

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectroscopie d'absorption saturée de diverses molécules au moyen des lasers à gaz carbonique et à protoxyde d'azote.* Note (*) de M. **CHRISTIAN BORDÉ**, présentée par M. Alfred Kastler.

De très nombreuses raies d'absorption saturée correspondant à des transitions de vibration-rotation du pentafluorure de phosphore, du dichlorodifluorométhane, de l'hexafluorure de soufre, de l'ammoniac et de l'éthylène ont été obtenues avec les lasers à gaz carbonique et à protoxyde d'azote.

La spectroscopie d'absorption saturée utilise la transposition en spectroscopie d'absorption du phénomène de « Lamb dip » dans le spectre d'émission des lasers à gaz ⁽¹⁾. Elle repose sur le fait que la saturation de l'absorption d'une onde plane par une deuxième onde de même fréquence mais de vecteur d'onde opposé, ne peut avoir lieu que pour le centre d'une raie Doppler. En effet, seules les molécules de vitesse axiale nulle peuvent interagir avec les deux ondes puisque celles-ci ne subissent pas de décalage Doