise en oeuvre expérimentale date de 1994 [94] à cause des difficultés techniques posées par leur fabrication [94]. Pour de plus amples détails il est possible de se reporter aux articles fondateurs aussi bien théoriques [93, 95] qu'expérimentaux [94] ou à des données constructeurs [96].

Les QCL sont des lasers à semi-conducteurs. Pour les diodes lasers, on utilise des transitions entre la bande de conduction et la bande de valence (transitions interbandes). C'est la bande interdite (gap) du semi-conducteur, et donc sa nature, qui détermine le domaine de longueur d'onde d'émission du laser. Des diodes laser sont disponibles commercialement de l'infrarouge au bleu et même récemment jusqu'au violet. Il existe aussi des diodes laser au sel de plomb qui émettent dans l'infrarouge [97]. Ce type de diodes offre des propriétés intéressantes pour la spectroscopie dans l'infra-rouge [98], mais leurs faibles puissances d'émission les rendent inappropriées pour la spectroscopie à deux photons de H_2^+ .

Les QCL utilisent des transitions intra-bande (ou inter sous-bande) à l'intérieur de la bande de conduction. Pour cela, le milieu amplificateur est structuré de manière très complexe en alternant des zones actives et des zones de relaxation.

- La zone active est constituée par des puits quantiques de dimensions, de composition et de dopage précisément ajustés, dans lesquels les niveaux d'énergie des électrons sont quantifiés, voir la figure 3.5. La géométrie des puits quantiques détermine à la fois la position et la durée de vie des niveaux d'énergie, ce qui permet d'ajuster l'énergie des photons et de réaliser l'inversion de population nécessaire à l'amplification par émission stimulée.
- Les différentes zones actives sont liées par des zones de relaxation dont la bande de conduction est structurée en sous-bandes qui permettent de conduire les électrons d'une zone active à la suivante.

Lorsque les électrons traversent le milieu amplificateur ainsi formé, ils sont conduits par les sous-bandes d'un puits à l'autre où ils émettent des photons en cascade. Ce processus est à l'origine du nom de laser à cascade quantique, ou de laser à transition intrabande.

Dans les QCL, l'énergie des photons émis est déterminée par la géométrie des couches qui forment le milieu amplificateur. Cette énergie est inférieure au gap direct des semiconducteurs utilisés, la longueur d'onde des photons est donc grande. La gamme de longueur d'onde pour laquelle il est possible de réaliser des QCL est extrêmement étendue, puisqu'elle va de 100 μm (QCL THz) à moins de 3 μm [99], barre franchie très récemment.

Les dimensions typiques des QCL sont de l'ordre de la dizaine de μm de large pour une

longueur d'1 à 3 mm. Du fait de l'empilement des zones actives et des zones de relaxation, la tension d'utilisation des QCL est de l'ordre de 8 à 10 V. Les courants de seuil observés sont de l'ordre de l'ampère. Le pompage électrique des QCL est à l'origine d'une dissipation thermique très importante du fait de la grande puissance électrique dépensée et de la petite surface de contact avec le substrat.

Les premières QCL fonctionnaient à des températures cryogéniques ≈ 10 K. Depuis peu, il existe des QCL fonctionnant à température ambiante [100, 101]. La puissance optique délivrée par les QCL peut dépasser le watt en régime quasi continu, mais avec des rapports cycliques de l'ordre du %. Le courant de seuil des QCL augmente avec la température suivant une loi exponentielle. Pour obtenir des puissances conséquentes (≈ 100 mW) dans l'infrarouge en régime continu, les QCL doivent être utilisées dans des conditions cryogéniques, pour éviter de trop forts échauffements, faute de quoi le seuil du laser augmente et le rendement du QCL diminue, ce qui peut conduire à l'extinction du laser ou à sa destruction.

D'un point de vue optique, comme pour les diodes lasers, il existe des QCL en cavité Fabry-Perot, et des QCL à miroir de Bragg (DFB : distributed feedback). Ces derniers sont les mieux adaptés pour obtenir un laser monomode.

Il est possible d'accorder la fréquence des QCL sur environ 10 cm^{-1} (300 GHz) en agissant sur leur courant d'alimentation et sur leur température de fonctionnement. Toutefois, dans le cas des QCL DFB, l'effet du courant (via l'indice du milieu) est négligeable devant l'effet de la température. Le courant agit donc essentiellement via son effet sur la température du laser [96].

Une des caractéristiques les plus intéressantes des QCL pour les applications à la spectroscopie à haute résolution est l'absence de couplage phase-amplitude, couplage qui est lié à la dépendance de l'indice de réfraction du milieu par rapport aux variations de densité de porteurs et qui est à l'origine de la forte largeur spectrale des diodes lasers [102]. Pour les QCL, on attend, en fonctionnement monomode, des spectres d'émission avec une largeur de raie Schawlow-Townes [103], donc potentiellement très étroite.

3.1.4 Applications des QCL à la spectroscopie

Les QCL émettent dans un domaine spectral d'environ 1 à 100 THz. Ces sources trouvent donc de nombreuses applications en spectroscopie moléculaire rovibrationnelle, et présentent en particulier un grand intérêt pour la spectroscopie haute résolution de gaz atmosphériques [104, 105, 106, 107, 108]. À cause de fluctuations thermiques dans le milieu amplificateur, les QCL sont affectées d'un spectre d'émission de plusieurs MHz de large en fonctionnement libre [114, 115]. Cette largeur peut être réduite en utilisant une cavité étendue [116, 117, 118, 119, 120, 121]. De nombreuses expériences ont montré qu'il est également possible de réduire cette largeur d'émission, à environ 10 kHz ou moins, en asservissant la fréquence des QCL sur une raie moléculaire [122], ou sur une cavité Fabry-Perot [123] par une technique Pound-Drever-Hall [124].

Une autre méthode consiste à asservir en phase un QCL sur une référence de fréquence étroite et stable. Cela permet de transférer la stabilité et la largeur de la référence sur le

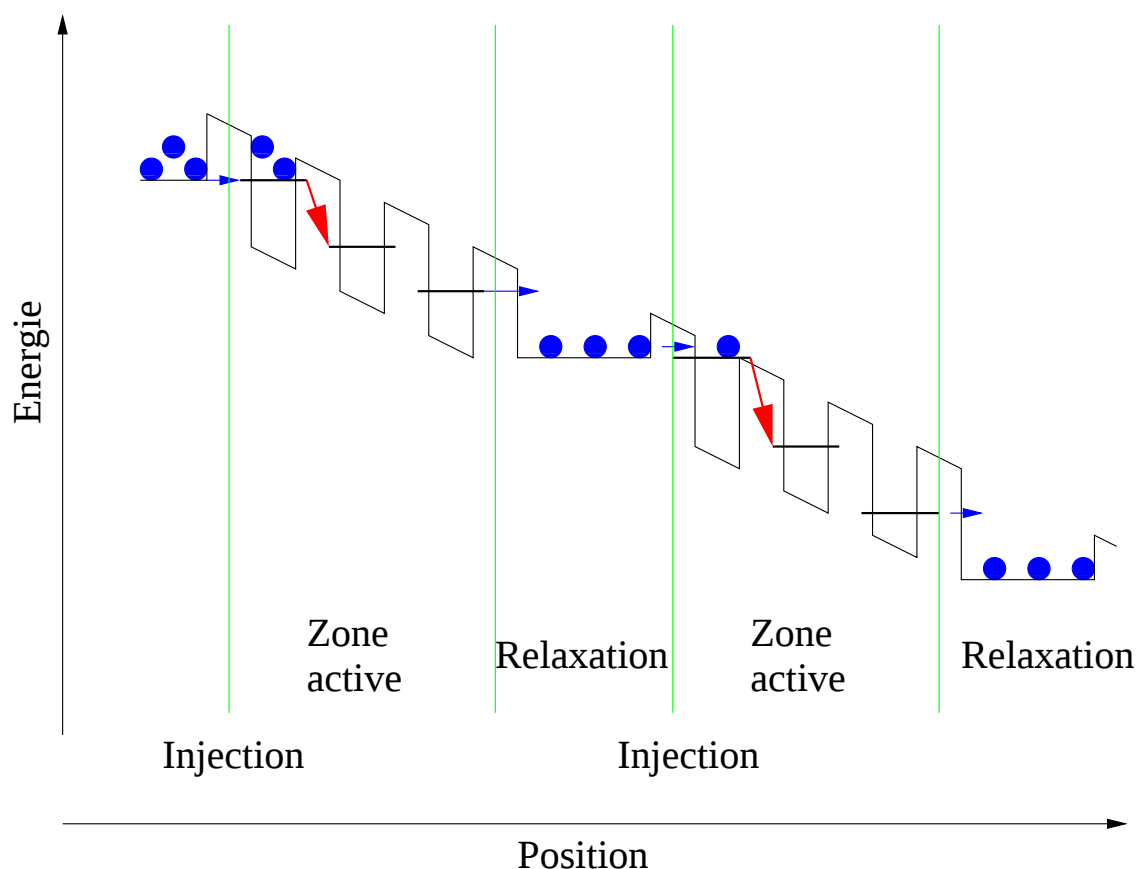


FIG. 3.5 – Structure du milieu amplificateur d'un QCL. Chaque électron se désexcite en cascade en émettant une série de photons (flèches). Pour éviter la destruction du matériau, il est nécessaire de refroidir les électrons, pour cela des couches de relaxation sont insérées entre les couches actives.

QCL. Jusqu'ici, cette technique n'avait été utilisée que sur des QCL térahertz. Des largeurs de raie de l'ordre de 10 kHz ont été reportées [125, 126].

Caractéristiques de notre laser à cascade quantique

Le laser que nous utilisons actuellement est un prototype (modèle SBCW496DN) qui a été fabriqué par Alpes Laser, avec comme cahier des charges le fonctionnement en régime monomode continu avec une puissance de sortie supérieure à 50 mW à $9,13\mu\text{m}$.

Il fonctionne avec une tension d'alimentation de l'ordre de 9V. Son courant de seuil est de 0,4 A à 77 K et son courant de fonctionnement maximum est de 1 A. Le QCL doit donc dissiper une puissance électrique pouvant aller jusqu'à 9 W. Pour fonctionner en régime continu, sa température doit rester dans la gamme 80-150 K. Pour cela, il est placé dans un cryostat à azote liquide et monté sur un support monolithique de cuivre. Le montage est visible sur la figure 3.6.

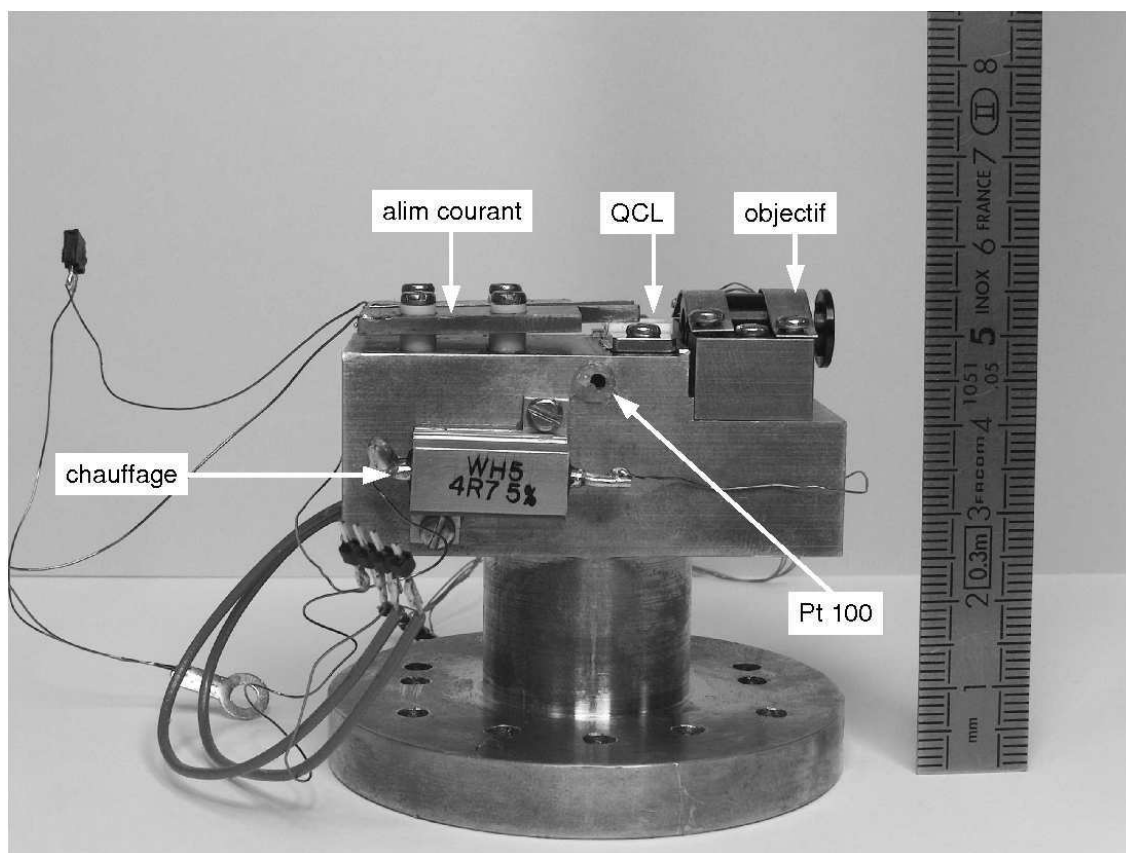


FIG. 3.6 – Le QCL est monté sur un pied monolithique en cuivre. L'objectif de collimation, une des résistances chauffantes permettant d'ajuster la température du QCL, ainsi que le trou où nous prenons la température avec une sonde au platine pt100, sont visibles sur cette photo. Ce dispositif est vissé sur la plaque à 77 K du cryostat. Une graisse à vide conductrice assure le contact thermique.

L'optique de collimation est également placée sur ce support. Il s'agit d'un objectif fabriqué par Cascade Technologies, sa distance focale objet est de 1,6 mm et son ouverture numérique de 0,8. Il permet d'obtenir un faisceau d'environ 4 mm de diamètre.

Le profil du faisceau est représenté en figure 3.7. Cette figure montre un profil non gaussien avec plusieurs lobes. Ce profil est un point faible de notre QCL puisqu'il sera difficile d'optimiser l'adaptation du faisceau du QCL au mode gaussien fondamental d'une cavité optique.

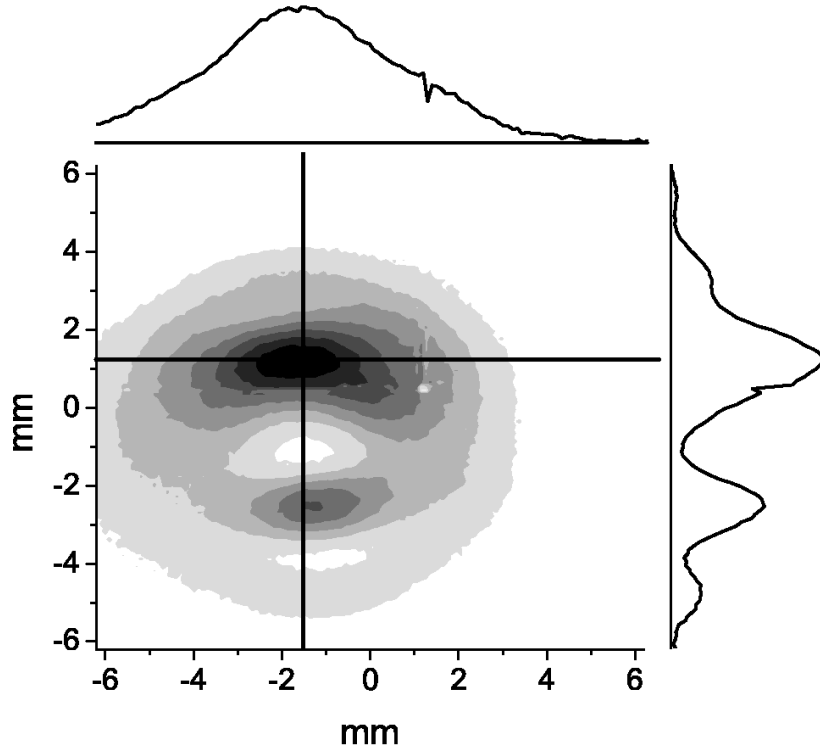


FIG. 3.7 – Mode transverse du laser à cascade quantique enregistré avec une caméra CCD, prêtée par le laboratoire Thales, à une distance de 70 cm de l'objectif. Le mode présente trois lobes avec un pic principal. Les petits pics parasites sont dûs à des pixels défectueux.

La figure 3.8 représente la caractéristique courant-tension du QCL à 80 K. Le courant de seuil du laser est d'environ 400 mA. Sa résistance dynamique est d'environ 1,8 Ω . Le QCL émet jusqu'à 140 mW de puissance optique entre 9,16 et 9,24 μm . Ses accordabilités en température et en courant sont respectivement 3 GHz/K et 150 MHz/mA, (voir figure 3.9 et figure 3.11). La variation du courant de seuil avec la température est donnée dans la figure 3.10. A 9,166 μm , (longueur d'onde correspondant à la transition $L = 2, v = 0 \rightarrow L' = 2, v' = 1$ de H_2^+) nous disposons d'une puissance lumineuse de 50 mW pour un courant d'alimentation d'environ 700 mA. Selon les données constructeur, à 9,234 μm , nous avons une puissance environ deux fois plus grande pour une température de 150 K (transition $v = 0, L = 3 \rightarrow v' = 1, L' = 3$ de H_2^+). Nous pouvons ajouter deux remarques :

- La température mesurée est celle du support sous le laser, et pas celle du laser lui-même.
- Le cryostat n'est pas asservi en température. La température de fonctionnement résulte d'un équilibre entre le chauffage du QCL et le refroidissement de l'azote liquide. C'est ainsi que nous obtenons la meilleure stabilité en température grâce à l'inertie thermique du support. Cela implique que lorsqu'on change le courant de fonctionnement, on change également légèrement la température d'équilibre.

Ces deux remarques expliquent les différences entre nos mesures et les données constructeur

dans la figure 3.11.

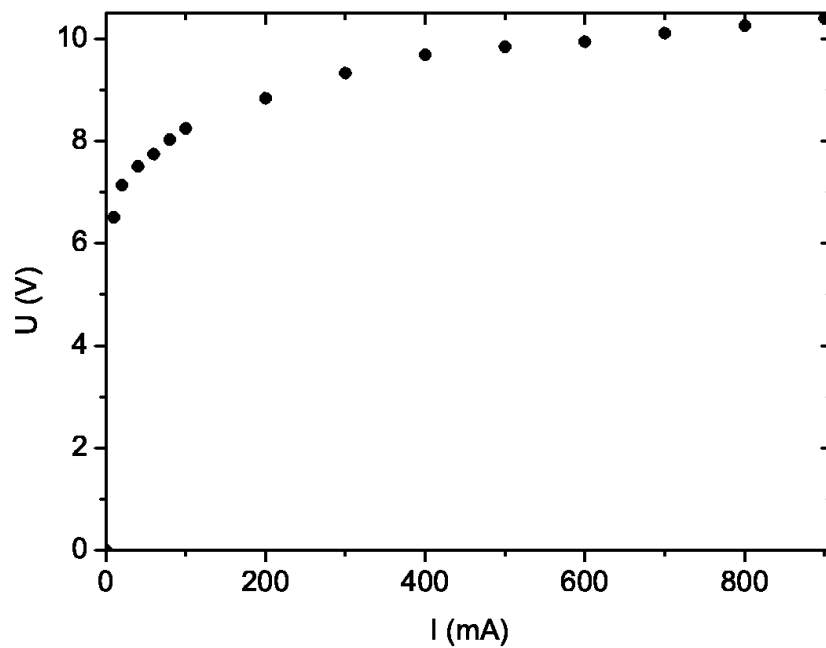


FIG. 3.8 – Caractéristique courant / tension du QCL à 80 K. Elle présente un seuil peu marqué autour de 6,5 V.

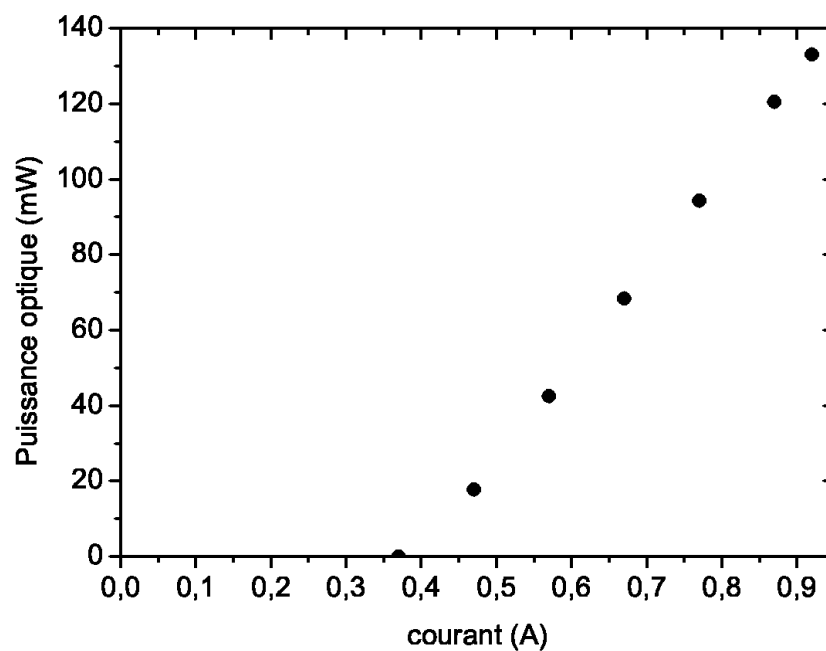


FIG. 3.9 – Caractéristique courant / puissance du QCL à 80 K. Le laser s'allume à partir de 400 mA.

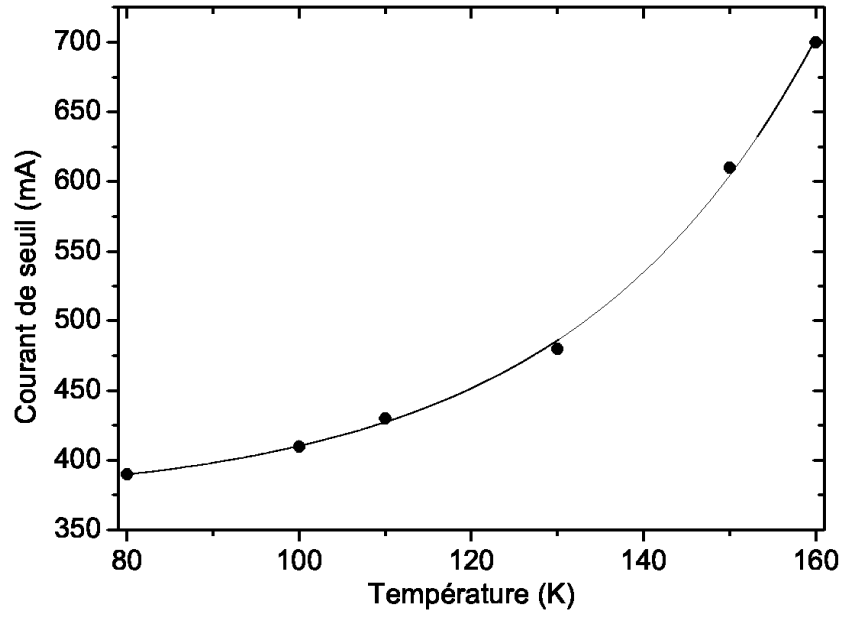


FIG. 3.10 – Le courant de seuil du QCL évolue exponentiellement avec la température. Les points représentés (données constructeur) sont ajustés par une fonction de la forme : $A + Be^{\frac{T}{T_0}}$ avec $T_0 = 28,6 \pm 1,5$ K.

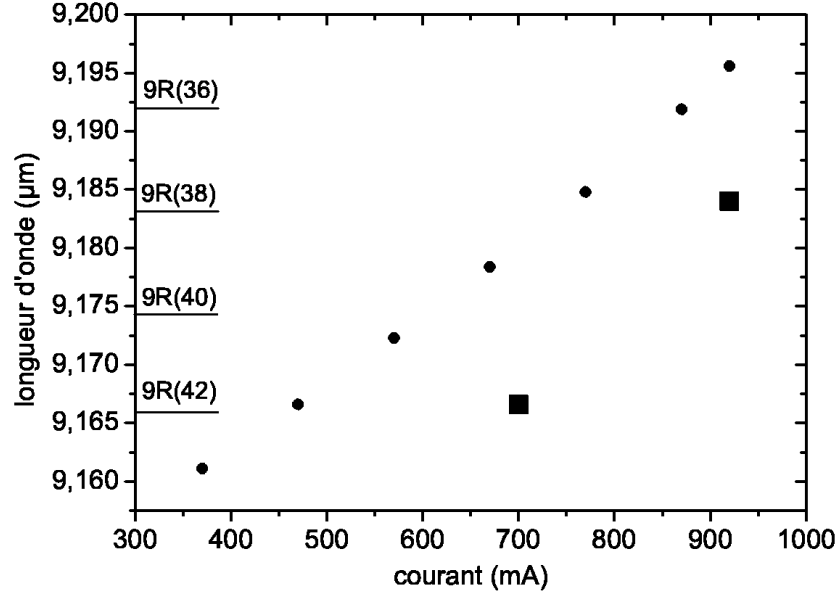


FIG. 3.11 – Accordabilité en courant du QCL. Les cercles correspondent aux données constructeur à 80 K. Les carrés sont des mesures que nous avons effectuées à la même température.

Nous avons mesuré le spectre d'émission du QCL par battement avec un laser à CO₂

dont la largeur de raie est de l'ordre du kHz. En fonctionnement libre, nous obtenons le spectre de la figure 3.12. Elle montre un important jitter sur plusieurs MHz sur des temps de quelques ms. Les pics fins montrent que la largeur à très court terme est certainement très inférieure au MHz. Sur des durées de l'ordre de la seconde, nous observons un jitter d'amplitude plus importante, quelques dizaines de MHz, non visible sur la figure 3.12, probablement dû à des fluctuations de la température locale du QCL. Le spectre du QCL est également très sensible à la lumière réfléchiée par les optiques, en particulier lorsque le faisceau injecte une cavité Fabry-Perot (feed-back).

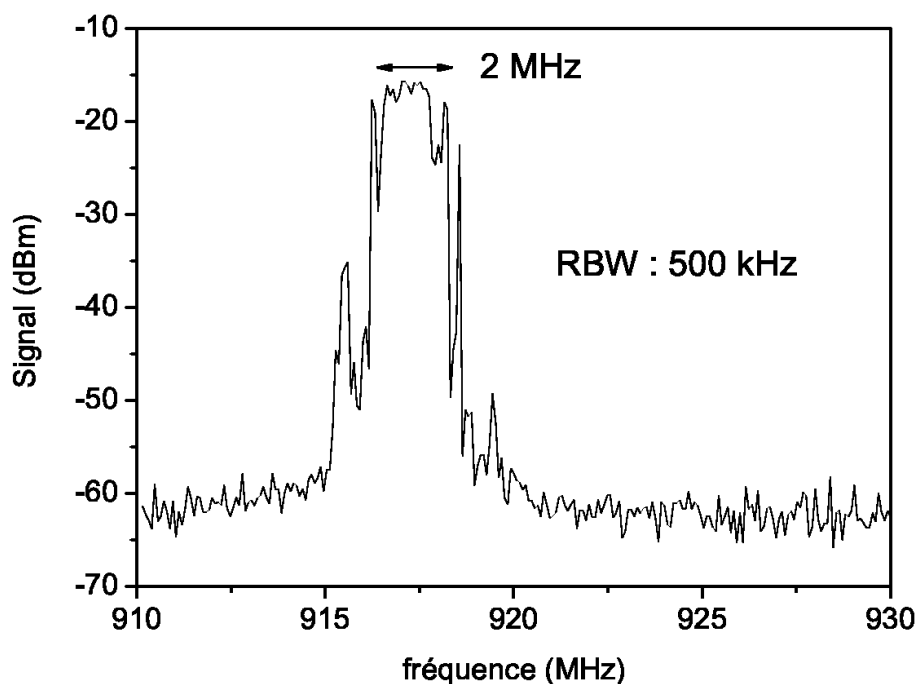


FIG. 3.12 – Battement libre entre le laser à CO_2 et le QCL. La durée de balayage est de $500 \mu\text{s}$. Le laser à CO_2 étant beaucoup plus stable que le QCL, ce battement est représentatif de l'agitation spectrale du QCL. Il montre un jitter de 2 MHz qui empêche de mesurer la largeur à court terme de la raie d'émission. RBW : resolution bandwidth

3.1.5 Choix de la source

Nous disposons donc de deux types de source laser dans la gamme $9,1\text{-}9,3 \mu\text{m}$:

- un laser à CO_2 étroit, stable et puissant, mais peu accordable, y compris avec des modulateurs acousto ou électro-optiques,
- un laser à cascade quantique, puissant, largement accordable, mais spectralement trop large, et très agité.

Chacun de ces deux lasers pris séparément est inutilisable pour la spectroscopie vibrationnelle de l'ion H_2^+ , à cause de l'accordabilité restreinte dans le cas du laser à CO_2 , et à cause de la largeur de raie et du jitter, dans le cas du QCL.

Néanmoins, les caractéristiques du laser à CO₂ nous permettent de l'utiliser comme référence de fréquence en le stabilisant sur une transition moléculaire. D'autre part, il est possible de conférer la stabilité et la largeur spectrale du laser à CO₂ au QCL tout en conservant son accordabilité. Pour cela, il suffit d'asservir en phase le QCL sur le laser à CO₂. Ainsi, le QCL devient une source stable, spectralement étroite de largeur 10 kHz ou moins tout en conservant sa puissance et son accordabilité. Cette source devient donc utilisable pour la spectroscopie de H₂⁺. Cette méthode nous permet également de mesurer, et de contrôler en permanence la fréquence du laser en le comparant à une référence secondaire de fréquence : la raie moléculaire sur laquelle est asservi le laser à CO₂.

Dans la suite, nous allons détailler les montages réalisés ainsi que les différents asservissements utilisés, et présenter leurs performances.

3.2 Référence de fréquence

Résumons rapidement les ordres de grandeurs utiles pour la spectroscopie de H₂⁺ :

- longueur d'onde : 9,1-9,3 μm
- mesure absolue de la fréquence : 1 kHz
- largeur de raie du laser de quelques kHz avec une puissance de quelques dizaines de milliwatts.

Rappelons que la référence de fréquence sera le laser à CO₂. Pour obtenir de telles performances, nous devons le stabiliser sur une référence d'au plus quelques centaines de kHz de large. Cette stabilité, et cette largeur sont accessibles par le biais d'un asservissement sur un signal d'absorption saturée en cavité.

3.2.1 Choix d'une référence moléculaire

Le choix de la molécule s'effectue selon les deux critères suivants :

- densité de raies moléculaires entre 9,1 et 9,3 μm,
- intensité des raies moléculaires.

A première vue, nous pourrions envisager de stabiliser le laser sur la raie moléculaire du CO₂ en coïncidence avec la raie d'émission. C'est effectivement réalisable jusqu'aux raies 9R(34) ou 9R(36) [109]. En effet, la bande d'absorption (02⁰0)→(00⁰1) est une bande chaude. A température ambiante, la proportion de molécules dans l'état vibrationnel (02⁰0) n'est que de 0,16%. La population rotationnelle P du niveau (02⁰0,J) s'écrit :

$$P \propto (2J + 1) e^{\frac{-hB_{II}[J(J+1)]}{k_B T}} \quad (3.15)$$

pour les valeurs paires de J, avec B_{II}=11 706 364,6 kHz [109]. La population rotationnelle des niveaux décroît donc très rapidement quand J augmente, passant d'un maximum de 7,4% pour J=18 à 1,1% pour J=42 et seulement 0,22% pour J=52.

A température ambiante (environ 300 K) l'intensité des raies de J ≥ 38 est trop faible pour espérer asservir notre laser sur celles-ci. Nous devons donc utiliser une autre molécule

pour les raies telles que 9R(42) et a fortiori 9R(52). La base de données HITRAN [110] contient les spectres d'un grand nombre de molécules. Seule la molécule d'acide formique (HCOOH) présente un spectre d'absorption dense et intense autour de $9,2 \mu\text{m}$. Les figures 3.13 à 3.18 représentent les spectres de l'acide formique autour des raies 9R(36), 9R(38), 9R(40), 9R(42), 9R(48), 9R(52). Les raies de CO_2 , et les transitions de H_2^+ sont également représentées.

Compte tenu de l'accordabilité du laser à CO_2 , les raies 9R(36), 9R(38) et 9R(40) sont en coïncidence avec des transitions intenses de l'acide formique. Pour les raies 9R(42), 9R(48) et 9R(52) du laser à CO_2 , des transitions intenses de l'acide formique sont accessibles en utilisant par exemple un modulateur acousto-optique.

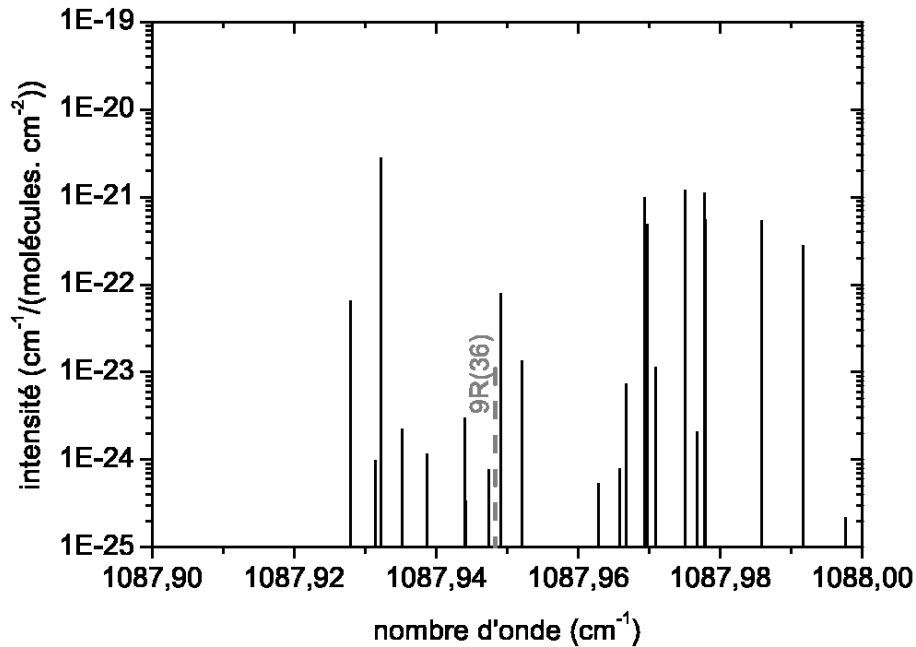
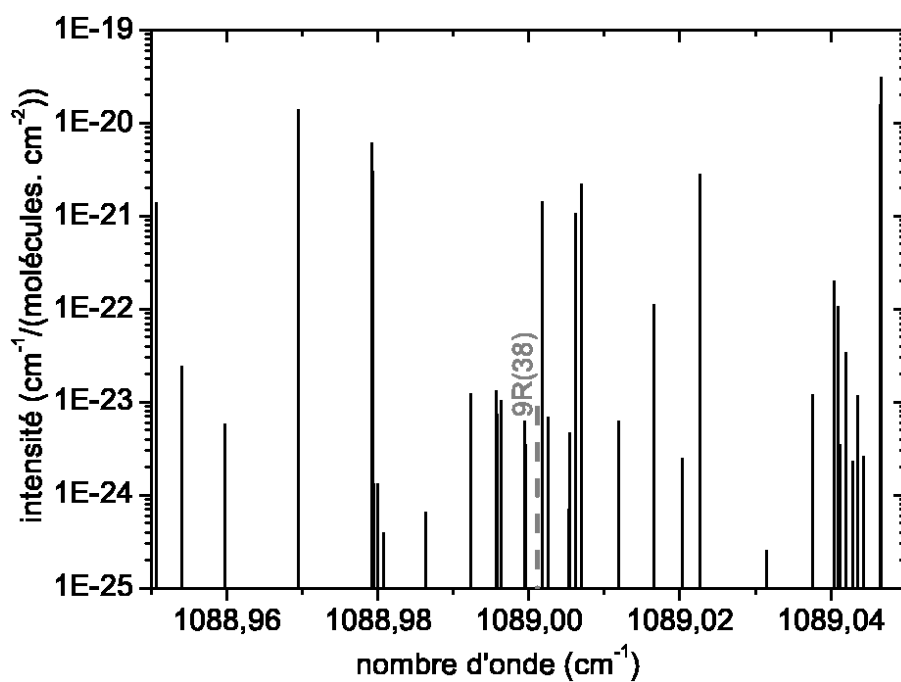
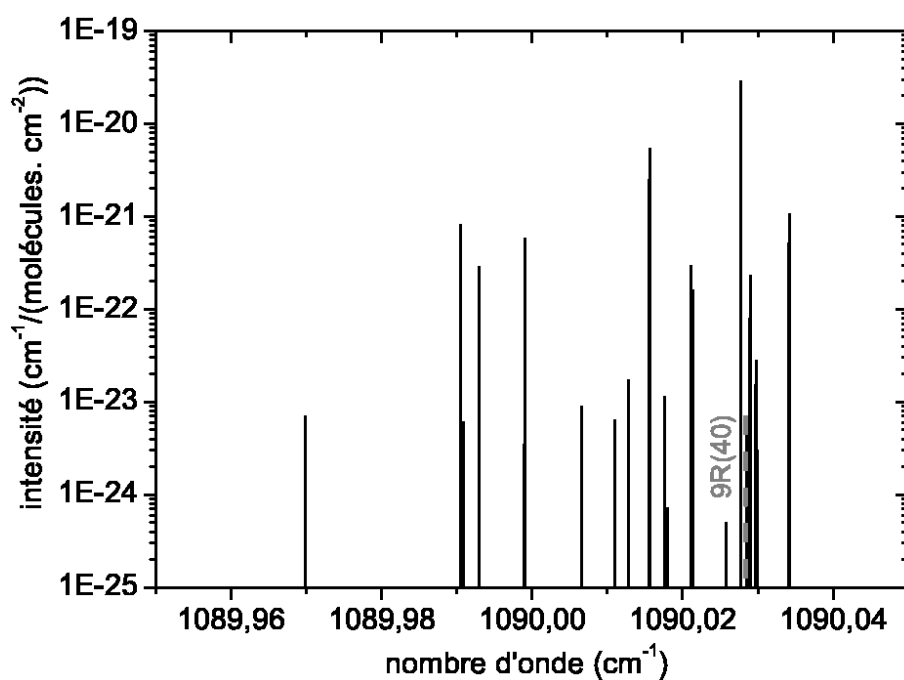


FIG. 3.13 – Spectre de l'acide formique autour de la raie 9R(36) du CO_2 .

FIG. 3.14 – Spectre de l'acide formique autour de la raie 9R(38) du CO₂.FIG. 3.15 – Spectre de l'acide formique autour de la raie 9R(40) du CO₂.

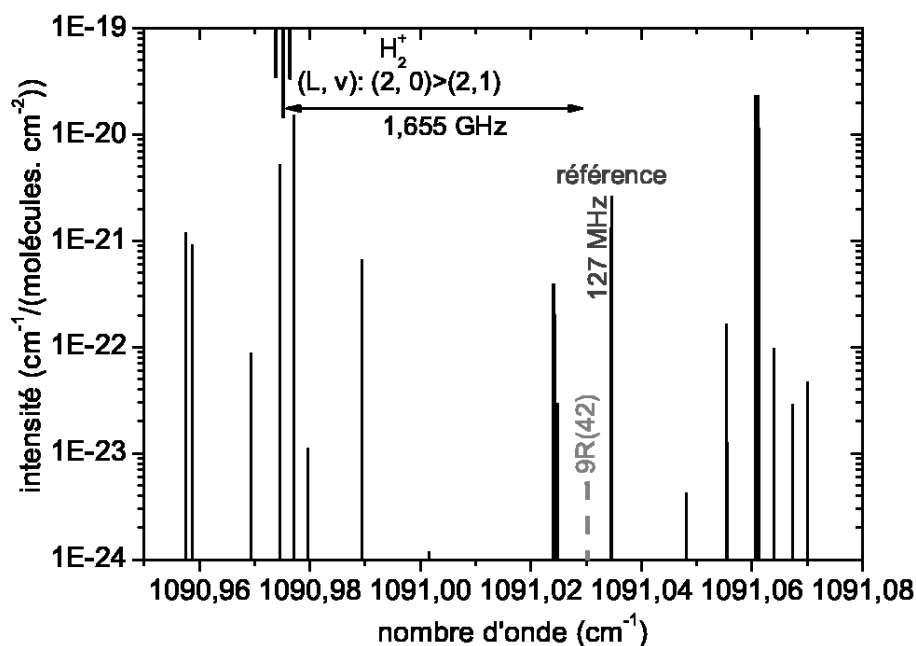


FIG. 3.16 – Spectre de l'acide formique autour de la raie 9R(42) du CO₂. Les transitions de H_2^+ sont reportées en haut de la figure. Les intensités de ces transitions ne sont pas à l'échelle. Les valeurs en MHz représentent les écarts en fréquence entre la raie de l'acide formique utilisée comme référence, ou la transition de H_2^+ , et la raie du CO₂.

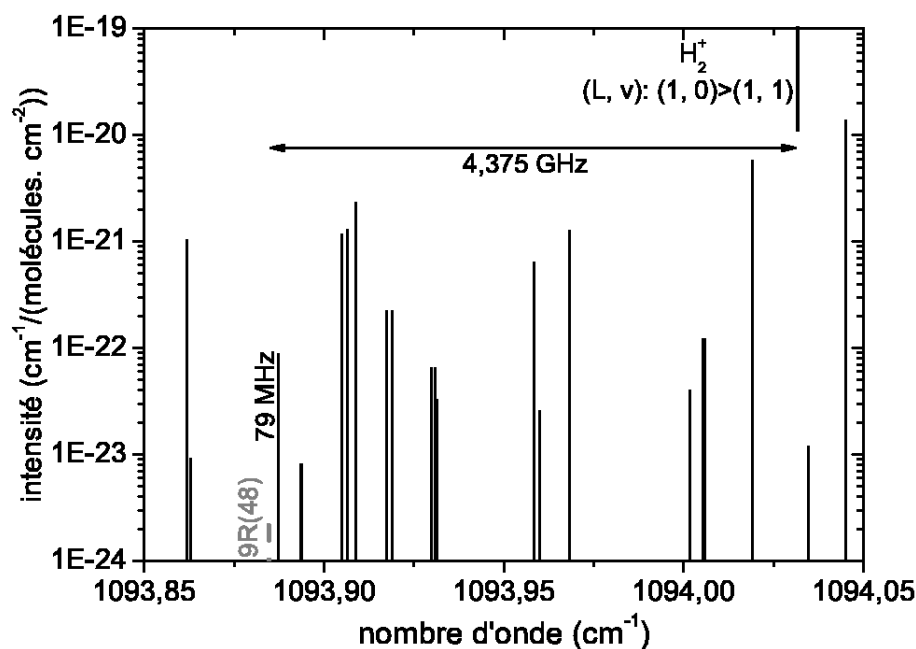
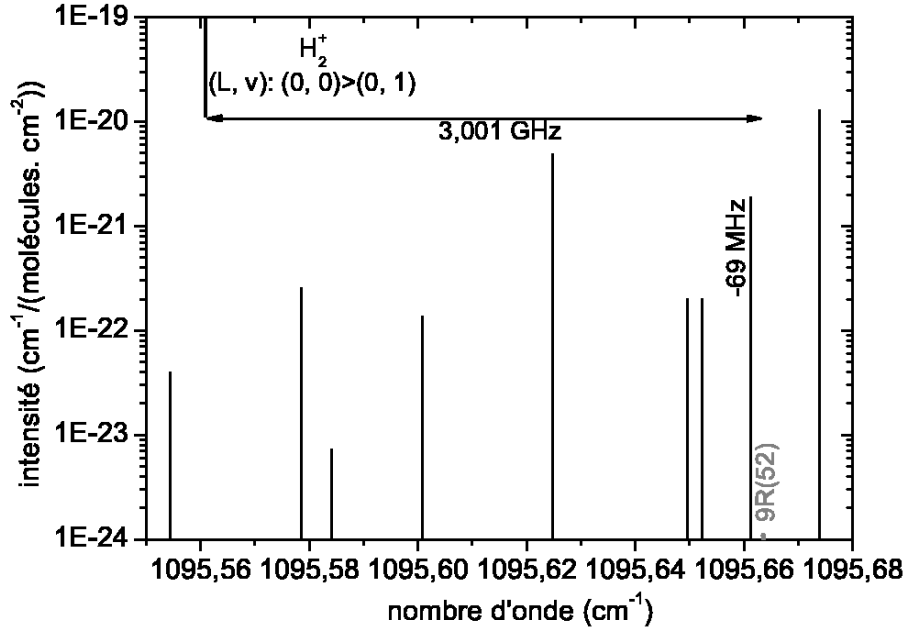


FIG. 3.17 – Spectre de l'acide formique autour de la raie 9R(48) du CO₂.

FIG. 3.18 – Spectre de l'acide formique autour de la raie 9R(52) du CO₂.

3.2.2 L'acide formique

L'acide formique est l'acide carboxylique le plus simple, de formule brute HCOOH. Il est aussi appelé acide méthanoïque. Dans ce manuscrit, l'acide formique désigne l'isotope le plus courant H¹²C¹⁶O¹⁶OH, d'abondance 0,983898 [111]. L'acide formique existe dans deux conformations *cis* et *trans*. La conformation *cis* avec les deux hydrogènes du même côté de la liaison C-O ne représente que 0,1% des molécules à température ambiante. L'acide formique n'existe sous forme gazeuse qu'en équilibre avec son dimère (HCOOH)₂. La constante d'équilibre est

$$K_p = \frac{P_{monomere}^2}{P_{dimere}} = 361(45) \text{ Pa} \quad (3.16)$$

où $P_{monomere}$ et P_{dimere} sont les pressions partielles de monomère et de dimère. Les expériences réalisées dans la suite sont effectuées à très basse pression (de 0,5 à 4 mTorr, soit 0,06 à 0,5 Pa). La pression partielle de dimère est alors tout à fait négligeable et l'acide formique peut être considéré comme un gaz pur.

L'acide formique est une espèce partout présente dans l'atmosphère [112] et est en partie responsable de son acidité. La connaissance de la spectroscopie de l'acide formique est donc importante pour la chimie de l'atmosphère. L'acide formique a également été étudié pour son application aux lasers infrarouge lointain (FIR) [113], le pompage par lasers à CO₂ étant possible lorsqu'il existe des coïncidences entre les raies d'émission du CO₂ et les raies d'absorption de HCOOH. Ce chapitre montre que la bande ν_6 de l'acide formique peut fournir des références de fréquence pour la bande à 9 μm du laser à CO₂.

L'étude du spectre de l'acide formique a été faite par spectroscopie par transformée de Fourier, par spectroscopie par diode laser, par laser à CO₂, par spectroscopie par double résonance laser-radiofréquence et par spectroscopie micro-ondes [127, 128, 129, 130, 131, 132, 133]. Les résultats les plus précis avaient été obtenus par spectroscopie d'absorption saturée par laser sur un petit nombre de raies [128]. Récemment, des mesures très précises à la fois en fréquence (résolution de 0,002 cm⁻¹) et en intensité des bandes ν_6 et ν_8 à 9 μm ont été publiées [134]. Elles ont permis de confirmer les prédictions des positions des raies de la base HITRAN (données avec une incertitude dans la gamme 10⁻² à 10⁻³ cm⁻¹ [110]) et de corriger les intensités des raies de près d'un facteur 2 [135].

Les positions des raies de l'acide formique données dans la base HITRAN sont connues avec une incertitude de 10⁻² à 10⁻³ cm⁻¹, c'est à dire 30 à 300 MHz. Ce niveau de précision est tout à fait insuffisant pour réaliser une référence de fréquence fiable au niveau du kHz, indispensable pour la spectroscopie vibrationnelle à deux photons de H₂⁺. Nous avons donc été amenés à mesurer la position de quelques raies de l'acide formique en améliorant l'incertitude de 4 ou 5 ordres de grandeur. Ce travail est présenté en section 3.6.

3.2.3 Largeur de raie

Intéressons-nous maintenant à la largeur des raies de l'acide formique : cette largeur a pour origine la largeur naturelle de la raie, l'élargissement collisionnel, l'élargissement par temps de transit, et l'élargissement par effet Doppler. Nous ne donnerons ici qu'une estimation de ces grandeurs.

Largeur naturelle

La largeur naturelle de la raie est liée par la relation d'incertitude (temps/énergie) à la durée de vie de l'état excité donnée par le coefficient d'Einstein. Dans le cas de l'acide formique, le coefficient d'Einstein donné dans la base Hitran vaut $A_{21} = 7,465\text{s}^{-1}$, indépendamment de la raie, ce qui correspond à une largeur naturelle d'environ 1,2 Hz. Cette largeur est bien plus faible que celles de transitions dans le domaine visible (plutôt de l'ordre du MHz). Cela est dû au fait que la durée de vie de l'état excité est inversement proportionnelle au cube de la fréquence de transition [137]. Nous verrons par la suite que cette largeur est totalement négligeable devant les autres grandeurs à considérer.

Elargissement collisionnel

L'élargissement collisionnel est dû aux transitions induites par collisions entre molécules. Il est discuté dans la référence [137]. L'élargissement par collisions, aussi appelé élargissement en pression, est donné dans Hitran (0,4 cm⁻¹/atm) et a été récemment redéterminé à 0,32 cm⁻¹/atm [134]. Pour une pression de l'ordre du mTorr (1,3.10⁻³ mbar), cela conduit à un élargissement de l'ordre de 12,8 kHz.

Elargissement par temps de transit

L'élargissement par temps de transit est dû à la durée limitée d'interaction entre l'onde laser et les molécules. Il dépend de la vitesse transverse (et donc de l'agitation thermique) des molécules dans le faisceau, ainsi que de la section de ce faisceau. Dans le cas d'un faisceau gaussien, il peut être estimé par [137] :

$$\Delta\nu = \frac{2\sqrt{2\ln 2}}{2\pi} \frac{v}{w}, \quad (3.17)$$

où w est le rayon du faisceau (environ 3 mm dans notre cas) et v est la vitesse quadratique moyenne des molécules donnée par :

$$v = \sqrt{\frac{3N_A k_B T}{M}}, \quad (3.18)$$

où M est la masse molaire de la molécule (ici, $M=46$ g/mol). A 300 K, cela conduit à un élargissement de l'ordre de 40 kHz.

Elargissement Doppler

La largeur Doppler est elle aussi reliée à la distribution de vitesse des molécules dans la direction parallèle au faisceau laser. Cette distribution de vitesse présente un profil gaussien centré en zéro dont la largeur dépend de la température et de la masse des molécules. Elle est donnée par [92] :

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2\ln 2 N_A k_B T}{M}} \quad (3.19)$$

où ν_0 est la fréquence de résonance des molécules ayant une vitesse nulle. Dans notre cas, cela conduit à une largeur de 60 MHz environ. Evidemment, une telle largeur est incompatible avec les performances attendues pour notre référence de fréquence. Nous devons donc éliminer l'effet Doppler en utilisant la spectroscopie de saturation en cavité.

3.2.4 Absorption saturée en cavité

Absorption saturée

Les phénomènes d'absorption saturée ont été largement étudiés, et sont couramment décrits dans la littérature. On peut citer par exemple l'article de C. J. Bordé [136], et la référence [137]. Ce type de spectroscopie a pour objectif d'éliminer la largeur Doppler, et ainsi, de réduire la largeur instrumentale des raies aux largeurs naturelles, collisionnelles, et de transit.

Son principe est relativement simple : cela consiste à faire interagir des molécules avec deux faisceaux lumineux de fréquence ν , l'un de vecteur d'onde $\vec{k}$, et l'autre de vecteur d'onde opposé au premier $-\vec{k}$. A cause de l'effet Doppler, dans leur référentiel propre, les molécules de vitesse $\vec{v}$ voient des ondes de fréquence $\nu - \vec{k} \cdot \vec{v}$ et $\nu + \vec{k} \cdot \vec{v}$. Dans

le cas où la fréquence du laser correspond à la fréquence d'une transition moléculaire, la classe de vitesse transverse nulle se comporte différemment des autres : si elle est résonante avec l'un des deux faisceaux, elle l'est aussi avec l'autre. Si le premier faisceau sature la transition considérée, alors le faisceau contre propageant n'est pas ou peu absorbé. Dans le cas où la fréquence du laser est légèrement différente d'une fréquence de transition, chacun des deux faisceaux interagit avec des molécules de classes de vitesse transverse différentes. Les deux faisceaux sont absorbés de la même façon. On observe donc une diminution de l'absorption, c'est à dire une augmentation de sa transmission lorsque la fréquence du laser est à résonance exacte avec une transition moléculaire.

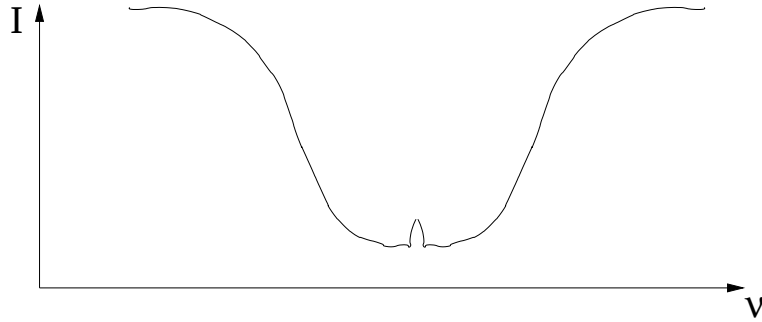


FIG. 3.19 – Intensité transmise par un milieu absorbant en fonction de la fréquence de la source. Le profil large est le profil Doppler de la raie. Au centre, un pic nettement plus étroit émerge : il s'agit de la saturation de l'absorption des molécules de vitesse longitudinale nulle.

Deux facteurs d'élargissement supplémentaires interviennent ici : l'élargissement géométrique (Doppler résiduel), et l'élargissement de saturation, aussi appelé élargissement en puissance. Nous allons voir qu'il est possible de choisir des conditions expérimentales telles que ces élargissements soient négligeables devant les élargissements collisionnel, et par temps de transit.

Absorption saturée en cavité

La condition de spectroscopie de saturation sans effet Doppler est que les deux faisceaux se propagent en directions opposées. Dans le cas où il existe un petit angle entre les deux faisceaux, il va subsister un élargissement Doppler résiduel, il s'agit de l'élargissement géométrique.

En considérant un angle faible entre les deux faisceaux, l'élargissement géométrique s'exprime par [137] :

$$\Delta\nu_g \simeq \frac{\theta}{\lambda} 2\sqrt{\frac{2 \ln 2 N_A k_B T}{M}} = \theta \Delta\nu_D \quad (3.20)$$

où λ est la longueur d'onde considérée, et θ est l'angle entre les faisceaux lumineux. En fait, cet élargissement est proportionnel à la largeur Doppler, et à l'angle entre les faisceaux. Pour un angle de 0,01 rad (0,6 °), cet élargissement est de l'ordre de 700 kHz. Cette largeur

est plus de dix fois plus grande que la largeur attendue en son absence. Pour éviter cet élargissement nous utilisons une cavité optique, ce qui garantit une parfaite superposition des faisceaux.

L'élargissement de saturation est une conséquence directe du phénomène d'absorption saturée. Considérons un gaz de N molécules formant un système à deux niveaux, et soumis à une excitation laser (ici, tous les états de HCOOH ont une dégénérescence nucléaire égale à 4 qui n'est pas prise en compte). Le nombre de molécules portées dans l'état excité s'écrit alors :

$$B_{12}u\varphi(\nu) \quad (3.21)$$

où

$$B_{12} = \frac{A_{21}\lambda^3}{8\pi h} \simeq 3,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

est le taux d'absorption, $A_{21} = 7,465 \text{ s}^{-1}$ étant le taux d'émission spontanée, c'est à dire le coefficient d'Einstein et $u\varphi(\nu)$ est la densité spectrale d'énergie du laser. Ces molécules peuvent alors suivre trois modes de désexcitation : l'émission induite, l'émission spontanée, et les collisions :

- Le taux d'émission induite $B_{21}u\varphi(\nu)$ (avec $B_{21} = B_{12}$) varie linéairement avec la puissance laser.
- Le taux d'émission spontanée A_{21} est indépendant de la puissance laser.
- Le taux de collisions C est également indépendant de la puissance laser et ne dépend que de la pression, et de la température. Il correspond en fait à l'élargissement collisionnel, et est de l'ordre de $2\pi 12,8 \cdot 10^3 \approx 8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ pour une pression de 1 mTorr ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$).

Le nombre de désexcitations par émission spontanée, et par collisions, s'écrit alors :

$$p_s = \frac{A_{21} + C}{A_{21} + C + B_{21}u\varphi(\nu)} B_{12}u\varphi(\nu) \quad (3.22)$$

De la même manière, le nombre de désexcitations par émission induite s'écrit :

$$p_i = \frac{B_{12}u\varphi(\nu)}{A_{21} + C + B_{21}u\varphi(\nu)} B_{12}u\varphi(\nu) \quad (3.23)$$

À faible puissance ($A_{21} + C \gg B_{21}u\varphi(\nu)$), les collisions et l'émission spontanée sont prépondérantes, et le nombre de désexcitations par collisions et par émission spontanée est proportionnel à $B_{12}u\varphi(\nu)$. En revanche, lorsque la puissance devient grande ($A_{21} + C \ll B_{21}u\varphi(\nu)$), le nombre de désexcitations par émission spontanée et par collisions ne dépend plus de la puissance, il tend vers la valeur $A_{21} + C$ lorsque la puissance lumineuse tend vers l'infini. C'est cette saturation qui explique le phénomène d'absorption saturée. Lorsqu'on augmente la puissance lumineuse, on augmente le degré de saturation de chacune des classes de vitesse des molécules. En cavité, la classe de vitesse longitudinale nulle interagit avec deux fois plus de lumière que les autres classes, elle aura donc un degré de saturation plus élevé. Néanmoins, la saturation des autres classes de vitesse existe, et provoque

un élargissement de la raie moléculaire. En onde stationnaire, cet élargissement peut être estimé par [137] :

$$\Delta\nu_s = 2\Gamma\sqrt{1 + \frac{P}{P_s}} \quad (3.24)$$

où 2Γ est la largeur homogène de la raie (c'est-à-dire la largeur due aux collisions et au temps de transit), P est la puissance lumineuse, et P_s la puissance de saturation. L'ajustement de la puissance lumineuse intra-cavité permet donc de limiter cet effet. L'optimum de saturation (correspondant à la puissance pour laquelle on obtient le meilleur contraste, sans élargir de façon significative la raie) de la transition est atteint lorsque :

$$A_{21} + C \sim B_{12}u\varphi(\nu). \quad (3.25)$$

Cela correspond à un flux spectral

$$cu\varphi(\nu) \sim c\frac{A_{21} + C}{B_{12}} \sim 7\mu W cm^{-2} kHz^{-1}. \quad (3.26)$$

Sachant que pour un faisceau gaussien, la puissance P , la densité d'énergie u au centre du faisceau et le waist sont liés par

$$P = \frac{\pi w^2}{2} cu \quad (3.27)$$

où c est la vitesse de la lumière, et sachant que

$$\varphi(\nu) \sim \frac{1}{\Delta\nu} \quad (3.28)$$

où $\Delta\nu \sim 10^4$ Hz est la largeur spectrale du laser, on peut estimer la puissance de saturation à

$$P_s \simeq 16 \mu W. \quad (3.29)$$

Cette étude montre que l'absorption saturée en cavité de l'acide formique nous permet d'atteindre des largeurs de raies de l'ordre de 40 kHz (pour une pression de l'ordre du mTorr (10^{-3} mbar), et un faisceau de 3 mm de rayon). Cette valeur est suffisante pour asservir la fréquence du laser à CO₂ au kHz près. Elle nous a également donné l'ordre de grandeur de la puissance optique nécessaire pour saturer la transition.

3.3 Référence de fréquence : stabilisation du laser à CO₂

Comme nous venons de le voir, le laser à CO₂ doit être stabilisé sur une raie d'absorption saturée de l'acide formique sondée en cavité Fabry-Perot. Nous allons décrire dans ce paragraphe la cavité utilisée, ainsi que les systèmes d'asservissement.

3.3.1 Cavité Fabry-Pérot

La cavité est une cavité linéaire de longueur $d=1,2$ m. Elle est constituée de deux miroirs plans-concaves de rayon de courbure $R=50$ m et de 38 mm de diamètre. Le waist et la longueur de Rayleigh de la cavité sont donnés par les formules [138] :

$$w = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{d(2R - d)} \approx 3,8 \text{ mm} \quad (3.30)$$

et

$$z = \frac{\pi w^2}{\lambda} \approx 5 \text{ m}. \quad (3.31)$$

Le schéma du montage est représenté fig. 3.20. Les miroirs de la cavité sont montés sur des céramiques piézo-électriques elles-mêmes collées sur des cardans en inox. L'alignement de la cavité est réalisé en contraignant les cardans avec des vis de réglage à pas fin. L'ajustement de la longueur de la cavité, ainsi que sa modulation sont effectués par l'intermédiaire des céramiques piézo-électriques. Les cardans sont collés de part et d'autre d'un tube en Pyrex, rendant l'ensemble peu sensible aux variations de température. Le tout est suspendu dans l'enceinte à vide par l'intermédiaire de quatre plaquettes de cuivre d'environ 0,5 mm d'épaisseur pour chacun des deux cardans. La cavité optique est entourée d'un blindage magnétique en mu-métal. L'ensemble de l'enceinte à vide repose sur des cales de caoutchouc de 1 cm d'épaisseur posées sur la table optique. L'ensemble de ce dispositif confère à la cavité optique une grande stabilité intrinsèque, qui nous permet d'utiliser des asservissements de bande passante suffisamment faible ($\sim 100 \text{ Hz}$) pour réagir uniquement sur les céramiques du laser à CO₂ et de la cavité. (Notons tout de même qu'il est possible d'utiliser des corrections plus rapides de la fréquence du laser en réagissant sur un modulateur électro-optique [139]. Toutefois, nous verrons que les performances que nous recherchons, c'est-à-dire une largeur de raie de quelques kHz, et une stabilisation en fréquence à mieux que le kHz, ne nécessitent pas un tel dispositif.)

L'acide formique est conservé sous forme liquide dans une fiole de verre. Une microvanne Swagelok nous permet d'ajuster la pression de gaz injecté dans l'enceinte au dixième de mTorr près. La pression est mesurée par une jauge MKS Baratron 390 HA. Suivant les raies étudiées, nous travaillons à des pressions de l'ordre de 0,1 mTorr à 2 mTorr ($0,1 \cdot 10^{-3}$   $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar), et des puissances intra-cavité d'environ 400 μW à 2 mW.

3.3.2 Asservissement

Principe

Le schéma d'asservissement est décrit sur la figure 3.21. Le laser à CO₂ est injecté dans la cavité via un modulateur acousto-optique permettant de décaler la fréquence du laser de 128 MHz dans le cas de la raie 9R(42) de manière à amener le laser en co cidence avec une raie intense de l'acide formique. En ce qui concerne les autres raies que nous utiliserons dans la suite (9R(36), 9R(38), 9R(40)), des raies intenses de l'acide formique sont déjà en

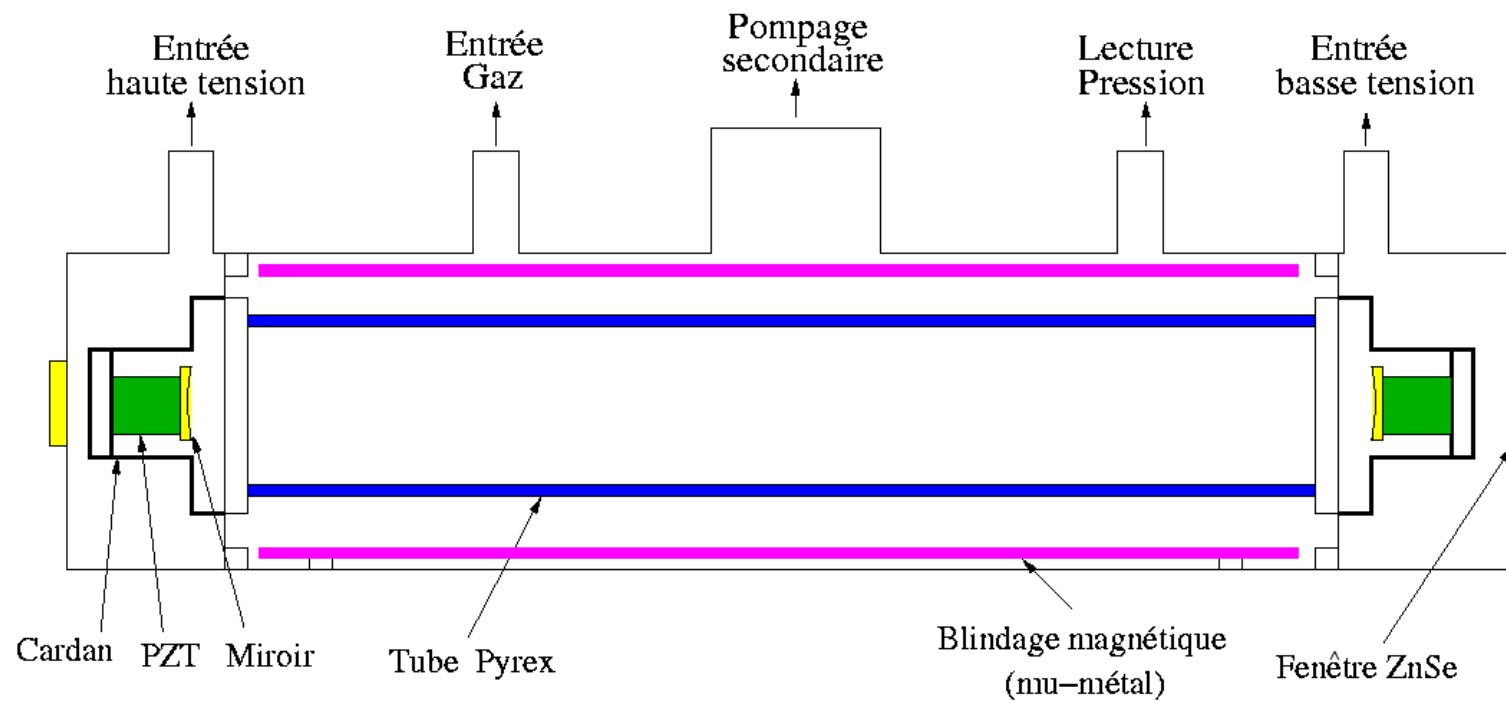


FIG. 3.20 – Schéma de la cavité optique montée dans son enceinte à vide. Les fenêtres en ZnSe de l'enceinte à vide sont collées sur des brides avec de l'Araldite, celle-ci garantit l'étanchéité de l'enceinte à des pressions jusqu'à 10^{-8} mbar. Le blindage magnétique et le tube en Pyrex sont percés de quelques trous pour favoriser le pompage.

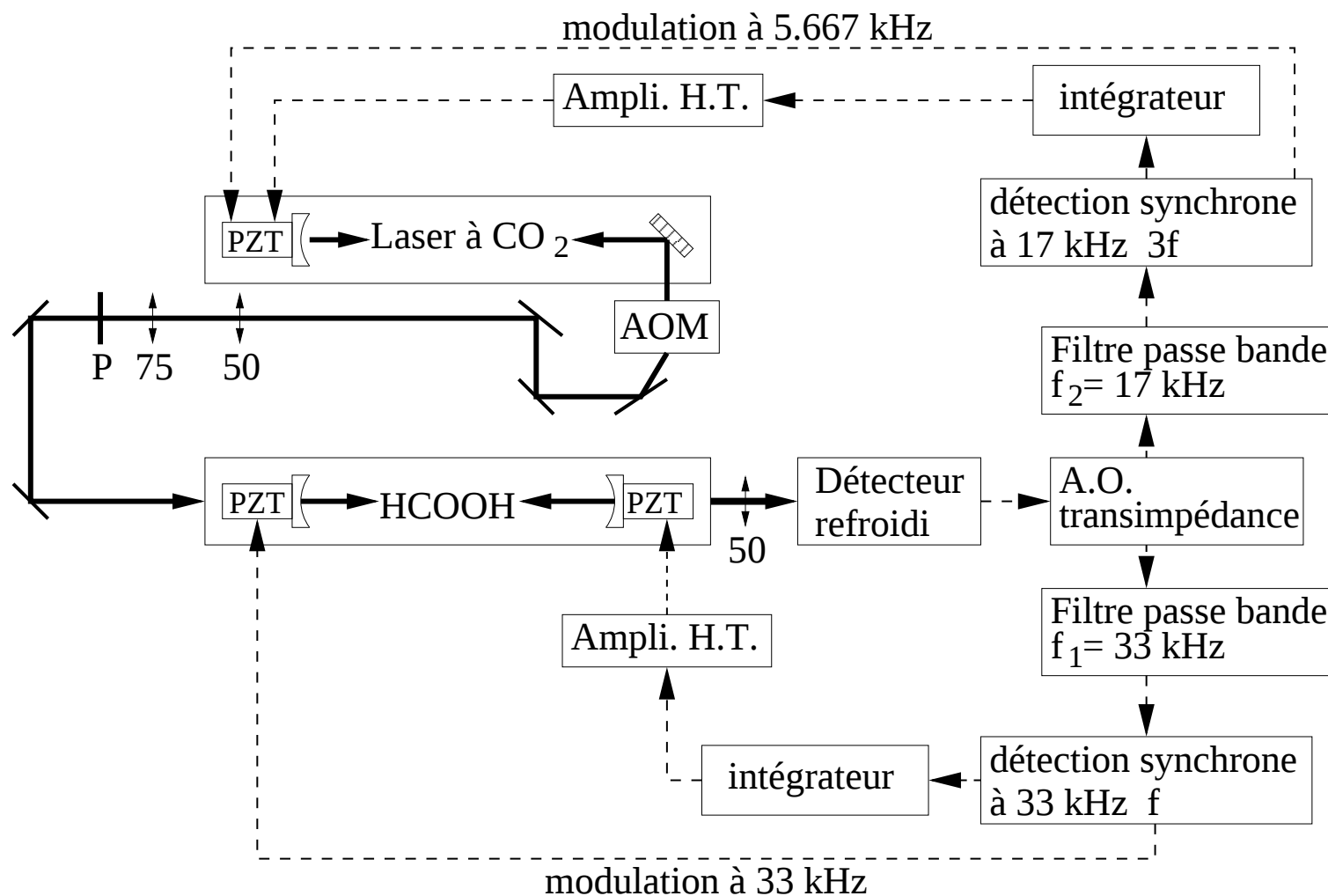


FIG. 3.21 – Asservissement en fréquence du laser à CO₂. P est un polariseur à grille. Les focales des lentilles sont indiquées en mm. Les circuits intégrateurs sont décrits figure 3.23.

coïncidence avec le laser, nous n'avons donc pas à utiliser d'AOM. L'adaptation de mode est réalisée par un télescope formé par une lentille de focale 50 mm, et une lentille de focale 75 mm. La cavité est asservie à résonance sur le laser à CO₂, lui même asservi sur le signal d'absorption saturée dans l'acide formique.

Détection du signal

Le principe de la détection est représenté sur la figure 3.21. Le signal de transmission de la cavité est détecté avec un détecteur HgCdTe, refroidi à 77 K. Sa détectivité est de l'ordre de $10^{10} \text{ cm} \sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$. Le signal est amplifié par un amplificateur opérationnel OP 27 en configuration transimpédance avec une résistance de contre réaction de 100 k Ω . Le rendement de l'ensemble est de l'ordre de 0,1 V/ μW . La partie continue du signal est visualisée à l'oscilloscope, et permet de mesurer la puissance lumineuse : environ 13 μW sur le détecteur, correspondant à 400 μW intra-cavité puisque la finesse de la cavité est d'environ 100, dans les conditions habituelles. La longueur de la cavité est modulée à la fréquence $f_1 = 33 \text{ kHz}$ pour une profondeur de modulation de quelques kHz, par l'intermédiaire de la petite céramique piézo-électrique. La résonance de la cavité est détectée en première harmonique (à 33 kHz), par une détection synchrone SRS 810 après un filtre passe bande UAF 42 centré à 33 kHz et de 5 kHz de large. Le signal obtenu est utilisé comme signal d'erreur pour asservir la cavité à résonance sur le laser.

La fréquence du laser est modulée à $f_2 = 5,667 \text{ kHz}$ par l'intermédiaire de sa céramique piézo-électrique, l'amplitude de modulation est de l'ordre de 100 kHz. Le signal d'absorption saturée est détecté en troisième harmonique (à 17 kHz), par une deuxième détection synchrone SRS 810. Un filtre UAF 42 centré à 17 kHz et de 3 kHz de large est placé avant la détection synchrone. La figure 3.22 montre le signal d'absorption saturée d'une raie de l'acide formique. Le signal d'erreur obtenu est utilisé pour asservir le laser à résonance sur la raie d'absorption saturée de l'acide formique.

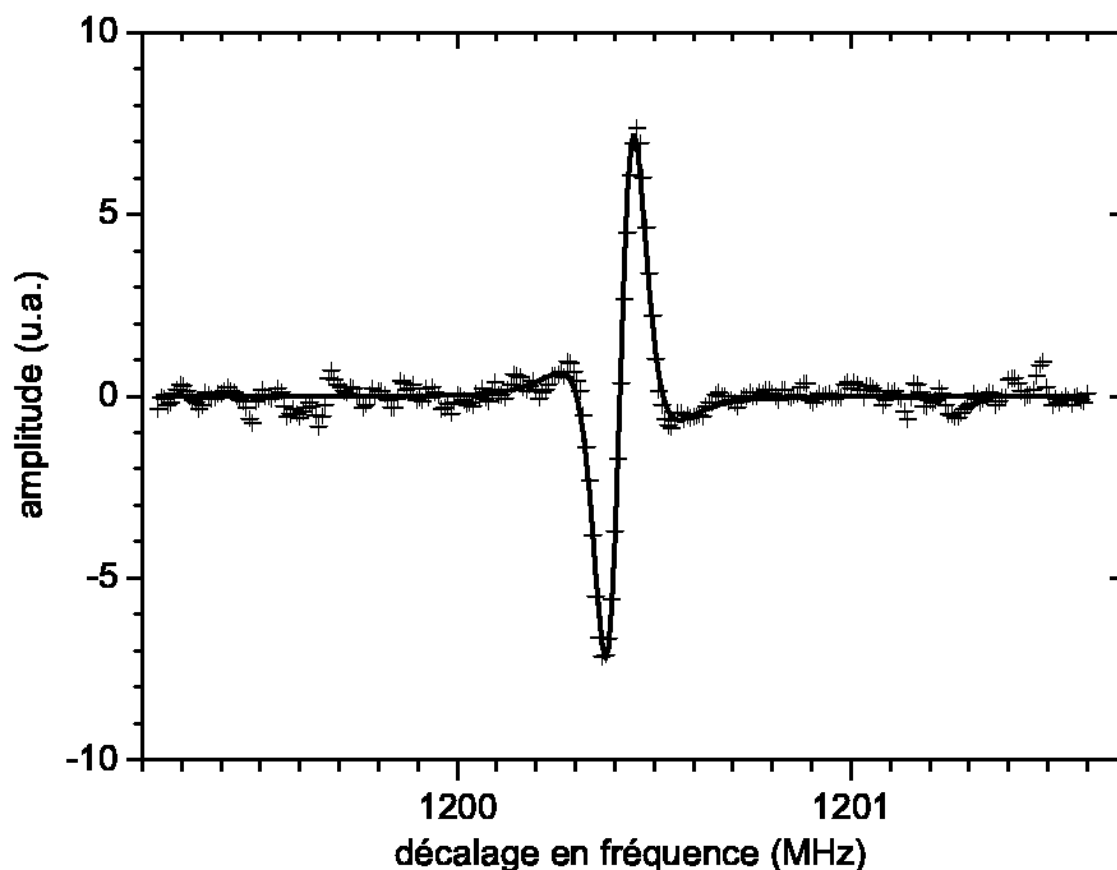


FIG. 3.22 – Profil d'une raie d'absorption saturée en cavité dans l'acide formique détectée en troisième harmonique. La raie est détectée dans les conditions décrites en section 3.7 : la puissance intra-cavité est de $400 \mu\text{W}$, la pression est de l'ordre de $0,5 \text{ mTorr}$ ($0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$). Le rapport signal à bruit est de l'ordre de 10 dans une bande passante de 300 ms. Le trait plein est l'ajustement par la dérivée troisième d'une lorentzienne de largeur 160 kHz.

Boucles d'asservissement

Les deux boucles d'asservissement sont fermées par l'intégrateur schématisé en figure 3.23. Cet intégrateur comporte deux étages très classiques qui réalisent un intégrateur de pente -30 dB/dec .

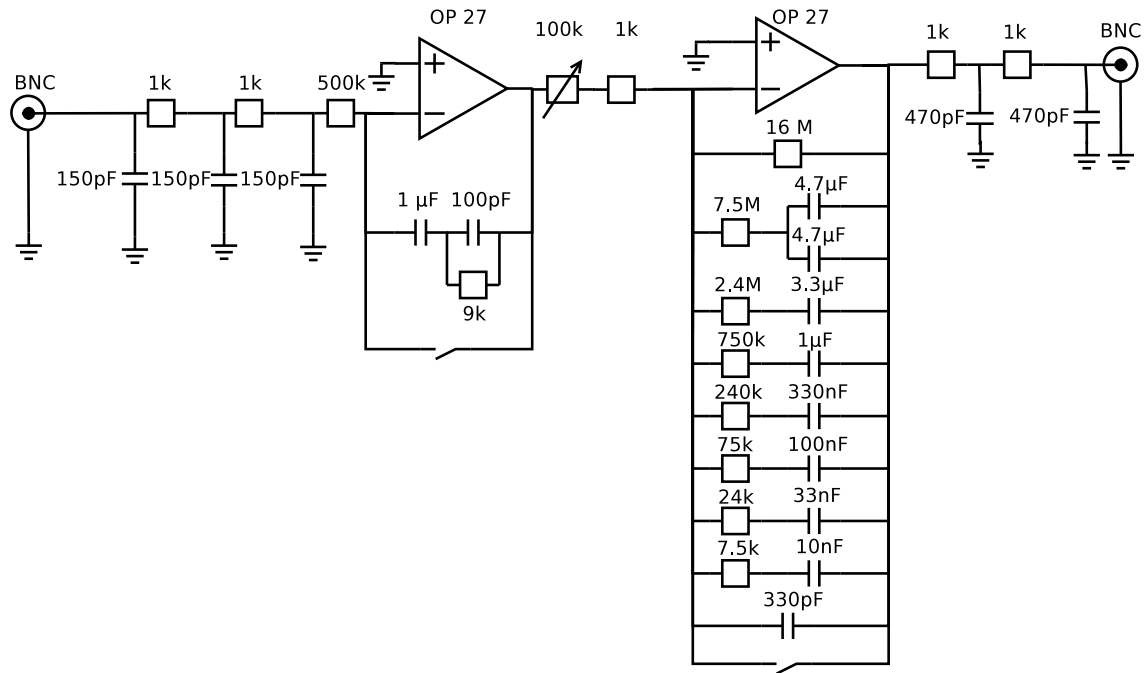


FIG. 3.23 – Circuit intégrateur utilisé pour l’asservissement de la cavité Fabry-Perot et pour l’asservissement des lasers à CO_2 . Les cellules d’entrée 150 pF-1 k Ω filtrent les éventuels signaux haute fréquence issus de la détection synchrone (coupure à 1 MHz). Les cellules 1 k Ω -470 pF filtrent les hautes fréquences en sortie (coupure à 300 kHz). Le coeur du circuit, composé de deux étages, est décrit dans le texte.

Les amplificateurs haute tension (0-3000V) (non représentés) utilisés pour réagir sur les céramiques piézo-électriques ont une bande passante de l’ordre de 20 Hz. Ils se comportent comme des filtres passe-bas (courbe (a) de la figure 3.24). Le premier étage de l’intégrateur a pour fonction de compenser cet effet : il présente un gain intégrateur jusqu’à 17.7 Hz puis un gain plat au dessus (courbe (b) de la figure 3.24). La fonction de transfert résultante est une droite de pente -20 dB/décade.

Le deuxième étage est un filtre intégrateur à -10 dB par décade avec un gain saturé à 16000 à très basse fréquence. Sa fonction de transfert est représentée par la courbe (c) de la figure 3.24. La fonction de transfert résultante du système de contre réaction (ampli haute tension, premier étage intégral, et filtre à -10 dB/décade) est une droite de pente -30 dB/décade qui permet d’avoir une boucle stable avec un gain en basse fréquence supérieur à celui obtenu avec un intégrateur classique. Comme cela a été dit précédemment, les cavités et les lasers à CO_2 sont des systèmes intrinsèquement stables qui ne nécessitent qu’une correction lente. La fréquence d’oscillation de l’asservissement est de 400 Hz. Il est donc apte à corriger les fluctuations de fréquence inférieures à 100 Hz.

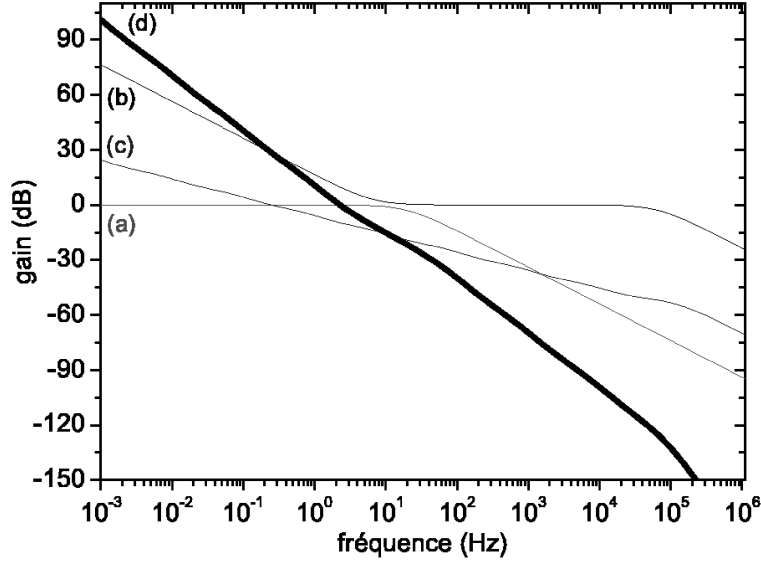


FIG. 3.24 – Gain de l'intégrateur. (a) représente la courbe de gain des amplificateurs haute-tension. (b) est le gain du premier étage de l'intégrateur de la figure 3.23. Ce dernier compense la courbe de gain de l'amplificateur, de sorte que l'ensemble des deux donne une fonction de transfert globale de pente -20 dB par décade jusqu'à une fréquence supérieure à 100 kHz. Cette partie se comporte comme un intégrateur pur. (c) est le gain du deuxième étage de l'intégrateur. Sa pente est de -10 dB par décade entre 1 MHz et 10 kHz. (d) La pente globale de l'intégrateur entre 1 MHz et 100 kHz est de -30 dB par décade.

3.3.3 Mesure absolue de la fréquence du laser à CO₂ stabilisé

Dans le cadre de la spectroscopie de l'ion H₂⁺, une référence de fréquence connue au kHz près est nécessaire. Jusqu'ici, la position des raies de l'acide formique était connue avec une incertitude de l'ordre du MHz [110]. Il nous a donc fallu mesurer la fréquence de notre référence. Pour cela, nous avons déménagé le laser et la cavité précédemment décrits au Laboratoire de Physique des Lasers de l'université de Paris 13, à Villetaneuse. Nous avons ainsi pu utiliser le banc de mesure de fréquences optiques absolues par laser titane-saphir femtoseconde [140] mis au point dans l'équipe d'Anne Amy-Klein.

Principe de la mesure

La fréquence de la $q^{ième}$ raie d'un peigne de fréquence est :

$$f_q = f_0 + qf_r \quad (3.32)$$

où f_0 est la fréquence centrale du peigne, et f_r est le taux de répétition du laser femtoseconde. Ce peigne de fréquence est sommé au laser à CO₂ dans un cristal non linéaire d'AgGaS₂ pour produire un peigne décalé dont la fréquence de la $p^{ième}$ raie s'écrit :

$$f_p = f_0 + pf_r + f_{CO_2} \quad (3.33)$$

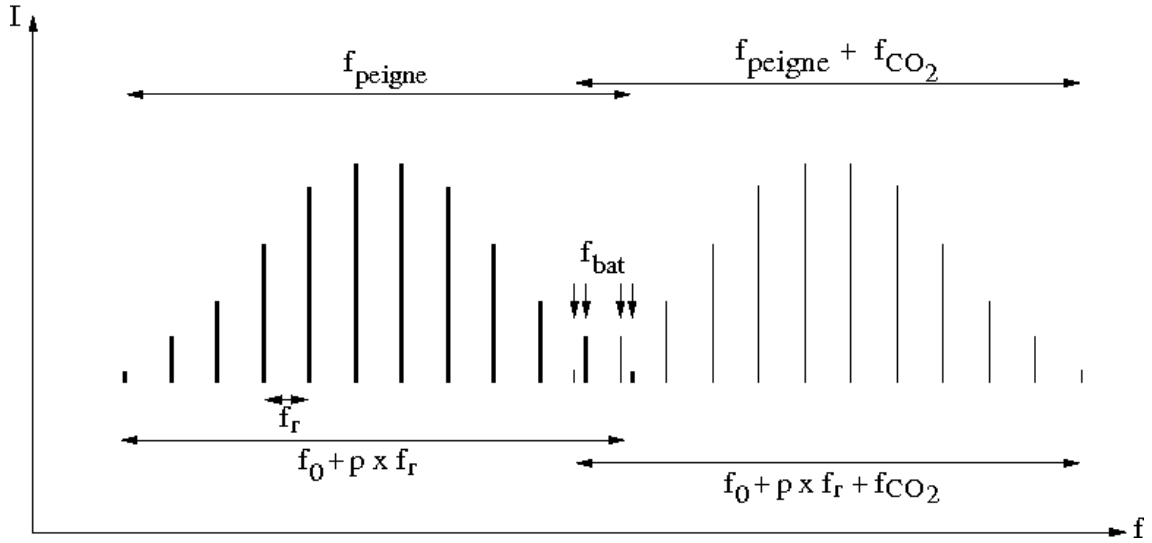


FIG. 3.25 – Principe de la mesure : la fréquence du laser à CO_2 est donnée par la formule suivante : $f_{CO_2} = (p - q) \times f_r \pm f_{bat}$, où p et q sont des nombres entiers, f_r est la fréquence de répétition du peigne ($\sim 1 \text{ GHz}$), et f_{bat} est la fréquence de battement.

Le battement en fréquence entre la q^{ieme} raie du peigne initial, et la p^{ieme} raie du peigne décalé s'écrit :

$$f_{bat} = (p - q)f_r + f_{CO_2}. \quad (3.34)$$

Elle est indépendante de f_0 . Pour nos mesures, il n'y a donc pas besoin de déterminer f_0 par un système d'autoréférencement du peigne [141]. La connaissance approximative de la fréquence du laser à CO_2 permet de déterminer $p - q$. La mesure de la fréquence de battement permet alors la détermination de la fréquence du laser à CO_2 (cf.figure 3.25). Notons que cette mesure est possible car la largeur du peigne de fréquence du laser Titane-Saphir est supérieure à la fréquence du laser à CO_2 (32 THz). Sans cette condition, le peigne initial et le peigne décalé ne se recouvriraient pas spectralement et il ne serait alors pas techniquement possible d'en mesurer la fréquence de battement.

En pratique, nous utilisons le dispositif schématisé en figure 3.26. Le peigne de fréquence est divisé en deux bras. Dans le premier bras, il est sommé au laser à CO_2 stabilisé sur une raie de l'acide formique dans un cristal d' $AgGaS_2$. Les deux bras sont alors recombinaés sur une séparatrice pour effectuer le battement entre le peigne initial et le peigne décalé. La ligne à retard présente dans le deuxième bras permet de compenser le délai dû à la dispersion introduit par le cristal non linéaire entre le peigne initial et le peigne décalé en fréquence.

On peut noter que la largeur du peigne est très proche de la fréquence du laser à CO_2 . Les raies produisant un battement sont donc de faibles intensités et peu nombreuses. L'intervalle de fréquences dans lequel a lieu le battement est alors sélectionné par un réseau de diffraction. Cela permet d'éliminer les dents des peignes qui ne contribuent pas au signal de battement, et d'éviter la saturation du détecteur. Le battement est détecté sur

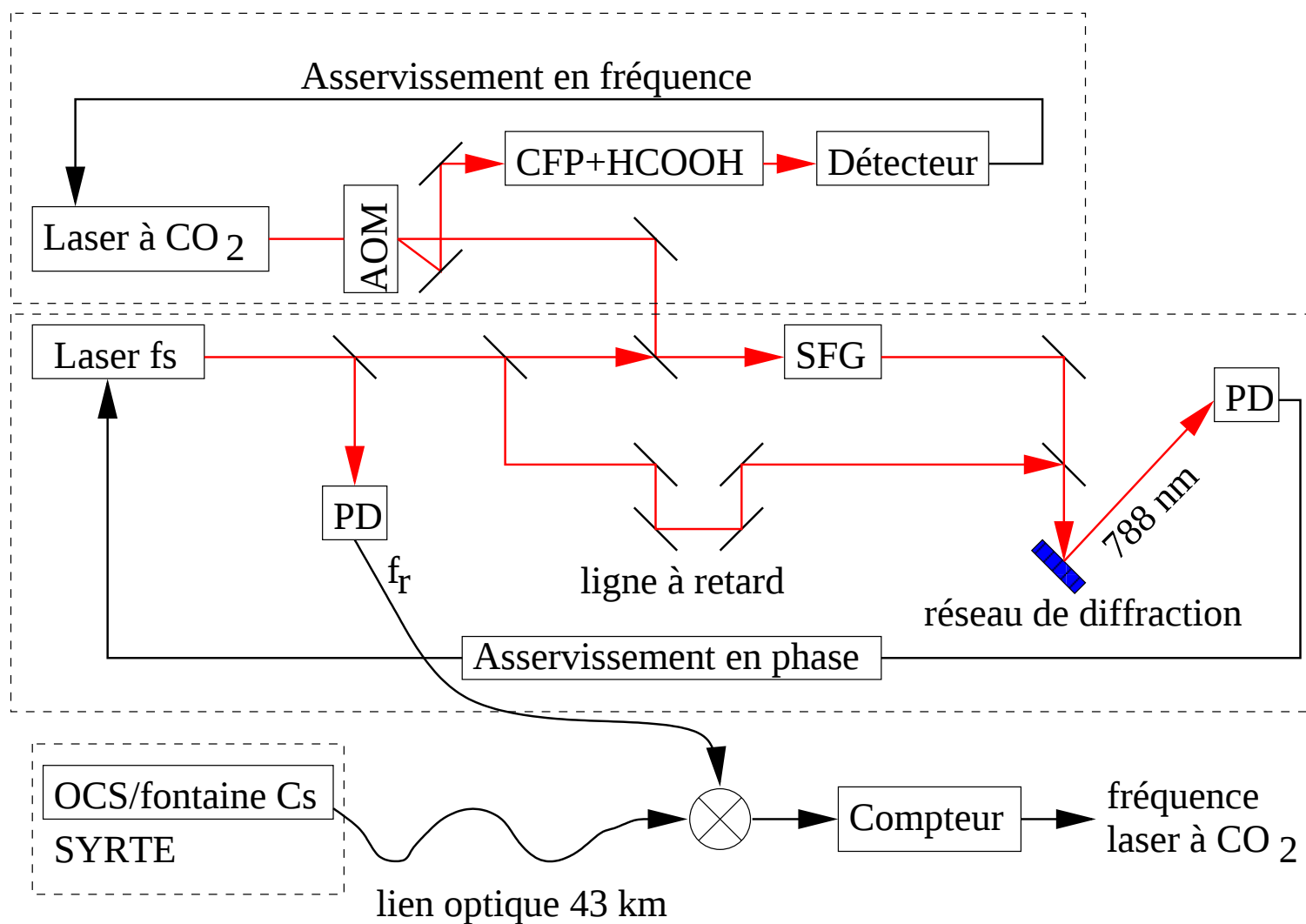


FIG. 3.26 – Dispositif de mesure de fréquences optiques absolues du LPL. L'encadré supérieur de la figure correspond à la référence de fréquence de la figure 3.21.

une photodiode rapide. On obtient un rapport signal à bruit d'environ 20 dB dans une bande d'analyse de 100 kHz. Pour améliorer le rapport signal à bruit du battement, et ainsi permettre la mesure de fréquence, un oscillateur de poursuite ("tracking oscillator") est asservi en phase sur le battement avec une bande passante de 1 MHz. Le signal issu de l'oscillateur de poursuite est utilisé pour asservir la fréquence du battement à des valeurs voisines de 200 MHz par l'intermédiaire d'un asservissement en phase agissant sur le taux de répétition du peigne de fréquence.

Le taux de répétition du peigne est directement détecté sur une photodiode rapide et est mesuré par comparaison à un signal de référence $f_{ref}=1$ GHz provenant de l'étalon primaire du LNE-SYRTE via une fibre optique de 43 km. Cette dernière mesure consiste en la détermination de la fréquence de battement f_{bat_2} entre la fréquence de répétition, et la fréquence de référence. Nous pouvons alors déterminer la fréquence du laser à CO₂ stabilisé :

$$f_{CO_2} = (p - q)f_r \mp f_{bat} \quad (3.35)$$

avec

$$f_r = f_{ref} \mp f_{bat_2}. \quad (3.36)$$

Il subsiste ici deux inconnues : les signes des deux fréquences de battement. Ces deux indéterminations sont levées en répétant la mesure pour deux taux de répétition différents. La fréquence du laser à CO₂ est indépendante du taux de répétition, elle restera donc inchangée lors des deux mesures, contrairement aux autres valeurs possibles.

Mesures

Ce dispositif nous a permis de mesurer les fréquences de différentes transitions de l'acide formique en coïncidence avec les raies 9R(36), 9R(38), 9R(40), ainsi qu'une raie à environ 127 MHz de la raie 9R(42) du laser à CO₂, cette dernière étant accessible avec un modulateur acousto-optique. La répétabilité des mesures d'un jour sur l'autre est d'environ 200 Hz. Les différentes mesures ont été effectuées pour des pressions allant de 0,1 à 4 mTorr ($0,1 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ mbar), et des puissances lumineuses intra-cavité allant de 400 μW à 2 mW. Différentes amplitudes de modulation du laser (entre 50 kHz, et 200 kHz environ) ont également été testées, enfin de faibles offsets ont été introduits dans les boucles d'asservissement. La figure 3.27 donne la variation de fréquence du laser à CO₂ asservi sur la raie de l'acide formique, en fonction de la pression d'acide formique dans la cavité. La fréquence du laser semble avoir une légère dépendance avec la pression, la variation de fréquence est de l'ordre de 2 kHz pour une augmentation de pression d'environ 4 mTorr. Toutefois, il est difficile d'interpréter une telle courbe et d'en tirer un coefficient de déplacement en pression. En effet, lorsqu'on change la pression, on change également le rapport signal à bruit, et donc les conditions de l'asservissement. Ici, l'important est de noter le comportement à basse pression, entre 0,1 et 1 mTorr. Dans cette région, la variation en fréquence du laser est très peu sensible à la pression (déplacement inférieur à 100 Hz). Dans toutes les expériences utilisant cette référence, la pression d'acide formique est maintenue autour de 0,3 à 0,5 mTorr ($0,4 \cdot 10^{-3}$ à $0,6 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Lorsque la référence de fréquence est en fonctionnement, nous observons des dérives de la pression de l'ordre de 0,2 à 0,5 mTorr par heure. Cette dérive dépend de la pression initiale. Nous observons également une diminution du rapport signal à bruit accompagnant ces variations de pression. Nous avons procédé à des mesures de répétabilité tenant compte de ces paramètres, cela nous conduit à donner une incertitude conservatrice de 1 kHz sur nos mesures [88], c'est à dire une incertitude plus grande que la somme quadratique de la répétabilité et de l'effet de la pression du gaz. Le tableau 3.2 résume l'ensemble des mesures effectuées avec ce dispositif.

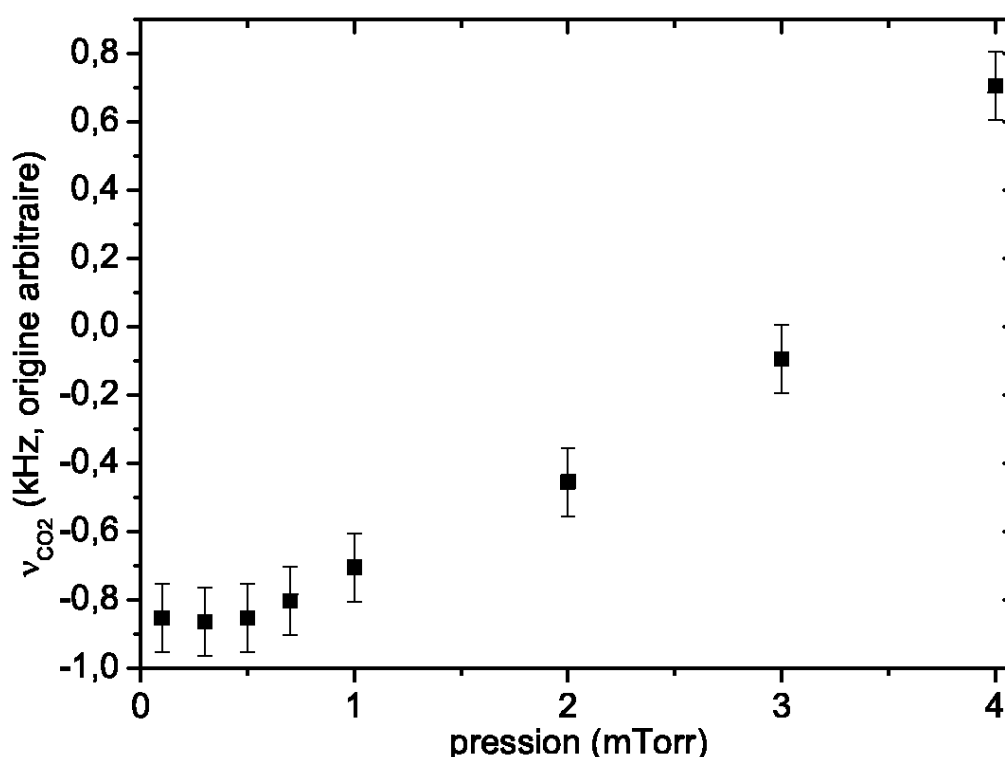


FIG. 3.27 – Fréquence du laser à CO₂ oscillant sur la raie 9R(42) et asservi sur la raie de l'acide formique, en fonction de la pression d'acide formique dans la cavité optique. Cette série de points montre un déplacement en pression inférieur à 100 Hz par mTorr en dessous de 1 mTorr.

CO ₂	f (kHz)	Δf (kHz)	n°
9R(36)	32615874282,1	1	1
9R(38)	32647442530,0	1	5
	32647451806,2	1	6
9R(40)	32678207409,5	1	13
	32678247320,7	1	14
9R(42)	32708263980,5	1	21

TAB. 3.2 – Fréquences du laser à CO₂ stabilisé sur différentes raies d'absorption saturée de l'acide formique. Dans le cas de la raie 9R(42), la fréquence donnée ne correspond pas à la fréquence de la raie de l'acide formique. Cette dernière est 128 MHz au dessus de la fréquence du laser, qui est décalée par un modulateur acousto-optique. Le numéro indiqué dans la dernière colonne fait le lien avec les tableaux 3.3 et 3.4.

Le laser à CO₂ ainsi stabilisé constitue une référence de fréquence connue au kHz près. Cette incertitude est suffisante pour envisager son utilisation dans le cadre de la spectroscopie de l'ion H₂⁺. La stabilité, ainsi que la largeur spectrale de cette référence, sont discutées dans la section 3.5 de ce chapitre.

3.4 Asservissement en phase du QCL sur le laser à CO₂

Comme nous l'avons vu en début de chapitre, le spectre d'émission du laser à cascade quantique doit être asservi sur une référence étroite et stable pour devenir utilisable pour la spectroscopie à haute résolution.

3.4.1 Principe

L'asservissement fonctionne suivant le principe schématisé en figure 3.28. Il s'agit d'un asservissement en phase de la fréquence du QCL sur la fréquence du laser à CO₂. Cette technique présente plusieurs intérêts :

- une large bande passante, nécessaire pour l'asservissement d'une source laser à cascade quantique,
- il s'agit d'un asservissement de la phase du battement par rapport à un signal sinusoïdal de référence délivré par un synthétiseur de fréquence : il est donc possible d'accorder quasi continuellement la fréquence du laser à cascade quantique,
- un tel dispositif ne fait pas intervenir de modulation de la fréquence des lasers, contrairement aux autres types d'asservissements. Nous pouvons donc travailler avec des lasers non modulés.

3.4.2 Détection du signal

Le principe de détection du signal est décrit sur la figure 3.28.

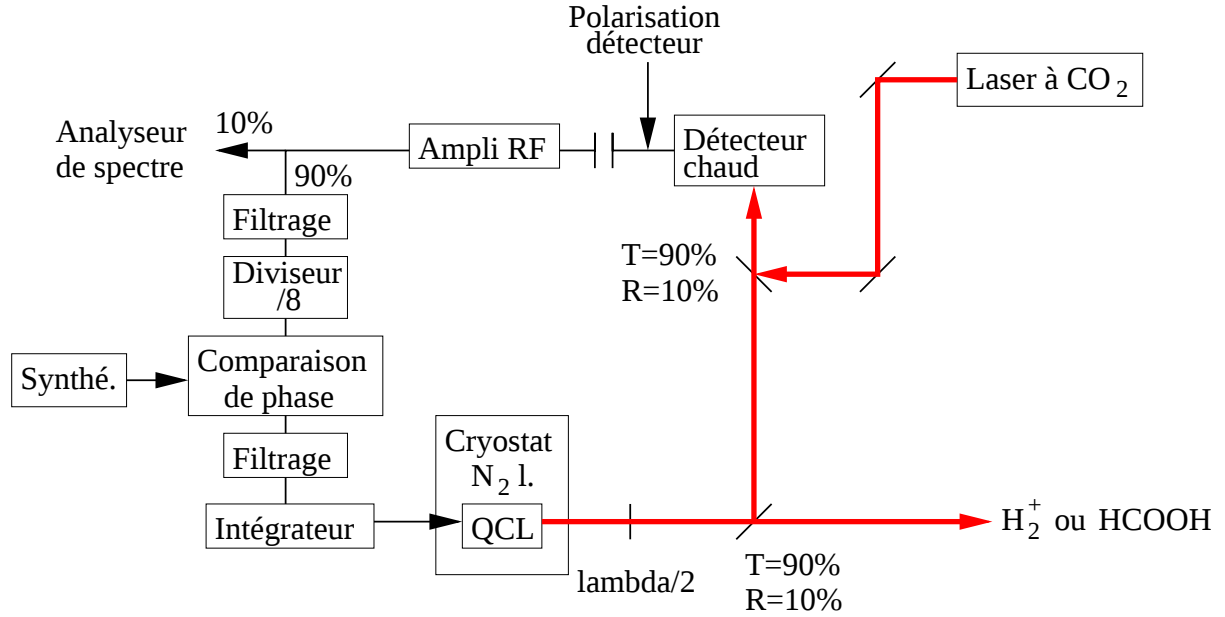


FIG. 3.28 – Le signal de battement est recueilli sur un détecteur rapide polarisé. Le signal est ensuite amplifié puis filtré avant d'être comparé à un signal de référence.

La probabilité des transitions à deux photons étant proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse, celle-ci est un paramètre critique de l'expérience. Nous devons donc consacrer aussi peu de puissance lumineuse du QCL que possible pour faire le battement avec le laser à CO₂. La puissance du laser à cascade quantique disponible pour le battement est de l'ordre de 5 mW (prélevés avec une lame T=90% / R=10% sur un faisceau de 50 mW), celle du laser à CO₂ est de l'ordre de 0.5 W. Considérons le battement entre deux ondes monochromatiques. L'intensité lumineuse s'écrit sous la forme :

$$I = (E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t))^2 \quad (3.37)$$

où E_1 et E_2 sont les amplitudes respectives des ondes de fréquences ω_1 et ω_2 (Si on note I_1 et I_2 les intensités respectives des faisceaux 1 et 2, alors, $|E_1| = \sqrt{I_1}$, et $|E_2| = \sqrt{I_2}$). Les deux ondes sont supposées en phase. A la fréquence $\omega_1 - \omega_2$, la puissance de battement est alors de la forme :

$$I_{\omega_1 - \omega_2} \propto \sqrt{I_1 I_2} \quad (3.38)$$

Pour augmenter la puissance de battement sans prélever trop de puissance du laser à cascade quantique, nous pouvons donc utiliser la puissance du laser à CO₂. Comme le détecteur peut supporter jusqu'à 60 mW, nous mélangeons les 5 mW issus du QCL et les 0.5 W de CO₂ sur une seconde lame 90/10%. La séparatrice est utilisée en transmission pour le laser à cascade quantique, et en réflexion pour le laser à CO₂. En l'état, la puissance de battement n'est pas améliorée par une adaptation de mode. Cela peut s'expliquer par la nature non gaussienne du faisceau du laser à cascade quantique (cf. sous-section 3.1.4). Le battement est détecté par un détecteur photovoltaïque HgCdZnTe (Vigo Photodetectors,

modèle PVM 10.6). Sa surface est de $0,0625 \text{ mm}^2$, sa détectivité (selon le constructeur) est de $4,8 \cdot 10^7 \text{ cm} \sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$, et sa réponse (selon le constructeur) est de $2,1 \text{ V/W}$. Sa bande passante est de l'ordre du GHz. Pour nos besoins (battement à $1,655 \text{ GHz}$ pour la transtion $L = 2, v = 0 \rightarrow L = 2, v = 1$ de H_2^+), dans les conditions de puissance que nous venons de voir, cela est insuffisant. Néanmoins, nous pouvons augmenter le rendement, et la bande passante du détecteur en le polarisant : une polarisation inverse de 5 V nous permet d'obtenir un rapport signal à bruit de l'ordre de 55 dB à $1,7 \text{ GHz}$ avec une bande d'analyse de 1 MHz , soit plus de 25 dB de mieux que sans la polarisation. Le signal est ensuite amplifié par deux amplificateurs radiofréquences Minicircuits : en premier, un ZX60-3011 d'environ 11 dB de gain à 1700 MHz (bande passante : $400\text{-}3000\text{MHz}$), puis, un ZX60-3018G de 21 dB de gain à 1700 MHz (bande passante : $0,02\text{-}3000 \text{ MHz}$). 10% du signal est envoyé sur un analyseur de spectre Rohde et Schwarz FS 300 de bande passante $9 \text{ kHz}\text{-}3 \text{ GHz}$, et de 200 Hz de résolution maximale. Les 90% restants sont filtrés, puis envoyés dans le comparateur de phase. Suivant la fréquence de battement à laquelle nous souhaitons asservir le laser à cascade quantique, nous utilisons différents filtres. Pour les asservissements entre 300 et 600 MHz , le signal n'est pas filtré, entre 700 et 1250 MHz , nous utilisons un filtre passe haut à 700 MHz . Enfin, pour le battement à 1655 MHz , nous utilisons un filtre passe haut Minicircuits VHF-1300+, suivi d'un filtre passe bas Minicircuits SLP-1650+. Notons que le filtrage n'est pas indispensable, mais dans certaines conditions (en particulier en présence d'harmoniques de la fréquence de battement), celui-ci peut améliorer la qualité de l'asservissement.

Remarquons enfin que le trajet optique, ainsi que les longueurs de câble ont été minimisés de façon à diminuer au maximum les délais dans la boucle d'asservissement. La longueur totale des parcours optique et électrique est d'environ 2 m .

3.4.3 Comparaison de phase

Le signal entrant dans le comparateur de phase est d'abord préamplifié par un amplificateur large bande (supérieure à $1,7 \text{ GHz}$), sa fréquence est ensuite divisée par 8 par un diviseur MC12093. Un comparateur phase/fréquence effectue une comparaison de phase entre le signal de battement divisé par 8 et la fréquence de référence délivrée par un synthétiseur Rhode et Schwarz SM 300. Les sorties U et D du comparateur phase/fréquence sont envoyées sur les entrées d'un amplificateur opérationnel CLC 440 en configuration amplificateur différentiel. Le signal d'erreur ainsi obtenu est un signal proportionnel à la différence de phase entre les deux signaux, et variant de -1 V à $+1 \text{ V}$ lorsque la différence de phase passe de -2π à $+2\pi$. Cela correspond à une amplitude de 2 V pour une différence de phase du champ laser de 32π en tenant compte de la division par 8 , c'est-à-dire une pente de $s = 0,022 \text{ V/rad}$. Le signal d'erreur délivré par ce circuit est filtré par un filtre passe-bas 100 MHz Minicircuits (BLP 100). Nous avons récemment remplacé le diviseur de fréquence MC12093 de bande passante $1,1 \text{ GHz}$ par un diviseur Hittite HMC365 beaucoup plus rapide (13 GHz de bande) prêté par le LNE-SYRTE. Cela a permis d'obtenir un signal d'erreur de phase robuste pour des fréquences de battement au delà de 2 GHz , fréquence limitée par la bande passante du détecteur.

L'intérêt du diviseur par 8 est d'avoir une marge de 32π pour la comparaison de phase, ce qui limite les sauts de cycle par l'asservissement. L'intérêt d'utiliser un comparateur phase/fréquence est d'avoir un asservissement avec une très grande plage de capture, de plus de 100 MHz.

La boucle d'asservissement est fermée par un intégrateur dont la fréquence de coupure vaut 600 kHz (figure 3.29). Il s'agit d'une boucle de contre réaction du second ordre [142], [143], [144].

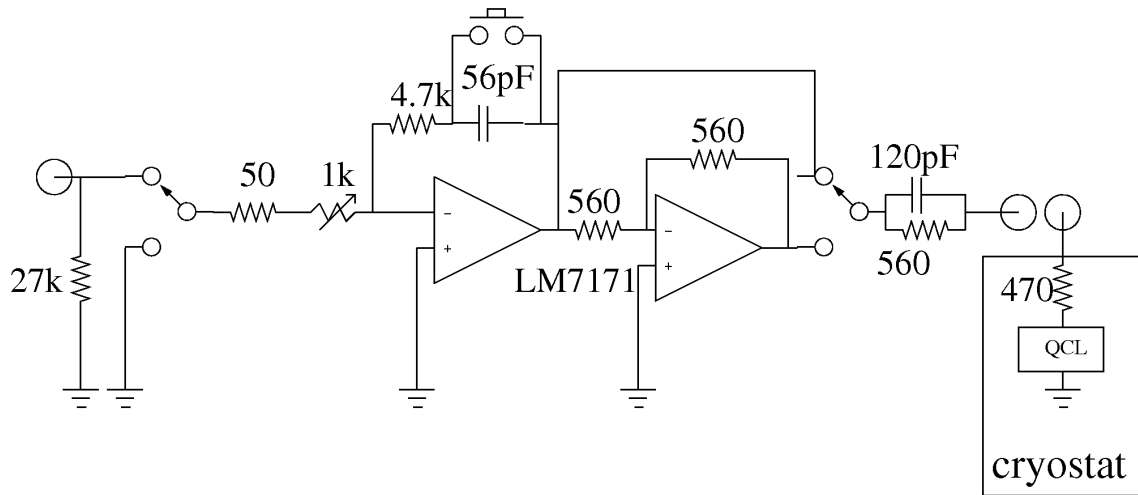


FIG. 3.29 – Schéma de l'intégrateur de la boucle d'asservissement en phase du QCL sur le laser à CO₂. Le premier étage est l'intégrateur, le deuxième est un changement de signe.

Il est constitué d'un étage proportionnel intégral de gain ajustable, d'un étage permettant de changer le signe du signal de correction (ce qui revient à choisir le signe de la fréquence de battement). Un filtre à avance de phase de 2,4 MHz de fréquence de coupure est ajusté pour maximiser la bande passante de la boucle de contre réaction. Les amplificateurs opérationnels utilisés ici sont des amplificateurs ultra-rapides LM7171. Le signal délivré est injecté dans le laser via une résistance de 1030 Ω , composée de 560 Ω faisant partie du filtre à avance de phase, et de 470 Ω étant placée dans le cryostat, au plus près du laser à cascade quantique afin de minimiser les effets capacitifs dans les câbles.

3.4.4 Performances

Les figures 3.30 et 3.31 représentent le spectre du battement obtenu après asservissement. La fréquence centrale du battement est de 958 MHz. La forme du spectre asservi de la figure 3.30 montre que la bande passante de notre boucle d'asservissement est d'environ 6 MHz. Le pic central est détaillé sur la figure 3.31. Sa largeur est inférieure à 200 Hz qui est la limite de résolution de l'analyseur de spectre. La figure 3.32 représente la densité spectrale de bruit de phase du battement (mesurée à la sortie du comparateur de phase).

On peut voir que l'intégrateur permet de diminuer le bruit de façon significative jusqu'à sa fréquence de coupure (600 kHz).

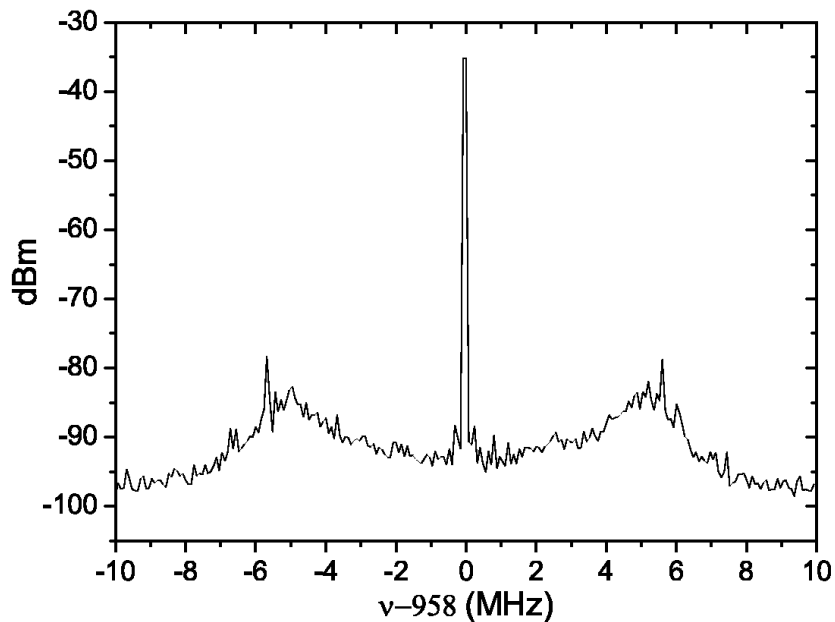


FIG. 3.30 – Battement asservi entre le laser à cascade quantique et le laser à CO_2 . RBW= 10 kHz (resolution bandwidth), VBW= 1kHz (video bandwidth).

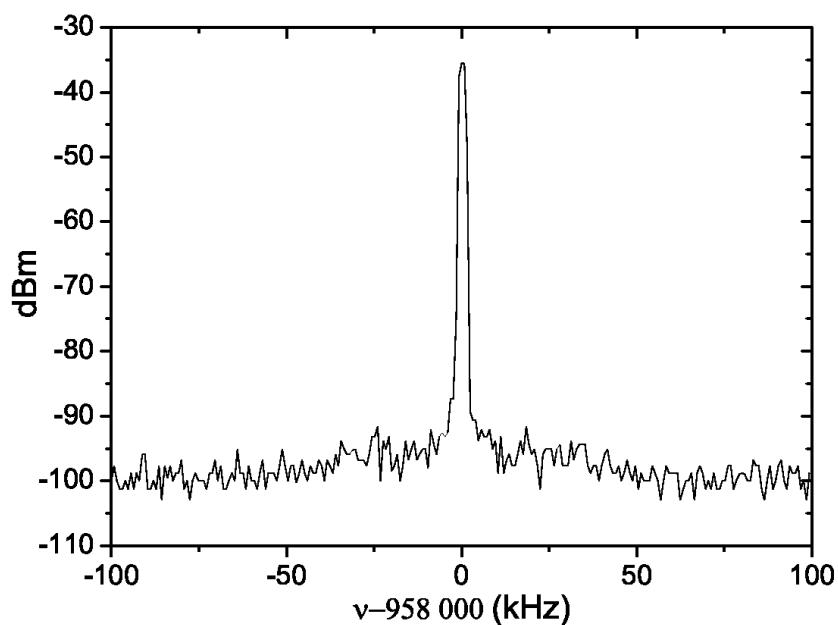


FIG. 3.31 – Battement asservi entre le laser à cascade quantique et le laser à CO_2 , détail du pic central. RBW et VBW= 1 kHz.

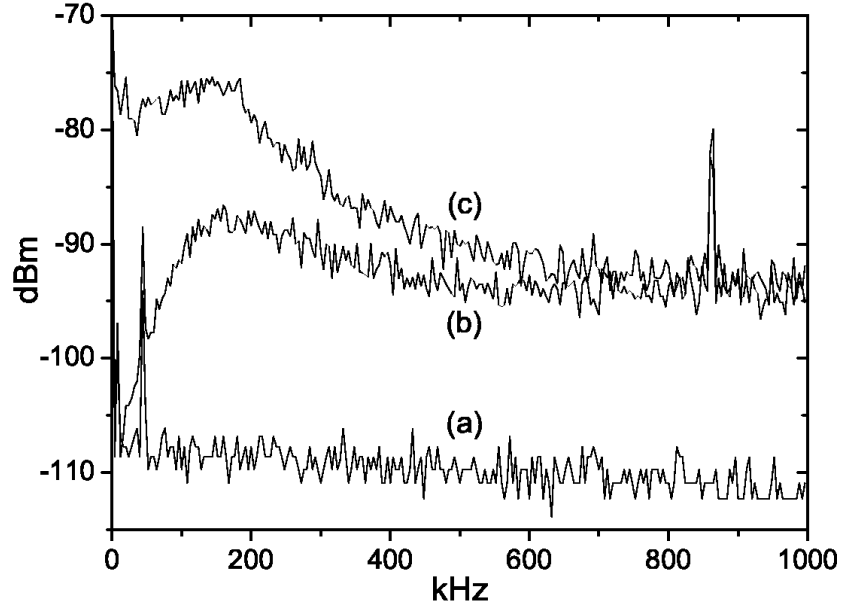


FIG. 3.32 – Densité spectrale de bruit de phase du signal d'erreur (RBW : 1 kHz, VBW : 1 kHz). La courbe (a) représente le bruit électronique. La courbe (b) représente le spectre de bruit de la boucle d'asservissement avec intégrateur. La courbe (c) représente le bruit de la boucle d'asservissement lorsque seule la réaction proportionnelle est enclenchée.

Il est possible d'estimer l'énergie concentrée dans le pic central du battement par deux méthodes différentes, l'une s'appuyant sur la figure 3.30, l'autre sur la figure 3.32.

Le spectre du battement peut être exprimé par [144] :

$$S(f) \approx e^{-\sigma_\varphi^2} \delta(f) + S_\varphi(f) \quad (3.39)$$

où σ_φ est la variance de phase, $\delta(f)$ est un δ de Dirac, et S_φ est la densité spectrale de bruit de phase. La figure 3.30 montre un niveau de bruit de phase à -53 dBm sous la porteuse dans une bande d'analyse de 10 kHz, ce qui correspond à une densité spectrale de bruit de phase

$$S_\varphi(f) = \frac{10^{-5,3}}{10^4} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ rad}^2/\text{Hz}. \quad (3.40)$$

En tenant compte de la bande passante d'asservissement de $B_p = 6 \text{ MHz}$, cela conduit à une variance de phase [144]

$$\frac{1}{2} \sigma_\varphi^2 = S_\varphi(f) * B_p = 3 \cdot 10^{-3} \text{ rad}^2. \quad (3.41)$$

On peut alors calculer la proportion d'énergie dans le pic central :

$$e^{-\sigma_\varphi^2} \simeq 99,4\% \quad (3.42)$$

Ces résultats peuvent être retrouvés à partir du spectre de bruit de phase du signal d'erreur de la figure 3.32, dont la courbe (b) montre un bruit de phase de -92 dBm dans une bande

d'analyse de 1 kHz en boucle fermée. Cela correspond à une densité spectrale de bruit de tension à l'entrée de l'analyseur de spectre de :

$$S_u = \frac{10^{-12,2} \times 50}{1000} V^2/Hz \simeq 3,2 \cdot 10^{-14} V^2/Hz, \quad (3.43)$$

car 1 dBm correspond à une puissance d'un milliwatt sur une résistance de 50 Ω . La sortie de l'amplificateur opérationnel qui délivre le signal de comparaison de phase est envoyée sur l'analyseur de spectre à travers un amplificateur buffer LH4001 monté avec une impédance de sortie de 50 Ω pour adapter les impédances. En conséquence, l'analyseur de spectre voit la moitié de la tension donc mesure le quart de sa densité spectrale. La densité spectrale de bruit de phase est obtenue en utilisant la réponse en tension du comparateur de phase $s = 0,022 V/rad$:

$$S_\varphi(f) = 4 \frac{S_u}{s^2} \simeq 2,6 \cdot 10^{-10} rad^2/Hz, \quad (3.44)$$

qui correspond à une variance de phase :

$$\frac{1}{2} \sigma_\varphi^2 = S_\varphi(f) * B_p \simeq 1,56 \cdot 10^{-3} rad^2. \quad (3.45)$$

La proportion d'énergie dans le pic central du battement est alors :

$$e^{-\sigma_\varphi^2} \simeq 99,7\% \quad (3.46)$$

Les deux résultats sont en bon accord.

On peut en conclure que plus de 99% de l'énergie est dans le pic central du battement dont la largeur mesurée est inférieure à 200 Hz. Les caractéristiques spectrales du laser à CO₂ sont donc recopiées sur le laser à cascade quantique par l'asservissement en phase. Notons que la bande passante de cet asservissement (6 MHz) est largement supérieure à la fréquence de modulation du laser à CO₂ (5.67 kHz). La modulation du laser à CO₂ est donc également recopiée sur le laser à cascade quantique.

3.5 Stabilité de la source

Nous venons de voir que nous disposons d'une source spectralement étroite et accordable continuement. Pour procéder à la spectroscopie de l'ion H₂⁺, il est nécessaire que cette source ait une stabilité meilleure que le kHz pour des temps d'intégration de l'ordre ou supérieur à 1 s, durée typique d'un cycle de mesure.

3.5.1 Principe de la mesure

Les mesures de stabilité présentées dans cette section ont été effectuées sur la raie d'émission 9R(42) du laser à CO₂. Ces résultats peuvent toutefois se généraliser aux autres raies d'émission utilisées par la suite, puisque le dispositif utilisé reste le même. Pour mesurer cette stabilité, nous utilisons le dispositif décrit en figure 3.33.

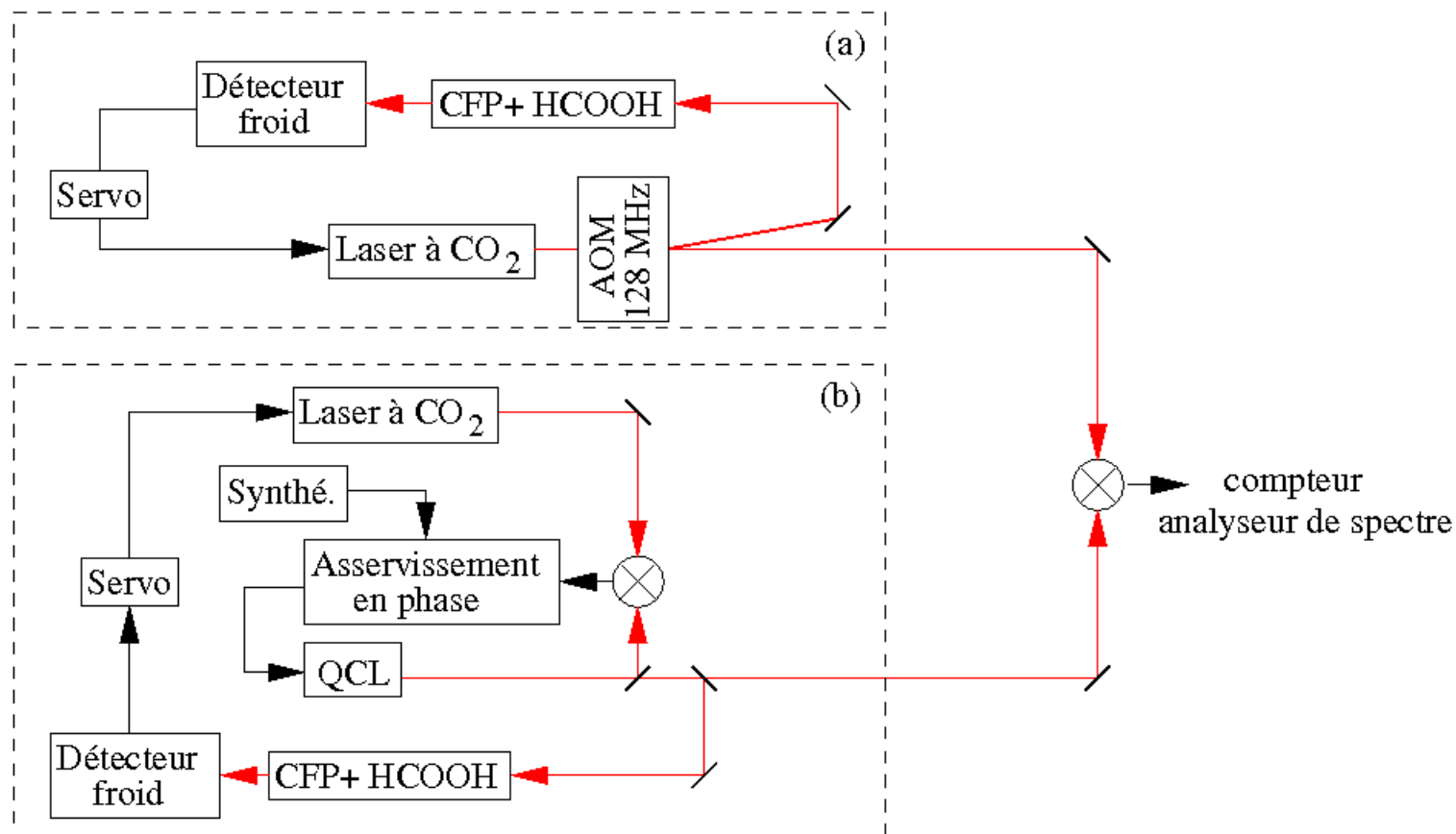


FIG. 3.33 – (a) Mesure de la stabilité de la référence de fréquence. Le laser à CO₂ oscillant sur la raie 9(R42) est injecté dans la cavité Fabry-Perot via un modulateur acousto-optique à 128 MHz, et est stabilisé sur le signal d'absorption saturée de l'acide formique. (b) Le laser à cascade quantique (QCL) est asservi en phase sur un deuxième laser à CO₂ oscillant sur la raie 9(R42), et est injecté dans une deuxième cavité Fabry-Perot contenant de l'acide formique. La fréquence de battement est de 911,818 MHz. Le signal d'absorption saturée est utilisé pour stabiliser le laser à CO₂.

Ce dispositif est constitué de deux systèmes similaires chacun stabilisé sur une raie de l'acide formique.

- Le premier ((a) sur la figure 3.33) est la référence de fréquence décrite en sous-section 3.3.2 de ce chapitre.
- Le deuxième, ((b) sur la figure 3.33) est constitué par un laser à cascade quantique asservi en phase sur un deuxième laser à CO_2 identique au premier. Le faisceau du QCL est injecté dans une cavité Fabry-Perot contenant de l'acide formique. Le signal d'absorption saturée est utilisé comme signal d'erreur pour asservir le laser à CO_2 .

Le détecteur froid placé sur la transmission de cette deuxième cavité est identique à celui utilisé avec la première cavité. Les deux lasers à CO_2 , ainsi que les deux cavités Fabry-Perot ont des caractéristiques similaires. La seule distinction entre les deux lasers, comme entre les deux cavités, est une légère différence de longueurs : 1 m, et 1,2 m pour les lasers, et 1,2 m, et 1,6 m pour les cavités. Les waists des lasers et des cavités ne sont donc pas rigoureusement identiques. Dans le cas des lasers, ceci n'a absolument aucune incidence sur la mesure. Dans le cas des cavités, la première, décrite en sous-section 3.3.1, a un waist de 3,8 mm, alors que la deuxième a un waist de 4,2 mm. Cela pourrait avoir une légère incidence sur la largeur de la raie sur laquelle nous stabilisons le laser, toutefois, cela ne change rien à notre mesure (nous verrons en section suivante que la largeur de raie est limitée par l'amplitude de modulation des lasers, et non par la taille du waist de la cavité.). Notons enfin que la raie d'acide formique observée avec le laser à cascade quantique (b) est environ dix fois plus intense que celle observée avec le laser à CO_2 via le modulateur acousto-optique (a).

Comme en sous-section 3.3.2, les pressions d'acide formique dans les deux cavités sont de l'ordre de 0,5 mTorr ($0,6 \cdot 10^{-3}$ mbar), et les puissances intra-cavité sont de l'ordre de $400 \mu\text{W}$. La mesure de stabilité du système consiste à déterminer la stabilité de la fréquence de battement entre le laser à CO_2 du (a), et le laser à cascade quantique du (b) en termes de variance d'Allan [145]. La fréquence de battement (environ 911 MHz) est mesurée par un compteur Hameg HM8123. Le battement est visualisé sur un analyseur de spectre Rohde et Schwarz FS300.

3.5.2 Résultats

Les courbes 3.34 représentent les déviations d'Allan obtenues pour des valeurs du gain variant du simple au double dans les boucles d'asservissement.

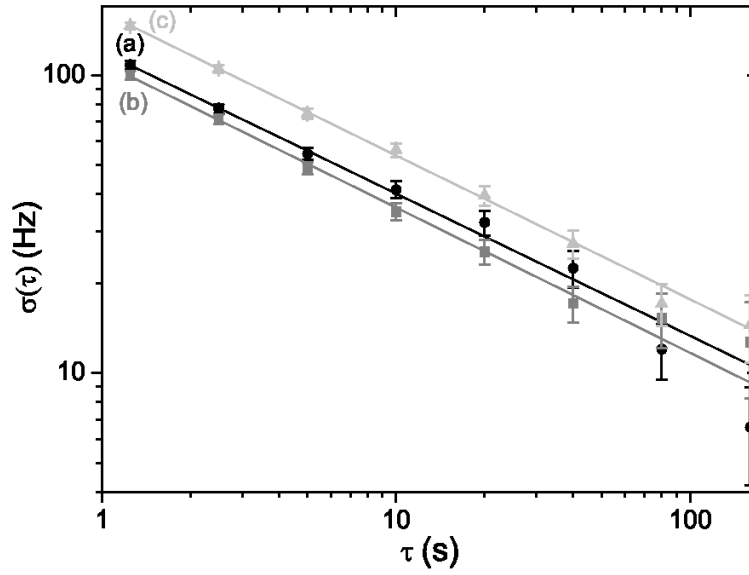


FIG. 3.34 – Déviation d’Allan de la fréquence de battement entre les deux sources stabilisées. Les trois courbes correspondent à trois mesures qui diffèrent par le gain des asservissements (environ un facteur 2 sur le gain d’une courbe à l’autre). L’ajustement (en trait plein) montre un comportement en $120 \tau^{-1/2}$. Le temps d’intégration est de 1 s. Le calcul a été réalisé avec le programme Alavar 5.2 développé par A. Mardissi[146].

Chacune des courbes montre une stabilité à 1 s meilleure que 160 Hz, et une stabilité à 100 s proche de 10 Hz. Ces caractéristiques montrent que notre source est suffisamment stable pour envisager la spectroscopie haute résolution de l’ion H_2^+ avec une résolution au niveau du kHz. Les différentes stabilisations effectuées lors de cette mesure ont conduit à des valeurs de la fréquence de battement comprises entre 911,8168 MHz, et 911,8181 MHz, ce qui est en accord avec l’incertitude de 1 kHz fixée sur la référence de fréquence (ici, il y a deux références comparées entre elles).

L’observation du battement entre le laser à CO_2 et le laser à cascade quantique avec l’analyseur de spectre nous a également permis de caractériser la largeur de raie du laser. Cette mesure est toutefois difficile, car les deux lasers sont modulés, et la largeur mesurée correspond en fait à la profondeur de modulation des deux lasers. Pour atténuer cet effet, nous avons modulé les deux lasers à CO_2 en phase. Le battement ainsi obtenu est représenté en figure 3.35 et présente une largeur de l’ordre de 20 kHz. En effet, malgré nos efforts, un élargissement dû à la modulation subsiste.

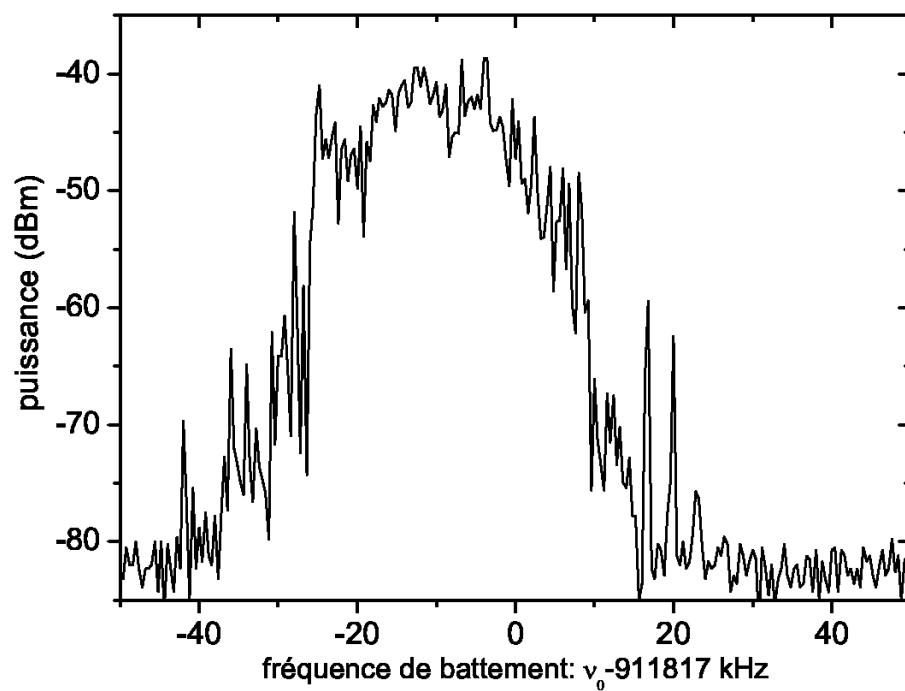


FIG. 3.35 – Battement entre le laser à CO_2 , et le laser à cascade quantique, tous deux asservis sur une raie de l'acide formique. L'amplitude et la phase relative des modulations des lasers ont été ajustées pour minimiser la largeur du battement.

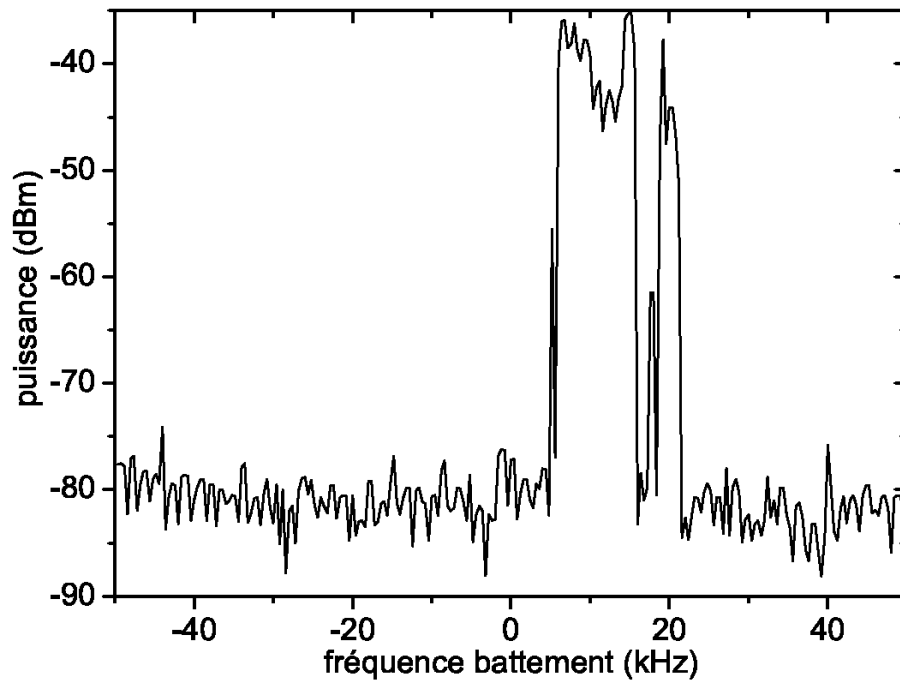


FIG. 3.36 – Battement entre le laser à CO_2 et le laser à cascade quantique non modulés. RBW : 1 kHz (resolution bandwidth).

Pour caractériser plus précisément la largeur de raie de nos laser à CO_2 , il est nécessaire de ne pas les moduler, ce qui signifie qu'il ne peuvent pas être asservis sur une raie moléculaire. La méthode la plus simple consiste à enregistrer le battement entre les deux lasers libres (figure 3.36). Dans ce cas, c'est la dérive des lasers qui limite la largeur mesurée. Pour éviter cette dérive, nous avons enregistré le battement entre les deux lasers à CO_2 en asservissant en phase un laser sur le deuxième. Le signal de correction est appliqué sur la céramique d'un des deux lasers avec un gain et une bande passante aussi faibles que possible afin que la largeur spectrale relative des lasers ne soit pas rétrécie par l'asservissement. Le résultat est présenté en échelle linéaire en figure 3.37. La largeur à mi-hauteur du battement est 3,7 kHz. En considérant que nos deux lasers sont identiques, nous aboutissons à une largeur de $3,7/\sqrt{2}$ kHz=2,6 kHz pour chaque laser.

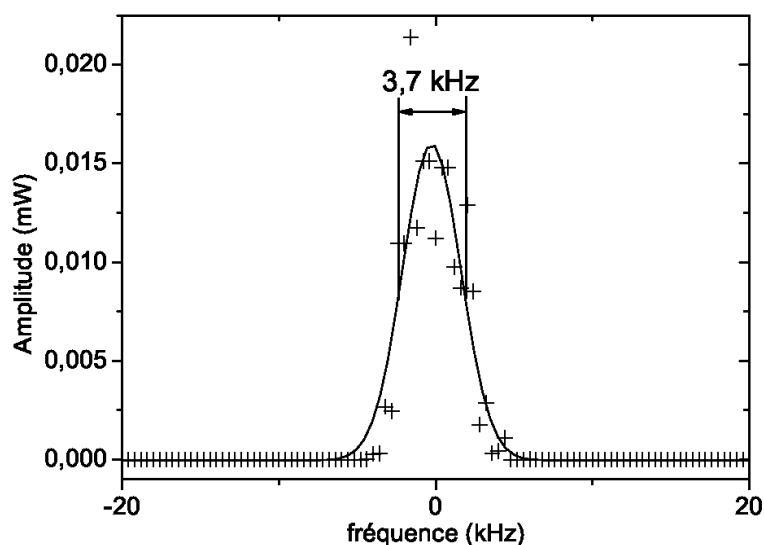


FIG. 3.37 – Battement (en échelle linéaire) entre les deux lasers à CO_2 asservis en phase. La fréquence centrale est 25,6 MHz. La courbe noire est l'ajustement du spectre par une gaussienne de largeur à mi-hauteur 3,7 kHz. Cet ajustement est pessimiste en terme de largeur car il ne prend pas bien en compte la hauteur réelle du pic de battement. RBW : 500 Hz.

3.6 Spectroscopie de l'acide formique

3.6.1 Dispositif

Afin de tester notre système dans une expérience de spectroscopie de haute résolution nous avons mesuré différentes raies de l'acide formique autour des raies 9R(38), 9R(40), et 9R(42) du laser à CO_2 . Pour cela, nous avons utilisé un dispositif similaire en tous points (en ce qui concerne les sources laser) à celui qui sera utilisé pour la spectroscopie de H_2^+ . Le montage est schématisé en figure 3.38.

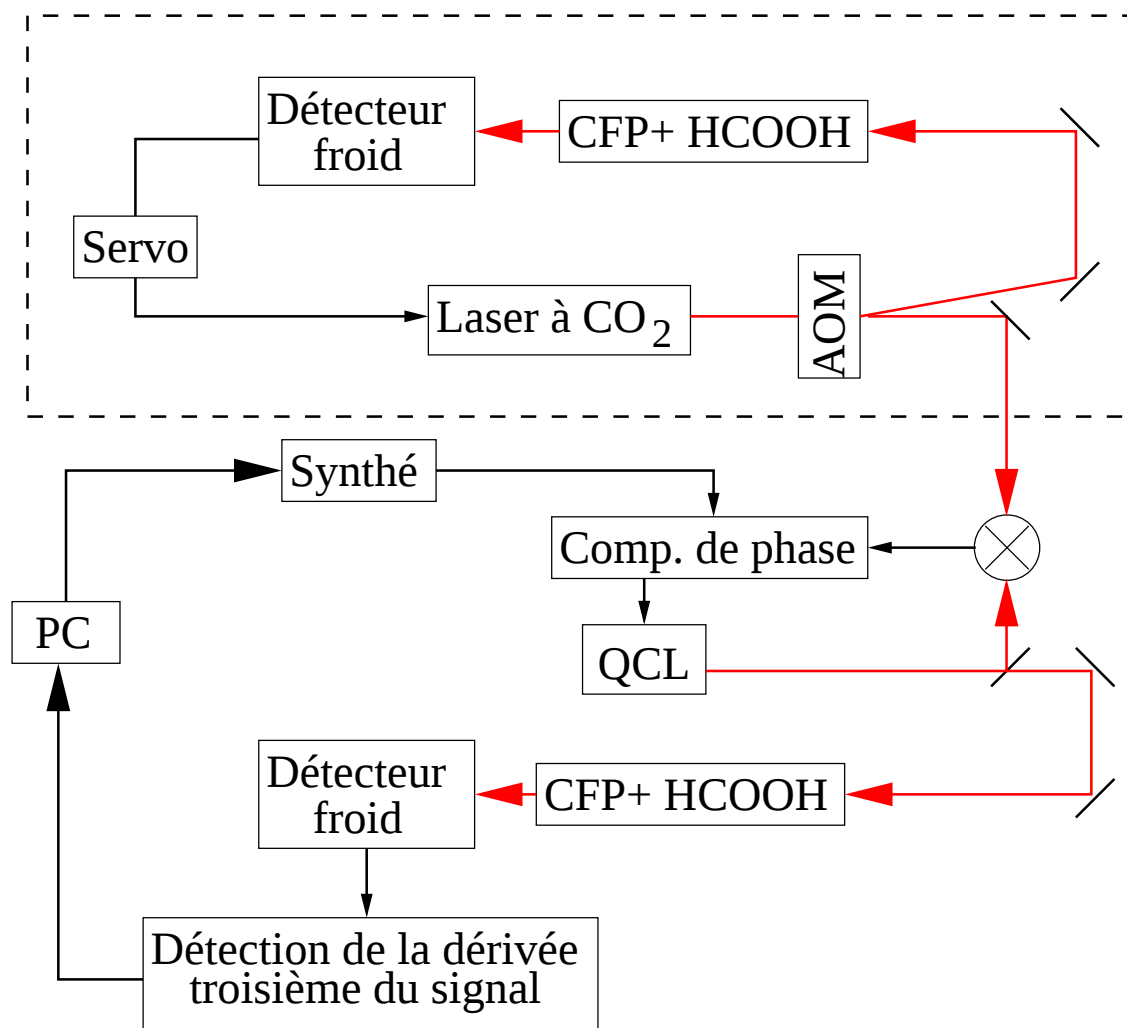


FIG. 3.38 – Spectroscopie de l'acide formique. Le laser à CO_2 est stabilisé sur une raie de l'acide formique comme décrit en sous-section 3.3.2. Le laser à cascade quantique est asservi en phase sur le laser à CO_2 . Sa fréquence est balayée en ajustant la fréquence du synthétiseur contrôlant la fréquence du battement entre les deux lasers. Les raies de l'acide formique sont détectées en dérivée troisième du signal transmis par la cavité. CFP : cavité Fabry-Perot, PC : ordinateur

La référence de fréquence a été étudiée dans les sections 3.3.2 et 3.5. Rappelons que lorsque nous travaillons sur la raie 9R(42) du laser à CO_2 , nous avons besoin de décaler sa fréquence avec un modulateur acousto-optique pour le stabiliser. Ce n'est pas le cas lorsque nous utilisons les raies 9R(38) et 9R(40) ; le modulateur acousto-optique est alors remplacé par une lame séparatrice.

Le laser à cascade quantique est asservi en phase sur le laser à CO_2 ; sa fréquence est accordée par l'intermédiaire d'un synthétiseur (cf section 3.4). Il est injecté dans la deuxième cavité Fabry-Perot décrite en section 3.5. Le couplage entre le laser et la cavité

est optimisé par un télescope. Nous utilisons la modulation du laser à CO_2 (recopiée sur le laser à cascade quantique par l'asservissement en phase) pour détecter en dérivée troisième les raies de l'acide formique. Pour chacune des raies, le pas de balayage de la fréquence du laser à cascade quantique est de 1,6 kHz (4 kHz pour deux d'entre elles). Un pas plus fin serait inutile puisque l'incertitude sur la référence est de 1 kHz. Les conditions de pression et de puissance sont les mêmes que celles évoquées dans les sections 3.3.2 et 3.5. La puissance intra-cavité est de l'ordre de $400 \mu\text{W}$. Comme pour le dispositif présenté en section 3.5, un polariseur est utilisé pour atténuer la puissance du laser à cascade quantique. La pression est de l'ordre de 0,3 à 1 mTorr ($0,4 \cdot 10^{-3}$ à $1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar) selon la raie observée.

3.6.2 Résultats

Ce système nous a permis de mesurer les fréquences de raies situées entre 300 MHz et 1,7 GHz de part et d'autre des raies 9R(38), 9R(40), 9R(42) du laser à CO_2 . Cet intervalle de fréquence correspond à l'accordabilité actuelle de l'asservissement en phase du laser à cascade quantique. La figure 3.39 représente une raie de l'acide formique observée avec ce système.

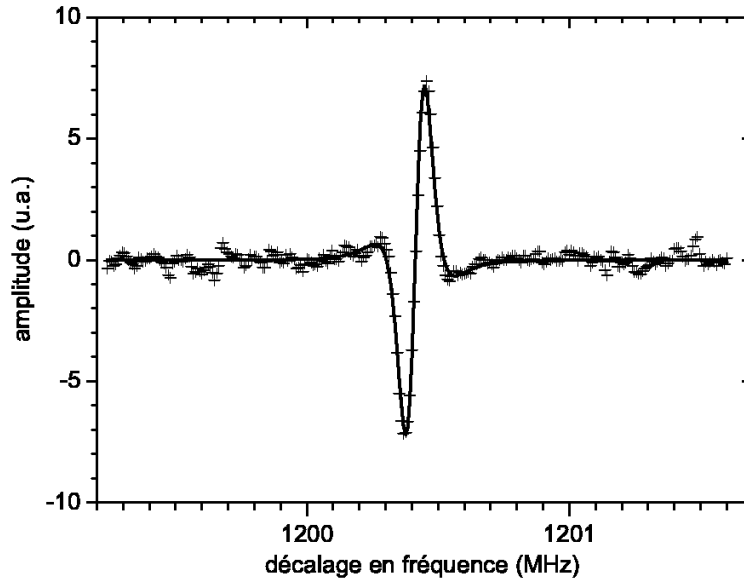


FIG. 3.39 – Raie de l'acide formique à 1,2 GHz de la raie 9R(42) du laser à CO_2 correspondant à la raie 20 des tableaux 3.3 et 3.4. La pression est environ 0,5 mTorr ($0,6 \cdot 10^{-3}$ mbar), et la puissance intra-cavité de l'ordre de $400 \mu\text{W}$. La ligne continue représente un ajustement des mesures par une dérivée troisième de lorentzienne. Le centre de la raie est à 1200,4144 MHz avec une incertitude de 2 kHz. La largeur de raie est d'environ 160 kHz ; elle est limitée par l'amplitude de modulation du laser.

Les différentes raies ont été obtenues pour des temps de moyennage variant de 1 ms à 1 s selon les intensités des raies. L'amplitude de modulation du laser a également été

augmentée d'un facteur 2 dans le cas des raies les plus faibles. Le rapport signal à bruit des signaux obtenus varie d'environ 3 à plus de 1000 pour un temps d'intégration de 1 s. Chacune des courbes obtenues a été ajustée par une dérivée troisième de lorentzienne. Ces ajustements nous permettent de déterminer les largeurs des raies ainsi que leurs positions avec une incertitude de 1 kHz. Cette incertitude tient compte des effets (notamment de pression) évoqués en sous-section 3.3.2. En tenant compte de l'incertitude sur la référence de fréquence, nous donnons la position des raies avec une incertitude conservative de 2 kHz [88].

Les largeurs de raie observées varient entre 120 kHz, et 220 kHz. Comme nous l'avons vu en sous-section 3.2.4, la largeur attendue est de l'ordre de 50 kHz. En fait, les largeurs de raie mesurées sont supérieures à cette valeur et sont dominées par l'élargissement dû à la profondeur de modulation des lasers qui varie entre 100 et 200 kHz suivant la raie observée.

Nous avons pu mesurer des raies dont l'intensité est supérieure à $8.10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molec.cm}^{-2})$ à 296 K selon la base de donnée HITRAN [110], donc $1,6.10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molec.cm}^{-2})$ en tenant compte de la récente correction des intensités de raies données dans HITRAN [135]. Remarquons qu'avec le système formant la référence de fréquence (c'est à dire, le laser à CO_2 injecté dans la cavité), nous avons pu mesurer des raies d'intensités environ 20 fois plus faibles que celles mesurables avec le laser à cascade quantique. Cela pourrait venir d'un bruit en puissance du laser à cascade quantique. Cela est également explicable par un contrôle très approximatif de la pression dans la cavité injectée par ce laser.

Lors de nos campagnes de mesures, nous n'avons pas cherché à déterminer précisément l'intensité des raies de l'acide formique. Ce travail qui n'est pas indispensable à l'avancée du projet de spectroscopie de H_2^+ est une expérience complète en soi. En effet, déterminer à quelques % près l'intensité des raies requiert le contrôle de la température et de la pression d'acide formique dans la cavité au même niveau de précision. Or, aux très faibles pressions que nous utilisons, ce contrôle semble difficile à réaliser, probablement à cause des propriétés d'adsorption et de la réactivité de l'acide formique avec, entre autres, les colles de type époxy (Araldite) utilisées pour fixer les céramiques piézo-électriques. Dans notre expérience, ce comportement de l'acide formique est à l'origine d'une légère dérive en pression et d'une dérive de l'amplitude du signal (s'accompagnant évidemment d'une baisse significative du rapport signal à bruit) des raies moléculaires. Cela rend la mesure précise des intensités de raies très délicate. Nous ne donnons donc pas de valeur d'intensité pour les raies mesurées.

Les mesures effectuées avec ce système sont résumées dans le tableau 3.3, et comparées aux valeurs prévues par A. Perrin [135], ou figurant dans HITRAN [110] dans le tableau 3.4. Les mesures absolues décrites en sous-section 3.3.3, et déjà présentes dans le tableau 3.2 sont repérées par la lettre "A" dans la deuxième colonne du tableau 3.3. Les mesures effectuées avec le laser à cascade quantique, (mesures relatives par rapport aux références de fréquences données dans le tableau 3.2) sont repérées par la lettre "R" dans la deuxième colonne du tableau 3.3.

- Les mesures présentent un excellent accord avec les prévisions théoriques. Les écarts

CO ₂		f_{ref} (kHz)	Δf_{ref} (kHz)	f_{AOM} (kHz)	f_{bat} (kHz)	Δf_{bat} (kHz)	f_{HCOOH} (kHz)	Δf_{HCOOH} (kHz)	n°
9R(36)	A	32 615 874 282,1	1	0	0,0	0	32 615 874 282,1	1	1
9R(38)	R	32 647 451 806,2	1	0	-1531702,4	0	32 645 920 103,8	2	2
	R	32 647 451 806,2	1	0	-968932,5	1	32 646 482 873,7	2	3
	R	32 647 451 806,2	1	0	-677778,8	1	32 646 774 027,4	2	4
	A	32 647 442 530,0	1	0	0	0	32 647 442 530,0	1	5
	A	32 647 451 806,2	1	0	0	0	32 647 451 806,2	1	6
	R	32 647 451 806,2	1	0	627074,5	1	32 648 078 880,7	2	7
									8
	R	32 647 451 806,2	1	0	1346021,7	1	32 648 797 827,9	2	9
9R(40)	R	32 678 207 409,6	1	0	-114300,5	1	32 677 093 109,1	2	10
									11
	R	32 678 207 409,6	1	0	-359263,5	1	32 677 848 146,1	2	12
	A	32 678 207 409,6	1	0	0	0	32 678 207 409,6	1	13
	A	32 678 247 320,7	1	0	0	0	32 678 247 320,7	1	14
									15
	R	32 678 207 409,6	1	0	1005181,4	1	32 679 212 591,0	2	16
	R	32 678 207 409,6	1	0	1473754,3	1	32 679 681 163,9	2	17
9R(42)	R	32 708 271 980,5	1	120000	-1688527,0	1	32 706 583 453,5	2	18
	R	32 708 271 980,5	1	120000	-1599091,0	1	32 706 672 889,5	2	19
	R	32 708 263 980,5	1	128000	-1200414,4	1	32 707 063 566,1	2	20
	A	32 708 263 980,5	1	128000	0	0	32 708 391 980,5	1	21
	R	32 708 263 980,5	1	128000	751579,5	1	32 709 015 560,0	2	22
	R	32 708 263 980,5	1	128000	753269,8	1	32 709 017 250,3	2	23
	R	32 708 263 980,5	1	128000	911818,0	1	32 709 175 798,5	2	24
	R	32 708 263 980,5	1	128000	925861,1	1	32 709 189 841,6	2	25
	R	32 708 263 980,5	1	128000	1010944,0	1	32 709 274 924,5	2	26
									27

TAB. 3.3 – Mesures des fréquences de transition de l'acide formique. La première colonne indique la raie d'émission du laser à CO₂. "A" et "R" indiquent la nature de la mesure : absolue (laser femtoseconde), ou relative (laser à cascade quantique). f_{ref} est la fréquence du laser à CO₂ stabilisé (fréquence mesurée par la méthode A). f_{AOM} correspond au décalage en fréquence du laser à CO₂ par le modulateur acousto-optique. f_{bat} est la fréquence de battement entre le laser à CO₂ et le laser à cascade quantique au centre de la raie de l'acide formique. f_{HCOOH} correspond à notre mesure de la fréquence de la transition de l'acide formique ($f_{HCOOH} = f_{ref} + f_{AOM} + f_{bat}$ dans le cas des mesures absolues, et $f_{HCOOH} = f_{ref} + f_{bat}$ dans le cas des mesures relatives). Δi correspond à l'incertitude absolue sur la grandeur i. Le numéro de raie indiqué dans la dernière colonne fait le lien avec les tableaux 3.2 et 3.4. Raies n° 8, 11, 15 et 27 : voir texte.

σ_{HCOOH} (cm^{-1})	$\Delta\sigma_{HCOOH}$ (cm^{-1})	σ_H (cm^{-1})	$\delta\sigma_H$ (cm^{-1})	σ_P (cm^{-1})	$\delta\sigma_P$ (cm^{-1})	nomenclature							n°
ν	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''							
1087,94845940	3.10 ⁻⁸			1087,949060	-0,000601	ν_6 26 21 5 27 21 6							1
						ν_6 26 21 6 27 21 7							
1088,95068013	7.10 ⁻⁸	1088,950710	-0,000030	1088,950640	0,000040	ν_6 17 3 15 17 4 14							2
1088,96945212	7.10 ⁻⁸	1088,969430	0,000022	1088,969380	0,000072	ν_6 19 3 16 20 3 17							3
1088,97916396	7.10 ⁻⁸	1088,979380	-0,000216	1088,979260	-0,000096	ν_6 21 11 10 22 11 11							4
						ν_6 21 11 11 22 11 12							
1089,00146280	3.10 ⁻⁸	1089,001710	-0,000247	1089,001580	-0,000117	ν_6 30 1 29 30 2 28							5
1089,00177223	3.10 ⁻⁸			1089,002180	-0,000408	ν_6 52 6 46 53 5 49							6
1089,02268918	7.10 ⁻⁸	1089,022720	-0,000031	1089,022740	-0,000051	ν_6 16 3 14 16 4 13							7
				1089,040400		ν_6 30 8 22 29 9 21							8
						ν_6 30 8 23 29 9 20							
1089,04667068	7.10 ⁻⁸	1089,046570	0,000101	1089,046690	-0,000019	ν_6 20 0 20 21 0 21							9
1089,99049966	7.10 ⁻⁸	1089,990430	0,000070	1089,990510	-0,000010	ν_6 29 1 28 29 2 27							10
				1089,998920		ν_6 22 17 6 23 17 7							11
						ν_6 22 17 5 23 17 6							
1090,01568499	7.10 ⁻⁸	1090,015580	0,000105	1090,015940	-0,000255	ν_6 19 1 19 20 0 20							12
1090,02766873	3.10 ⁻⁸	1090,027690	-0,000021	1090,027690	-0,000021	ν_6 18 3 16 19 3 17							13
1090,02900002	3.10 ⁻⁸			1090,029070	-0,000070	ν_6 22 0 22 22 2 21							14
				1090,055270		ν_8 13 12 1 12 11 1							15
						ν_8 13 12 2 12 11 2							
1090,06119797	7.10 ⁻⁸	1090,061180	0,000018	1090,061110	0,000088	ν_6 4 2 3 5 3 2							16
1090,07682788	7.10 ⁻⁸	1090,076810	0,000018	1090,076840	-0,000012	ν_6 4 2 2 5 3 3							17
1090,97419167	7.10 ⁻⁸	1090,974530	-0,000338	1090,974110	0,000082	ν_6 18 9 9 19 9 10							18
						ν_6 18 9 10 19 9 11							
1090,97717493	7.10 ⁻⁸	1090,977150	0,000025	1090,977210	-0,000035	ν_6 17 2 16 18 2 17							19
1090,99020650	7.10 ⁻⁸	1090,989410	0,000797	1090,990130	0,000077	ν_6 20 15 5 21 15 6							20
						ν_6 20 15 6 21 15 7							
1091,03451764	3.10 ⁻⁸	1091,034480	0,000038	1091,034550	-0,000032	ν_6 21 2 20 21 3 19							21
1091,05531801	7.10 ⁻⁸	1091,055360	-0,000042	1091,055430	-0,000112	ν_6 8 4 5 7 5 2							22
1091,05537439	7.10 ⁻⁸	1091,055410	-0,000036	1091,055490	-0,000116	ν_6 8 4 4 7 5 3							23
1091,06066299	7.10 ⁻⁸	1091,060810	-0,000147	1091,060640	0,000023	ν_6 17 5 12 18 5 13							24
1091,06113142	7.10 ⁻⁸	1091,061280	-0,000149	1091,061050	0,000081	ν_6 17 5 13 18 5 14							25
				1091,064060	-0,000091	ν_6 22 20 3 23 20 4							26
						ν_6 22 20 2 23 20 3							
				1091,066960		ν_8 22 15 7 22 14 9							27
						ν_8 22 15 8 22 14 8							

TAB. 3.4 – Comparaison des fréquences de transition de l'acide formique. σ_{HCOOH} est le nombre d'onde mesuré. $\Delta\sigma_{HCOOH}$ correspond à l'incertitude absolue sur la mesure. Les mesures sont comparées avec les valeurs de la base de données HITRAN (σ_H) [110] et avec les données de A.Perrin (σ_P) [135]. $\delta\sigma_H = \sigma_{HCOOH} - \sigma_H$, et $\delta\sigma_P = \sigma_{HCOOH} - \sigma_P$ donnent les écarts entre nos mesures et les données publiées. Les dernières colonnes correspondent à l'attribution des raies selon la nomenclature standard. Le numéro de raie indiqué dans la dernière colonne fait le lien avec les tableaux 3.2 et 3.3.

entre les mesures et les prévisions sont très largement inférieures aux incertitudes données sur HITRAN, ou par A. Perrin.

- Les raies non observées (lignes 8, 11, 15, et 27 des tableaux 3.3 et 3.4) ont été recherchées sur une plage de ± 8 MHz autour de la fréquence prévue, avec une sensibilité de l'ordre de $10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2})$. Depuis que nous avons effectué les mesures, les fréquences de transitions de ces raies ont été corrigées dans la référence [135]. Les raies 15 et 27 sont aujourd'hui prédites hors des domaines de fréquences dans lesquels nous les avons recherchées. Les raies 8 et 11 ont des intensités correspondant à la limite de sensibilité de notre système ; c'est certainement pour cette raison que nous ne les avons pas observées.
- Les raies 18, 19, et 24 ont déjà fait l'objet de mesures [128], [131]. Les valeurs que nous avons obtenues sont comparées aux précédentes mesures dans le tableau 3.5. Les valeurs obtenues par spectroscopie d'absorption saturée avec un laser à CO_2 [128] sont en bon accord avec nos mesures.
- Les fréquences des raies 18 et 19 des tableaux 3.3 et 3.4 sont voisines de celles de la transition $(L = 2, v = 0) \rightarrow (L' = 2, v' = 1)$ de l'ion. Cela montre que notre source laser est accordable à la fréquence requise pour la spectroscopie vibrationnelle de H_2^+ , sur la transition $(L = 2, v = 0) \rightarrow (L' = 2, v' = 1)$.
- Pour terminer, notons que la raie 24 des tableaux 3.3 et 3.4 est la raie utilisée pour mesurer la stabilité de la source (cf. section 3.5). La fréquence de battement de 911,818 MHz entre le laser à CO_2 et le laser à cascade quantique est en parfait accord avec le résultat de la section 3.5 (à la marge d'erreur près).

	(a)	(b)	(c)	nomenclature							
	kHz	MHz	kHz	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''	ref.	
9R(38)	32 646 774 027,4	32 646 775,1	-1072,6	ν_6	21	11	10	22	11	11	[131]
				ν_6	21	11	11	22	11	12	
	32 647 442 530,0	32 647 442,52	10,0	ν_6	30	1	29	30	2	28	[128]
	32 647 451 806,2	32 647 451,80	6,2	ν_6	52	6	46	53	5	49	[128]
9R(40)	32 678 207 409,6	32 678 207,36	49,6	ν_6	18	3	16	19	3	17	[128]

TAB. 3.5 – Comparaison de nos mesures (a) aux mesures publiées dans la littérature (b). (c) est la différence entre (a) et (b).

Les mesures résumées dans cette section démontrent que la source laser réalisée possède des caractéristiques spectrales compatibles avec une utilisation dans le cadre d'expériences de spectroscopie haute résolution. Pour réaliser la spectroscopie de l'ion H_2^+ , le QCL doit être couplé à une cavité de très haute finesse.

3.7 Cavity de haute finesse pour la spectroscopie de H_2^+

La cavité de haute finesse présente deux intérêts pour la spectroscopie de H_2^+ :

- la surtension de la cavité permet d’atteindre le flux lumineux nécessaire à l’excitation de la transition à deux photons avec un taux de transition de l’ordre de 1 par seconde.
- l’adaptation parfaite des faisceaux contrapropageants permet d’éliminer totalement l’effet Doppler du premier ordre.

La cavité mise en place doit répondre à des contraintes sur la taille du waist et sur la finesse. Pour maximiser le taux de transition à deux photons, il est nécessaire que la finesse soit aussi élevée que possible. Le waist doit être comparable au rayon du nuage d’ions pour avoir une probabilité de transition élevée et pour éviter tout élargissement par temps de transit.

Outre celle liée à la réflectivité des miroirs, une des limitations possibles de la finesse est la présence de pertes dans la cavité. Ces pertes sont ici introduites par le diamètre fini des trous percés dans le piège. En considérant une onde gaussienne, la transmission par un trou centré de diamètre d est simplement proportionnel à l’intégrale entre 0 et $d/2$ du profil gaussien du faisceau. Ceci s’écrit de la façon suivante :

$$T(d) = \frac{2}{\pi w^2} \int_0^{d/2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} 2\pi r dr, \quad (3.47)$$

où w est le diamètre du faisceau au niveau des trous du piège. La transmission peut ainsi s’exprimer :

$$T(d) = 1 - e^{-\frac{d^2}{2w^2}}. \quad (3.48)$$

Le rayon du nuage d’ions dans le piège est de l’ordre de 1 mm. Le waist du faisceau est également 1 mm. Le diamètre des trous du piège étant de 5 mm, la transmission par ces trous est de 0,999 996. Les pertes dues au trous sont négligeables devant les pertes des miroirs, les trous ne limitent donc pas la finesse de la cavité. Les miroirs dont nous disposons ont été fabriqués par II-VI Incorporated. Ils se caractérisent par un diamètre de 1”, une réflectivité d’environ 99,8 % à 9,128 μm , et un rayon de courbure de 1 m. Rappelons qu’en l’absence de pertes dans la cavité, sa finesse est liée à la réflectivité des miroirs par la relation :

$$F = \frac{\pi(R_1 R_2)^{1/4}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \quad (3.49)$$

où R_1 et R_2 sont les réflectivités des miroirs. Ceci conduit à une finesse potentielle d’environ 1500.

L’un des miroirs est placé directement sur un cardan en inox fixé dans l’enceinte ultra-vide, le deuxième est fixé sur le même type de cardan, mais, cette fois-ci, par l’intermédiaire d’une céramique piézo-électrique permettant d’ajuster, et de moduler la longueur de la cavité. La céramique est collée sur le cardan et le support du miroir est collé sur la céramique avec une colle époxy Epotek H74 pouvant être utilisée sous ultra-vide. L’alignement de la

cavité se fait en contraignant les cardans avec des vis de réglage (il s'agit du même type de cardans que ceux évoqués en sous-section 3.3.1).

Les deux miroirs sont distants d'environ 47 cm, ce qui donne un waist d'environ 1 mm à 9,166 μm . Dans un premier temps, nous avons testé la cavité en l'injectant avec le laser à CO_2 . Les premières mesures donnent une finesse d'environ 1260 et un taux de couplage supérieur à 90 %. Nous sommes actuellement en train de mettre en place l'injection de la cavité par le faisceau du QCL. Nous avons vu dans la section 3.1.4 que le QCL émet environ 50 mW à 9,166 μm et que son mode transverse présente trois lobes. Nous ne pouvons donc pas espérer coupler beaucoup plus de 50 % de la lumière émise par le QCL dans la cavité, soit environ 25 mW. Dans ces conditions, le flux laser intracavité sera d'environ 2,6 W/mm². Pour la transition de H_2^+ à laquelle nous nous intéressons ici ($L=2, v=0 \rightarrow (L=2, v'=1)$), cela correspond à des taux de transition de l'ordre de 1 par seconde (voir tableau 1.12 du chapitre 1).

3.8 Conclusion

La source laser décrite dans ce chapitre se compose d'une référence de fréquence constituée par un laser à CO_2 asservi sur une raie d'absorption saturée en cavité de l'acide formique. La largeur de raie du laser à CO_2 ainsi stabilisé est de l'ordre de 3 kHz, et sa longueur d'onde est voisine de 9.166 μm . Elle est située à environ 1,655 GHz de la transition $(2,0) \rightarrow (2,1)$ de l'ion H_2^+ . La source laser permettant d'exciter cette transition est un QCL asservi en phase sur le laser à CO_2 . Cet asservissement permet d'obtenir un laser dont la fréquence est continument accordable sur plusieurs GHz, et dont les propriétés spectrales sont identiques à celle du laser à CO_2 : la largeur spectrale du QCL est environ 3 kHz, et sa stabilité est de l'ordre de 100 Hz à 1 s et 10 Hz à 100 s. La puissance lumineuse délivrée par ce laser est de l'ordre de 50 mW. En tenant compte du couplage avec la cavité de haute finesse et de la finesse de cette cavité, le flux laser auquel seront soumis les ions H_2^+ sera de l'ordre de 2.6 W/mm². Dans ces conditions, on peut espérer observer la transition de H_2^+ moyennant des temps d'interaction de l'ordre de la seconde.

Conclusion et perspectives

Au cours de ma thèse, le projet expérimental de spectroscopie à deux photons de H_2^+ a progressé selon plusieurs axes parmi lesquels le contrôle du nuage d'ions, la mise au point du laser d'excitation à deux photons, et le calcul des corrections radiatives et relativistes.

Nous disposons d'un piège à ions opérationnel dans lequel nous sommes capables de sélectionner les espèces ioniques présentes. Nous montrons qu'il est possible de préparer un nuage d'ions H_2^+ dans l'état vibrationnel fondamental par photodissociation sélective par un laser UV. Le protocole expérimental mis en place montre qu'un nuage d'ions dans les états $v=0$ et $v=1$ est préparé à basse puissance laser. Les améliorations nécessaires pour obtenir un nuage dans l'état $v=0$ sont discutées.

L'avancée principale de mon travail de thèse est la mise en place de la source laser d'excitation de la transition à deux photons $(L = 2, v = 0) \rightarrow (L' = 2, v' = 1)$ qui est aujourd'hui opérationnelle. Il s'agit d'un laser à cascade quantique asservi en phase sur une référence de fréquence constituée d'un laser à CO_2 stabilisé sur une raie d'absorption saturée de l'acide formique (HCOOH). Les propriétés spectrales de cette référence de fréquence, en termes de stabilité et de largeur, sont tout à fait compatibles avec une utilisation pour la spectroscopie vibrationnelle haute résolution de l'ion H_2^+ . La fréquence absolue de la référence a été mesurée avec une incertitude de 1 kHz en utilisant la technique des peignes de fréquence.

Nous avons montré que l'asservissement en phase du laser à cascade quantique sur la référence de fréquence lui confère les propriétés spectrales de la référence, tout en conservant une grande accordabilité nécessaire à la spectroscopie de l'ion H_2^+ . Nous avons utilisé la source QCL pour faire la spectroscopie de l'acide formique et déterminer la position de 27 raies avec une incertitude d'1 ou 2 kHz, mettant ainsi en évidence les performances de cette source.

Enfin, nous avons mis en place une cavité de haute finesse sous ultraviolette autour du piège à ions et mesuré une finesse de 1200. La surtension de la cavité nous permettra d'obtenir un flux lumineux suffisant pour permettre l'excitation de la transition vibrationnelle à deux photons $(L=2, v=0) \rightarrow (L'=2, v'=1)$ dans l'ion H_2^+ avec un taux de quelques coups par seconde. Nous montrons que ce taux est suffisant pour observer la transition.

Nous avons également évoqué dans ce manuscrit un certain nombre d'améliorations et de développements qui sont nécessaires pour atteindre les objectifs métrologiques de l'expérience : déterminer le rapport de la masse du proton à celle de l'électron M avec une incertitude relative de quelques 10^{-10} .

Le piège de Paul hyperbolique utilisé jusqu'ici introduit très clairement une limitation du taux de transition à deux photons. Un piège de Paul linéaire actuellement à l'étude permettra d'utiliser plus d'ions avec une section de faisceau laser plus petite, et remplacera prochainement le piège hyperbolique existant.

Les calculs des corrections radiatives et relativistes prévoient actuellement les fréquences de transitions à quelques dizaines de kHz près. Bien qu'encore insuffisant pour une utilisation d'intérêt métrologique, cette prédiction définit des plages de fréquences suffisamment restreintes pour permettre de trouver les transitions expérimentalement. Les calculs de termes correctifs d'ordre supérieurs permettront prochainement d'obtenir une précision de l'ordre de quelques kHz ce qui permettra les comparaisons théorie-expérience avec un niveau d'incertitude relative de quelques 10^{-10} . Cela permettra de déterminer le rapport de la masse du proton à celle de l'électron avec une incertitude comparable, ou même meilleure que celle donnée par l'actuel ajustement des constantes fondamentales.

En ce qui concerne les évolutions à plus long terme, la réalisation de mesures d'intérêt métrologique nécessitera l'élimination de l'effet Doppler du second ordre qui apparaît aujourd'hui comme un facteur limitant de la mesure. A cause de la température élevée des ions dans le piège, l'élargissement et le déplacement de la transition par l'effet Doppler du second ordre sont de l'ordre de 10 kHz. Il est donc nécessaire de refroidir les ions pour atteindre une incertitude inférieure à 10 kHz. La méthode la plus simple pour refroidir des ions, l'utilisation d'un gaz tampon qui thermalise les ions à la température ambiante, n'est pas envisageable dans le cas des ions H_2^+ car ceux-ci sont très légers et réactifs. Il faudra donc utiliser la méthode du refroidissement sympathique par des ions eux-mêmes refroidis par laser [7]. Cette méthode permet d'atteindre des températures inférieures à 100 mK, et de réduire l'effet Doppler du second ordre d'environ 5 ordres de grandeur.

Les fréquences de transition à deux photons (sans tenir compte de la structure hyperfine) entre deux niveaux rovibrationnels de H_2^+ sont calculées en faisant la différence entre les énergies corrigées des deux niveaux considérés, obtenues à partir des énergies non relativistes données dans la table 1.1 et des corrections données dans la table 1.3. Pour une transition entre les niveaux rovibrationnels (L, v) et (L', v') , on pose :

$$\Delta E_0 = E_0(L', v') - E_0(L, v), \quad (4.1)$$

et pour i variant de 2 à 5,

$$\Delta E_i = E_i(L', v') - E_i(L, v). \quad (4.2)$$

Pour les transitions $(L = 0, v = 0) \rightarrow (L' = 0, v' = 1)$ et $(L = 2, v = 0) \rightarrow (L' = 2, v' = 1)$, les résultats sont donnés dans les tables 1.4 et 1.5. Les résultats pour les transitions $(L, 0) \rightarrow (L, 1)$ avec $L=1,3$ ou 4 et $(L, 0) \rightarrow (L', 1)$ avec $0 \leq L, L' \leq 3$ et $L \neq L'$ sont reportées en Annexe B.

Le contenu des trois colonnes de chiffres des tables est le suivant :

- **Colonne 2** La deuxième colonne donne, en MHz, la fréquence de transition non corrigée ΔE_0 , les corrections de l'ordre 2 à l'ordre 5 en α , et la fréquence de transition corrigée $\Delta E = \Delta E_0 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5$. La fréquence de transition à deux photons f_{2ph} est la moitié de ΔE . La dernière ligne des tableaux donne la longueur d'onde correspondante.
- **Colonne 3** La troisième colonne donne l'incertitude numérique δ_{num} définie de la manière suivante. Les fréquences de transition entre deux niveaux notés 1 et 2 sont fonction de 27 paramètres dont 9 constantes ($c, E_h, \alpha, a_0, M, R_p, B_{50}, A_{60}, A_{61}$) et 9 paramètres pour chacun des niveaux en jeu ($E_0, \kappa, < p_e^4 >, < \delta(r_1) >, < P_1^4 >, < R_{pe} >, < R_{pp} >, Q, \beta$). A l'exception de c , tous ces paramètres sont entachés d'une incertitude. Les incertitudes sur les constantes sont données dans la table 1.2. Les incertitudes sur les paramètres donnés dans la table 1.1 sont de 1 sur le dernier chiffre significatif. Les incertitudes sur les énergies non relativistes des niveaux 1 et 2 et sur κ n'interviennent qu'au niveau relatif de 10^{-12} et ne sont donc pas considérées dans les calculs. Dans l'hypothèse simplificatrice où les sources d'incertitude sont non corrélées, l'incertitude numérique δ_{num} sur la fréquence de transition est la somme quadratique des 22 sources d'incertitude restantes.
Dans le commentaire de chaque table de résultats, la liste des contributions des différents paramètres à l'incertitude finale est donnée par ordre décroissant d'importance. On remarque que l'incertitude sur la valeur de M domine les autres sources d'incertitude d'un ordre de grandeur.
- **Colonne 4** La quatrième colonne donne l'incertitude sur les termes des corrections d'ordre 4 et 5 en α qui ne sont que des estimations δ_{est} . Ces incertitudes sont prises égales à la contribution. Elles dominent pour l'instant le budget d'erreur d'un facteur 5 à 10. Notons que les corrections d'ordre α^4 ont déjà été calculées pour $L = 0$ [40] et le seront prochainement pour $L \neq 0$.

B.1 Transitions $L \rightarrow L$

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	65595618,428701	0,014235	0,039640
ΔE_2	1086,427645	0,003239	
ΔE_3	-275,740666	0,001977	
ΔE_4	-1,936804	0,000001	
ΔE_5	0,121038	0,000015	
	808,871213		0,078561
ΔE	65596427,299914	0,014740	0,089221
f_{2ph}	32798213,649957	0,007370	0,044611
λ_{2ph}	9,140511773	2,25e-10	1,36e-09

TAB. 4.2 – Transition $(L=1,v=0) \rightarrow (L'=1,v'=1)$. (M 1,42e-02) ($RP_e(2)$ 1,91e-03) ($RP_e(1)$ 1,91e-03) ($\beta(2)$ 1,41e-03) ($\beta(1)$ 1,37e-03) ($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03) (R_p 6,34e-04) (E_h 4,39e-04) ($p_e^4(2)$ 4,38e-04) ($p_e^4(1)$ 4,38e-04) ($Q(2)$ 1,30e-04) ($Q(1)$ 1,30e-04) (A_{61} 1,45e-05) ($Rp_p(2)$ 5,20e-06) (α 4,64e-06) (A_{60} 1,47e-06) ($Rp_p(1)$ 5,20e-07) (B_{50} 4,69e-08) ($P_1^4(2)$ 1,41e-08) ($P_1^4(1)$ 1,41e-09) (a_0 2,77e-10)) Valeurs en MHz.

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	65139049,141998	0,013923	0,039073
ΔE_2	1063,642653	0,003237	
ΔE_3	-271,770884	0,001966	
ΔE_4	-1,909079	0,000001	
ΔE_5	0,119305	0,000014	
	790,081995		0,077436
ΔE	65139839,223993	0,014437	0,087929
f_{2ph}	32569919,611997	0,007219	0,043964
λ_{2ph}	9,204580839	2,22e-10	1,35e-09

TAB. 4.3 – Transition $(L=3,v=0) \rightarrow (L'=3,v'=1)$. (M 1,39e-02) ($RP_e(2)$ 1,91e-03) ($RP_e(1)$ 1,91e-03) ($\beta(2)$ 1,40e-03) ($\beta(1)$ 1,36e-03) ($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03) (R_p 6,25e-04) ($p_e^4(2)$ 4,38e-04) ($p_e^4(1)$ 4,38e-04) (E_h 4,36e-04) ($Q(2)$ 1,30e-04) ($Q(1)$ 1,30e-04) (A_{61} 1,43e-05) ($Rp_p(2)$ 5,20e-06) (α 4,53e-06) (A_{60} 1,45e-06) ($Rp_p(1)$ 5,20e-07) (B_{50} 4,62e-08) ($P_1^4(2)$ 1,41e-08) ($P_1^4(1)$ 1,41e-08) (a_0 2,73e-10)) Valeurs en MHz.

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	64777218,554551	0,013678	
ΔE_2	1045,726625	0,003236	
ΔE_3	-268,649464	0,001957	
ΔE_4	-1,887268	0,000001	0,038626
ΔE_5	0,117942	0,000014	0,076552
	775,307835		
ΔE	64777993,862387	0,014199	0,086912
f_{2ph}	32388996,931193	0,007100	0,043456
λ_{2ph}	9,255996987	2,19e-10	1,34e-09

TAB. 4.4 – Transition $(L=4, v=0) \rightarrow (L'=4, v'=1)$. (M 1,37e-02) ($RP_e(2)$ 1,91e-03) ($RP_e(1)$ 1,91e-03) ($\beta(2)$ 1,39e-03) ($\beta(1)$ 1,36e-03) ($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03) (R_p 6,17e-04) ($p_e^4(2)$ 4,38e-04) ($p_e^4(1)$ 4,38e-04) (E_h 4,33e-04) ($Q(2)$ 1,30e-04) ($Q(1)$ 1,30e-04) (A_{61} 1,41e-05) ($Rp_p(2)$ 5,20e-06) (α 4,44e-06) (A_{60} 1,44e-06) ($Rp_p(1)$ 5,20e-07) (B_{50} 4,57e-08) ($P_1^4(2)$ 1,41e-08) ($P_1^4(1)$ 1,41e-08) (a_0 2,70e-10)) Valeurs en MHz.

B.2 Transitions $L \rightarrow L+2$

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	70635746,356131	0,016484	
ΔE_2	1268,751503	0,002638	
ΔE_3	-311,273283	0,001972	
ΔE_4	-2,187680	0,000001	0,044775
ΔE_5	0,136716	0,000016	0,088737
	955,427256		
ΔE	70636701,783387	0,016816	0,100806
f_{2ph}	35318350,891694	0,008408	0,050403
λ_{2ph}	8,488291509	2,38e-10	1,43e-09

TAB. 4.5 – Transition $(L=0, v=0) \rightarrow (L'=2, v'=1)$. (M 1,65e-02) ($RP_e(2)$ 1,91e-03) ($\beta(2)$ 1,41e-03) ($\beta(1)$ 1,37e-03) ($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03) (R_p 7,16e-04) (E_h 4,72e-04) ($p_e^4(2)$ 4,38e-04) ($p_e^4(1)$ 4,38e-04) ($Q(2)$ 1,30e-04) (A_{61} 1,64e-05) (α 5,52e-06) ($Rp_p(2)$ 5,20e-06) (A_{60} 1,66e-06) ($RP_e(1)$ 1,91e-07) ($Q(1)$ 1,30e-07) (B_{50} 5,30e-08) ($P_1^4(2)$ 1,41e-08) (a_0 3,13e-10) ($Rp_p(1)$ 5,20e-11) ($P_1^4(1)$ 1,41e-13)) Valeurs en MHz.

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	73798569,863072	0,017838	0,047926 0,094981
ΔE_2	1379,299261	0,003267	
ΔE_3	-333,058235	0,001972	
ΔE_4	-2,341623	0,000001	
ΔE_5	0,146336	0,000018	
	1044,045739		
ΔE	73799613,908811	0,018248	0,107941
f_{2ph}	36899806,954405	0,009124	0,053971
λ_{2ph}	8,124499360	2,47e-10	1,46e-09

TAB. 4.6 – Transition (L=1,v=0)→(L'=3,v'=1). (M 1,78e-02) ($RP_e(2)$ 1,91e-03)($RP_e(1)$ 1,91e-03)($\beta(2)$ 1,41e-03)($\beta(1)$ 1,36e-03)($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03)(R_p 7,66e-04)(E_h 4,94e-04)($p_e^4(2)$ 4,38e-04)($p_e^4(1)$ 4,38e-04)($Q(2)$ 1,30e-04) ($Q(1)$ 1,30e-04)(A_{61} 1,75e-05)(α 6,05e-06)($Rp_p(2)$ 5,20e-06)(A_{60} 1,78e-06)($Rp_p(1)$ 5,20e-07) (B_{50} 5,67e-08)($P_1^4(2)$ 1,41e-08)($P_1^4(1)$ 1,41e-09)(a_0 3,35e-10)) Valeurs en MHz.

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	76805119,277999	0,019073	0,050844 0,100766
ΔE_2	1480,461930	0,003279	
ΔE_3	-353,239703	0,001965	
ΔE_4	-2,484243	0,000001	
ΔE_5	0,155249	0,000019	
	1124,893233		
ΔE	76806244,171232	0,019458	0,114532
f_{2ph}	38403122,085616	0,009729	0,057266
λ_{2ph}	7,806460562	2,53e-10	1,49e-09

TAB. 4.7 – Transition (L=2,v=0)→(L'=4,v'=1). (M 1,91e-02) ($RP_e(2)$ 1,91e-03)($RP_e(1)$ 1,91e-03)($\beta(2)$ 1,41e-03)($\beta(1)$ 1,36e-03)($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03)(R_p 8,13e-04)(E_h 5,14e-04)($p_e^4(2)$ 4,38e-04)($p_e^4(1)$ 4,38e-04)($Q(2)$ 1,30e-04) ($Q(1)$ 1,30e-04)(A_{61} 1,86e-05)(α 6,53e-06)($Rp_p(2)$ 5,20e-06)(A_{60} 1,89e-06)($Rp_p(1)$ 5,20e-07) (B_{50} 6,01e-08)($P_1^4(2)$ 1,41e-08)($P_1^4(1)$ 1,41e-09)(a_0 3,56e-10)) Valeurs en MHz.

B.3 Transitions L→L-2

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	60464179,048567	0,011924	0,034392
ΔE_2	899,552300	0,002598	
ΔE_3	-239,416389	0,001972	
ΔE_4	-1,680384	0,000001	
ΔE_5	0,105013	0,000013	
	658,560540		0,068160
ΔE	60464837,609108	0,012371	0,077341
f_{2ph}	30232418,804554	0,006185	0,038670
λ_{2ph}	9,916257774	2,05e-10	1,28e-09

TAB. 4.8 – Transition (L=2,v=0)→(L'=0,v'=1). (M 1,19e-02) ($RP_e(1)$ 1,91e-03)($\beta(2)$ 1,41e-03)($\beta(1)$ 1,37e-03)($\delta r_1(2)$ 1,15e-03)($\delta r_1(1)$ 1,15e-03) (R_p 5,50e-04)($p_e^4(2)$ 4,38e-04)($p_e^4(1)$ 4,38e-04)(E_h 4,04e-04)($Q(1)$ 1,30e-04)(A_{61} 1,26e-05) (α 3,75e-06)(A_{60} 1,28e-06)($Rp_p(1)$ 5,20e-07)($RP_e(2)$ 1,91e-07)($Q(2)$ 1,30e-07)(B_{50} 4,07e-08) ($P_1^4(1)$ 1,41e-09)($Rp_p(2)$ 5,20e-10)(a_0 2,41e-10)($P_1^4(2)$ 1,41e-12)) Valeurs en MHz.

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	56936097,707627	0,010320	0,030787
ΔE_2	770,771037	0,003214	
ΔE_3	-214,453314	0,001971	
ΔE_4	-1,504259	0,000001	
ΔE_5	0,094006	0,000011	
	554,907469		0,061016
ΔE	56936652,615096	0,010998	0,069223
f_{2ph}	28468326,307548	0,005499	0,034611
λ_{2ph}	10,530737029	1,93e-10	1,22e-09

TAB. 4.9 – Transition (L=3,v=0)→(L'=1,v'=1). (M 1,03e-02) ($RP_e(2)$ 1,91e-03)($RP_e(1)$ 1,91e-03)($\beta(2)$ 1,40e-03)($\beta(1)$ 1,37e-03)($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03)(R_p 4,92e-04)($p_e^4(2)$ 4,38e-04)($p_e^4(1)$ 4,38e-04)(E_h 3,81e-04)($Q(2)$ 1,30e-04) ($Q(1)$ 1,30e-04)(A_{61} 1,13e-05)($Rp_p(2)$ 5,20e-06)(α 3,12e-06)(A_{60} 1,14e-06)($Rp_p(1)$ 5,20e-07) (B_{50} 3,64e-08)($P_1^4(2)$ 1,41e-08)($P_1^4(1)$ 1,41e-08)(a_0 2,15e-10)) Valeurs en MHz.

	Fréquences (MHz)	$\delta_{num}(MHz)$	$\delta_{est}(MHz)$
ΔE_0	53384513,612419	0,008716	
ΔE_2	642,527442	0,003206	
ΔE_3	-189,555286	0,001965	
ΔE_4	-1,328677	0,000001	0,027194
ΔE_5	0,083034	0,000010	0,053894
	451,726514		
ΔE	53384965,338933	0,009504	0,061110
f_{2ph}	26692482,669466	0,004752	0,030555
λ_{2ph}	11,231344110	1,78e-10	1,14e-09

TAB. 4.10 – Transition $(L=4, v=0) \rightarrow (L'=2, v'=1)$. (M 8,71e-03) ($RP_e(2)$ 1,91e-03) ($RP_e(1)$ 1,91e-03) ($\beta(2)$ 1,39e-03) ($\beta(1)$ 1,37e-03) ($\delta r_1(2)$ 1,15e-03) ($\delta r_1(1)$ 1,15e-03) ($p_e^4(2)$ 4,38e-04) ($p_e^4(1)$ 4,38e-04) (R_p 4,35e-04) (E_h 3,57e-04) ($Q(2)$ 1,30e-04) ($Q(1)$ 1,30e-04) (A_{61} 9,95e-06) ($Rp_p(2)$ 5,20e-06) (α 2,51e-06) (A_{60} 1,01e-06) ($Rp_p(1)$ 5,20e-07) (B_{50} 3,22e-08) ($P_1^4(2)$ 1,41e-08) ($P_1^4(1)$ 1,41e-08) (a_0 1,90e-10)) Valeurs en MHz.

C Structure hyperfine

C.1 Matrices réduites de S et I

Les éléments de matrice réduits de S pour le couplage $\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I}$ s'écrivent (appendice C de la référence [66], qui contient une erreur de frappe qui a été corrigée pour établir l'expression 4.5 ci-dessous) :

$$\langle SIF || S || SIF \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{S(S+1) + F(F+1) - I(I+1)} \sqrt{\frac{2F+1}{F(F+1)}} \quad (4.3)$$

$$\langle SIF+1 || S || SIF \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{((S+I+1)^2 - (F+1)^2)((F+1)^2 - (S-I)^2)}{F+1}} \quad (4.4)$$

$$\langle SIF-1 || S || SIF \rangle = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{((S+I+1)^2 - F^2)(F^2 - (S-I)^2)}{F}}. \quad (4.5)$$

En utilisant la relation :

$$\begin{aligned} \langle SIF || F || SIF' \rangle &= \langle SIF || S || SIF' \rangle + \langle SIF || I || SIF' \rangle \\ &= \delta_{FF'} \sqrt{F(F+1)(2F+1)} \end{aligned} \quad (4.6)$$

on obtient également les éléments de matrice réduits de I :

$$\begin{aligned} \langle SIF || I || SIF \rangle &= (F(F+1) - \frac{1}{2}\sqrt{S(S+1) + F(F+1) - I(I+1)}) \\ &\quad \times \sqrt{\frac{2F+1}{F(F+1)}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\langle SIF+1 || I || SIF \rangle = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{((S+I+1)^2 - (F+1)^2)((F+1)^2 - (S-I)^2)}{F+1}} \quad (4.8)$$

$$\langle SIF-1 || I || SIF \rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{((S+I+1)^2 - F^2)(F^2 - (S-I)^2)}{F}}. \quad (4.9)$$

Pour $S = \frac{1}{2}$ et $I = 1$, on obtient les matrices réduites de S et I données dans les équations 1.42 et 1.44.

C.2 Coefficients du hamiltonien de structure hyperfine 1.31

v	L	b_F	c_e	c_I	d_1	d_2
0	1	922,992	42,4163	$-4,168 \times 10^{-2}$	128,490	-0,2975
1	1	898,809	39,8122	$-4,035 \times 10^{-2}$	120,337	-0,2849
2	1	876,454	37,3276	$-3,893 \times 10^{-2}$	112,579	-0,2722
3	1	855,812	34,9468	$-3,742 \times 10^{-2}$	105,169	-0,2593
4	1	836,784	32,6546	$-3,583 \times 10^{-2}$	98,0587	-0,2462
4	1	819,280	30,4372	$-3,415 \times 10^{-2}$	91,2043	-0,2330
0	2		42,1625			
1	2		39,5716			
2	2		37,0992			
3	2		34,7295			
4	2		32,4479			
0	3	917,591	41,7866	$-4,076 \times 10^{-2}$	127,013	-0,2917
1	3	893,755	39,2152	$-3,944 \times 10^{-2}$	118,940	-0,2791
2	3	871,728	36,7608	$-3,803 \times 10^{-2}$	111,255	-0,2665
3	3	851,398	34,4078	$-3,654 \times 10^{-2}$	103,910	-0,2538
4	3	832,668	32,1416	$-3,496 \times 10^{-2}$	96,8597	-0,2409
0	4		41,2942			
1	4		38,7483			
2	4		36,3175			
3	4		33,9864			
4	4		31,7404			

TAB. 4.11 – Coefficients du hamiltonien de structure hyperfine issus de [58], exprimés en MHz.

Bibliographie

- [1] voir [http ://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html](http://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html)
- [2] Codata 2002 : P.J. Mohr, B.N. Taylor, Review of Modern Physics **77**, 1 (2002).
- [3] D.L. Farnham, R.S. Van Dyck, P.B. Schwinberg, Phys. Rev. Lett. **75**, 3598 (1995).
- [4] T. Beier, H. Häffner, N. Hermanspahn, S.G. Karshenboim, H.-J. Kluge, W. Quint, S. Stahl, J. Verdú, G. Werth, Phys. Rev. Lett. **88**, 011603 (2002).
- [5] W.H. Wing, G.A. Ruff, W.E. Lamb, J.J. Spezeski, Phys. Rev. Lett. **36**, 1488 (1976).
- [6] D. Bakalov, V.I. Korobov, S. Schiller, Phys. Rev. Lett. **97**, 243001 (2006).
- [7] B. Roth, J.C.J. Koelemeij, H. Daerr, S. Schiller, Phys. Rev. A **74**, 040501(R) (2006).
- [8] S. Schiller, V. Korobov, Phys. Rev. A **71**, 032505 (2005).
- [9] S. Schiller, Phys. Rev. Lett. **98**, 180801 (2007).
- [10] R. E. Moss, Mol. Phys. **78**(2), 371 (1993).
- [11] R. E. Moss, Mol. Phys. **80**, 1541 (1993).
- [12] R. E. Moss, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **78**, 371 (1993).
- [13] H.G. Dehmelt, K.B. Jefferts, Phys.Rev. **125**, 1318 (1962).
- [14] C.B. Richardson, K.B. Jefferts, H.G. Dehmelt, Phys.Rev. **165**, 81 (1968).
- [15] K. B. Jefferts, Phys. Rev. Lett. **23**, 1476 (1969).
- [16] F.V. Busch, G. Dunn, Phys. Rev. A **5**, 1726 (1972).
- [17] Y. Weijun, R. Alheit, G. Werth, Z. Phys. D **28**, 87-88 (1993).
- [18] A. Carrington, I. R. McNab, C. A. Mongomerie, Chem. Phys. Lett. **160**, 237 (1989).
- [19] A. Carrington, C. A. Leach, M. R. Viant, Chem. Phys. Lett. **206**, 77 (1993).
- [20] A.D.J. Critchley, A.N. Hughes, and I. McNab, Phys. Rev. Lett. **86**, 1725-1728 (2001).
- [21] Z.W. Fu, E.A. Hessels, S.R. Lundeen, Phys. Rev. A **46**, R5313 (1992).
- [22] P.L. Jacobson, D.S. Fisher, C.W. Fehrenback, W.G. Sturru, S.R. Lundeen, Phys. Rev. A **56**, R4361 (1997).
- [23] P.L. Jacobson, R.A. Komara, W.G. Sturru, S.R. Lundeen, Phys. Rev. A **62**, 012509 (2000).
- [24] D. Pavicic, A. Kiess, T.W. Hänsch, H. Finger, Phys. Rev. Lett. **94**, 163002 (2005).

- [25] J. H. Posthumus, Rep. Prog. Phys. **67**, 623 (2004).
- [26] B. Cagnac, G. Grynberg, F. Biraben, J. Physique **34**, 845 (1973).
- [27] M. Fischer, N. Kolachevsky, M. Zimmermann, R. Holzwarth, Th. Udem, T.W. Hänsch, M. Abgrall, J. Günter, I. Maksimovic, S. Bize, H. Marion, F. Pereira Dos Santos, P. Lemonde, G. Santarelli, P. Laurent, A. Clairon, C. Salomon, M. Haas, U.D. Jentschura, and C.H. Keitel, Phys. Rev. Lett. **92**, 230802 (2004).
- [28] C. Schwob, L. Jozefowski, B. de Beauvoir, L. Hilico, F. Nez, L. Julien, F. Biraben, O. Acef, A. Clairon, Phys. Rev. Lett. **21**, 4960 (1999). B. de Beauvoir, C. Schwob, O. Acef, L. Jozefowski, L. Hilico, F. Nez, L. Julien, A. Clairon, et F. Biraben, Eur. Phys. J. D **12**, 61-93 (2000).
- [29] R.S. Van Dyck Jr., S.L. Zafonte, P.B. Schwinberg, Hyperfine Interact. **163**, 132 (2001).
- [30] P. Cladé, E. de Mirandes, M. Cadoret, S. Guellati-Khelifa, C. Schwob, F. Nez, L. Julien, F. Biraben, Phys. Rev. Lett. **96**, 033001 (2006).
- [31] A. Wicht, J.M. Hensley, E. Sarajlic, S. Chu, Phys. Scripta **T102**, 82 (2002)
- [32] V. Gerginov, K. Calkins, C.E. Tanner, J.J. McFerran, S. Diddams, A. Bartels, L. Hollberg, Phys. Rev. A **73**, 032504 (2006).
- [33] H. Müller, S.-W. Chiow, Q. Long, C. Vo, S. Chu, Appl. Phys. B **74**, 633-642 (2006).
- [34] L. Hilico, N. Billy, B. Grémaud and D. Delande, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **34**, 1-17 (2001).
- [35] J.C.J. Koelemeij, B. Roth, A. Wicht, I. Ernsting, and S. Schiller, Phys. Rev. Lett. **98**, 173002 (2007).
- [36] B. Grémaud, D. Delande, N. Billy, J. Phys. B **31**, 383 (1998).
- [37] M.H. Howells, R.A. Kennedy, J. Chem. Faraday. Trans. **86**(21), 3495-3503 (1990).
- [38] R. Bukowski, B. Jeziorski, R. Moszynski and W. Kolos, International Journal of Quantum Chemistry **42**, 287-319 (1992).
- [39] J.-Ph. Karr, F. Bielsa, T. Valenzuela Salazar, A. Douillet, L. Hilico, V. Korobov, Can. J. Phys. **85**, 497-507 (2007).
- [40] B. Roth, J. Koelemeij, S. Schiller, L. Hilico, J.-Ph. Karr, V. Korobov, D. Bakalov, Springer 2007, Lecture Notes in Physics, Ed ; S. Karshenboim, *Precision Spectroscopy of Molecular Hydrogen Atoms : Towards Frequency Metrology of Particle Mass*
- [41] S. Kilic, "Le problème coulombien à trois corps : états liés, résonances et interaction avec la lumière, vers la spectroscopie vibrationnelle dans H₂⁺.", Thèse, 2005. Université de Paris VI.
- [42] E.A. Hylleraas, Z. Phys. **71**, 739 (1931).
- [43] J.M. Taylor, Zong-Chao Yan, A. Dalgarno, J.F. Babb, Mol. Phys. **97**, 25-35 (1999).
- [44] M.M. Cassar and G.W.F. Drake, J. Phys. B **37**, 2485-2492 (2004).
- [45] D. H. Bailey, A.M. Frolov, J. Phys. B **35**, 4287 (2002).

-
- [46] C. Schwartz, arXiv :Physics/0208004 (2002).
- [47] C. Schwartz, arXiv :math-ph/0605018 (2006).
- [48] V. I. Korobov, Phys. Rev. A **61**, 064503 (2000).
- [49] C.L. Pekeris, Phys. Rev. **112**, 1649 - 1658 (1958).
- [50] J.-Ph. Karr and L. Hilico, J. Phys. B **38**, 853-866 (2005).
- [51] L. Hilico, N. Billy, B. Grémaud and D. Delande, Eur. Phys. J. D **12**, 449-466 (2000).
- [52] T. K. Rebane, A.V. Filinsky, Physics of Atomic Nucléi **60**, 1816 (1997).
- [53] F. Arias de Saaverdra, E. Buendía, F.J. Gálvez, A. Sarsa, Eur. Phys. J. D **13**, 201 (2001).
- [54] A.S. Coolidge, H.M. James, Phys. Rev. **51**, 855 (1937).
- [55] J Ph Karr and L. Hilico, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **39** 2095-2105 (2006).
- [56] V.I. Korobov, Phys. Rev. A **73**, 024502 (2006).
- [57] V.I. Korobov, Phys. Rev. A **74**, 052506 (2006).
- [58] V.I. Korobov, L. Hilico and J.-Ph. Karr, Phys. Rev. A **74**, 040502(R) (2006).
- [59] H. A. Bethe, E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One and two electron atoms*, (Plenum, New-York, 1977).
- [60] H. Araki, Prog. Theor. Physi. **17**, 619 (1957).
- [61] J. Sucher, Phys. Rev. **109**, 1010 (1958).
- [62] V.B. Berestetsky, E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevsky, *Relativistic Quantum Theory* (Pergamon, Oxford, 1982).
- [63] V.I. Korobov and T.S. Tsogbayar, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **40**, 2661-2669 (2007).
- [64] A. Carrington, C.A. Leach, R.E. Moss, T.C. Steimle, M.R. Viant and Y.D. West, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89**(4), 603-614 (1993).
- [65] G. Grynberg, "Spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler. Application à l'étude du sodium et du néon.", Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie (P6), avril 1976.
- [66] A. Messiah, *Mécanique quantique*, ed. Dunod, Paris 1995.
- [67] R. A. Hegstrom, Phys. Rev. A **19**, 17 (1979).
- [68] G. Gabrielse, A. Khabbaz, D. S. Hall, C. Heimann and H. Kalinowsky, W. Jhe, Phys. Rev. Lett. **82**, 3198 (1999).
- [69] A. Steane, Appl. Phys. B **64**, 623-642 (1997).
- [70] C. Monroe, D.M. Meekhof, B.E. King, W.M. Itano, D.J. Wineland, Phys. Rev. Lett. **75**, 4714 (1995).
- [71] L. Tian, R. Blatt, P. Zoller, Eur. Phys. J. D **32**, 201-208 (2005).

- [72] C. Champenois, M. Houssin, C. Lisowski, G. Hagel, M. Knoop, M. Vedel, F. Vedel, Phys. Lett. A **331/5**, 298-311 (2004).
- [73] P. Dubé, A.A. Madej, J.E. Bernard, L. Marmet, J.-J. Boulanger, S. Cundy, Phys. Rev. Lett. **95**, 033001 (2005).
- [74] M. Eichenseer, A. Yu Nevsky, C. Schwedes, J. Von Zanthier, H. Walther, J. Phys. B **36**, 553-559 (2003).
- [75] U. Tanaka, S. Bize, C.E. Tanner, R.E. Drullinger, S.A. Diddams, L. Hollberg, W.M. Itano, D.J. Wineland, J.C. Bergquist, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **36**, 545-551 (2003).
- [76] W. Paul, Nobel Lecture, Rev. Mod. Phys. **62**, 531 (1990).
- [77] P.K. Ghosh, Ion trap, Clarendon Press, Oxford (1995).
- [78] F.G. Major, V.N. Gheorghe, G. Werth, Charged Particle Traps, Ed. Springer, Berlin (2005).
- [79] M. Abramovitz, I. A. Stegun, Handbook of mathematical functions, Ed. Dover Publications, New-York, 1972.
- [80] R. Alheit, C. Hennig, R. Morgenstern, F. Vedel, G. Werth, Appl. Phys. B **61**, 277-283 (1995).
- [81] F. Vedel, J. André, M. Vedel, G. Brincourt, Phys. Rev. A **27**, 2321 (1983).
- [82] X. Liu, D.E. Shemansky, The Astrophysical Journal **614**, 1132-1142 (2004).
- [83] R.W.W. Alheit, "Speicherung und laserinduzierte photodissoziation von H₂⁺ in einer Paul falle.", thèse, 1997. Université Johannes Gutenberg, Mainz.
- [84] C. Cohen-Tannoudji, Ions piégés, refroidissement radiatif et applications, cours du collège de France (1985-1986).
- [85] G. Dunn, Phys. Rev. **172**, 1 (1968).
- [86] D. Rolland, A.A. Specht, M.W. Blades, J.W. Hepburn, Chem. Phys. Lett. **373**, 292-298 (2003).
- [87] F. Bielsa, A. Douillet, T. Valenzuela, J.-P. Karr, and L. Hilico, Optics Letters **32**, 1641 (2007).
- [88] F. Bielsa, K. Djerroud, A. Goncharov, A. Douillet, T. Valenzuela, C. Daussy, L. Hilico, and A. Amy-Klein, à paraître dans Journal of Molecular Spectroscopy, DOI : 10.1016/j.jms.2007.10.003.
- [89] C. Freed, L.C. Bardley, R.G. O'Donnel, IEEE Journal of Quantum Electronics **16**, 1195 (1980).
- [90] Orazio Svelto, *Principles of lasers*, Ed. Plenum Press New York (1982).
- [91] M. C. Richardson, IEEE Journal of Quantum Electronics **9**, 236 (1973).
- [92] B.H. Bransden and C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Ed. Pearson Education, Edinburgh (2003).
- [93] R. F. Kazarimov, R. A. Suris, Sov. Phys. Semi-cond. **5**, 207 (1971).

-
- [94] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, *Science* **264**, 553-556 (1994).
- [95] F. Capasso, K. Mohammed, A. Y. Cho, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **22**, 1853 (1986).
- [96] <http://www.alpeslasers.ch>
- [97] B. Parvitte, C. Thiébeaux, D. Courtois, *Spectrochimica Acta A* **55**, 2027 (1999).
- [98] M. Dhib, N. Ibrahim, P. Chelin, M.A. Echargui, H. Aroui, J. Orphal, *Journal of Molecular Spectroscopy* **242**, 83-89 (2007).
- [99] J. Devenson, D. Barate, O. Cathabard, R. Teissier, and A. N. Baranov, *Applied Physics Letters* **89**, 191115 (2006).
- [100] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Ilegems, E. Gini, and H. Melchior, *Science* **295**, 301-305 (2002).
- [101] Q. Yang, C. Manz, W. Bronner, Ch. Mann, L. Kirste, K. Kolher, J. Wagner, *Applied Physics Letters* **86**, 131107 (2005).
- [102] C. H. Henry, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **18**, 259 (1982).
- [103] A. L. Schawlow, C. H. Townes, *Physical Review* **112**, 1940 (1958).
- [104] C. R. Webster, G. J. Flesch, D. C. Scott, J. E. Sawnson, R. D. May, W. S. Woodward, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J.N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, *Applied Optics*, **40**, 321 (2001).
- [105] B. A. Paldus, C.C Harb, T. G. Spence, R. N. Zare, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, *Optics Letters*, **25**, 666 (2000).
- [106] J. T. Remillard, D. Uy, W. H. Weber, F. Capasso, C. Gmachl, A. L. Hutchinson, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. Y. Cho, *Optics Express*, **7**, 243 (2000).
- [107] A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J.N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, *Optics Letters*, **24**, 1762 (1999).
- [108] K. Namjou, S. Cai, E. A. Whittaker, J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, A. Y. Cho, *Optics Letters*, **23**, 219 (1998).
- [109] A. Amy-Klein, H. Vigué, C. Chardonnet, *Journal of Molecular Spectroscopy* **228**, 206-212 (2004).
- [110] HITRAN database. L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Wander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, *J. Quant. Spec. Rad. Tr* **96**, 139 (2005)
- [111] P. de Bièvre, N. E. Holden, I. L. Barnes, *Journal of Physical Chemistry, reference data* **13**, 809-91 (1984). *Isotopic abundances and atomic weights of the elements*.
- [112] P. Khare, N. Kumar, S. S. Srivastava, *Review of Geophysics* **37**, 227 (1999).

- [113] M. Rosenbluh, R. J. Temkin, K. J. Button, *Applied Optics* **15**, 2635 (1976). J. J. Gallagher, M. D. Blue, B. Bean, S. Perkowitz, *Infrared Physics* **17**, 43 (1977).
- [114] D. Weidmann, L. Joly, V. Parpillon, D. Courtois, Y. Bonetti, T. Aellen, M. Beck, J. Faist, D. Hofstetter, *Optics Letters* **28**, 704 (2003).
- [115] H. Ganser, B. Frech, A. Jentsch, M. Murtz, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, W. Urban, *Opt. Comm.* **197**, 127 (2001).
- [116] G. Wysocki, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. Maulini, J. M. Bulliard, J. Faist, *Appl. Phys. B* **81**, 769-777 (2005).
- [117] R. Maulini, D. A. Yarekha, J-M. Bulliard, M. Giovannini, J. Faist, E. Gini, *Optics Letters* **30**, 2584 (2005).
- [118] C. Peng, H.L. Zhang, H. Q. Le, *Appl. Phys. Letters*, **83**, 4098 (2003).
- [119] G. P. Luo, C. Peng, H. Q. Le, H. Lee, W-Y. Hwang, B. Ishaug, J. Zheng, *Journal of Quantum Electronics*, **38**, 486 (2002).
- [120] G. Totschnig, F. Winter, V Pustogov, J. Faist, A. Müller, *Optics Letters*, **27**, 1788 (2002).
- [121] G. P. Luo, C. Peng, H. Q. Le, S. S. Pei, W-Y. Hwang, B. Ishaug, J. Um, James N. Baillargeon, C-H. Lin, *Appl. Phys. Letters*, **78**, 2834
- [122] R. M. Williams, J. F. Kelly, J. S. Hartman, S. W. Sharpe, M. S. Taubman, J. L. Hall, F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. Y. Cho, *Optics Letters* **27**, 1844 (1999).
- [123] R. M. Taubman, T. L. Myers, B. D. Cannon, R. M. Williams, F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, A. Y. Cho, *Optics Letters* **27**, 2164 (2002).
- [124] R.W. Drever, J.L. Hall, F.V. Kowalski, J. Hough, G.M. Ford, A.J. Munley, H. Ward, *App. Phys. B* **31**, 97 (1983).
- [125] A. L. Betz, R. T. Boreiko, B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, J. L. Reno, *Optics Letters*, **30**, 1837 (2005).
- [126] A. Baryshev, J. N. Hovenier, A. J. L. Adam, I. Kasalynas, J. R. Gao, T. O. Klaassen, B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, J. L. Reno, *Applied Physics Letters*, **89**, 031115 (2006).(2001).
- [127] E. Willemot, D. Dangoisse, J. Bellet, *J. Mol. Spec* **77**, 161-168 (1979).
- [128] B.M. Landsberg, D. Crocker, R. B. Butcher, *J. Mol. Spec* **92**, 67-76 (1982).
- [129] H.-T. Ma, R. J. Butcher, *J. Mol. Spec.* **107**, 284-291 (1984).
- [130] R. E. Bumgarner, J.-In Choe, S. G. Kukolich, *J. Mol. Spec* **132**261-276 (1988).
- [131] T.L. Tan, K.L. Goh, P.P. Ong, H.H. Teo, *J. Mol. Spec.* **202**, 194-206 (2000).
- [132] O.I. Baskakov, J. Demaison, *Journal of Molecular spectroscopy* **211**, 262 (2002).
- [133] O.I. Baskakov, I.A. Markov, E.A. Alekseev, R.A. Motiyenko, J. Lohilahti, V.-M. Horneman, B.P. Winnewisser, I.R. Medvedev, F.C. De Lucia, *Journal of molecular structure* **795**, 54-77 (2006).

- [134] J. Vander Auwera, K. Didriche, A. Perrin, F. Keller, *Journal of Chemical Physics* **126**, 124311 (2007).
- [135] A. Perrin, J. Vander Auwera, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfert JQRST* 2007, doi :10.1016/j.jqrst.2007.05.002.
- [136] C. J. Bordé, J. L. Hall, C. V. Kunasz, et D. G. Hummer, *Phys. Rev. A* **14**, 236 (1976).
- [137] *High resolution spectroscopy*, Ed. K. Shimoda, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (1976).
- [138] H. Kogelnik, T. Li, *Applied Optics* **5**, 1550 (1966).
- [139] V. Bernard, C. Daussy, G. Nogues, L. Constantin, P. E. Durand, A. Amy-Klein, A. Van Lerberghe, C. Chardonnet, *IEEE Journal of Quantul Electronics* **33**, 1282 (1997).
- [140] A. Amy-Klein, A. Goncharov, M. Guinet, C. Daussy, O. Lopez, A. Shelkovnikov, C. Chardonnet, *Optics Letters***30**, 3320 (2005).
- [141] D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall, S. T. Cundiff, *Science* **288**, 635 (2000).
- [142] G. Santarelli, A. Clairon, S.N. Lea, G.M. Tino, *Opt. Comm.* **104**, 339 (1994).
- [143] F.M. Gardner, *Phaselock technique* (Ed. Wiley-intersciences, 1979).
- [144] A. Blanchard, *Phase-locked loops : applications to coherent receiver design*, (Ed. Wiley, New York, 1976).
- [145] J. Vanier, C. Audouin, *The quantum physics of Atomic Frequency Standards Vol. 2*, Ed. Adam Hilger, Bristol 1989.
- [146] A. Makdissi, [http ://www.alamath.com/alavar.html](http://www.alamath.com/alavar.html).

Résumé :

La détermination du rapport de la masse du proton à celle de l'électron par le biais de la spectroscopie vibrationnelle H_2^+ nécessite une détermination théorique et expérimentale des fréquences de transition avec une incertitude de l'ordre du kHz. Les calculs de corrections radiatives et relativistes les plus précis atteignent aujourd'hui une incertitude de quelques dizaines de kHz ce qui rend possible une expérience de spectroscopie haute résolution. Le dispositif expérimental que nous avons mis en place s'articule autour de deux axes. Le premier est le dispositif de préparation des ions et de détection de la transition. Celui-ci se base sur la photodissociation sélective des niveaux vibrationnels des ions H_2^+ confinés dans un piège de Paul hyperbolique. Le deuxième est une source laser accordable autour de 9.2 microns, spectralement étroite au niveau du kHz et stable, émettant environ 50 mW en régime continu. Cette source nous a permis de réaliser la spectroscopie haute résolution de l'acide formique.

Mots clés :

- H_2^+
- piège de Paul hyperbolique
- laser à cascade quantique (QCL)
- laser à CO_2
- stabilisation de laser
- acide formique

Abstract :

The proton to electron mass ratio determination by using H_2^+ vibrational spectroscopy requires theoretical and experimental determinations of the transition frequencies with an uncertainty in the kHz range. Nowadays, the relativistic and radiative corrections computations reach an uncertainty of a few tens of kHz which allow a high resolution spectroscopy experiment. The experiment we have built is composed of two parts. The first is the setup for preparing the ions cloud and detecting the transition. It is based on the selective photodissociation of H_2^+ vibrational states in an hyperbolic Paul Trap. The second part is a laser source tunable in the 9.2 microns range, with a linewidth of the ordre of 1 kHz, a stability of the order of 10 Hz at 100s and an optical power of 50 mW in cw regime. This source allowed us to realize the formic acid high resolution spectroscopy.

Keywords :

- H_2^+
- hyperbolic Paul trap
- quantum cascade laser (QCL)
- CO_2 laser
- laser stabilization
- formic acid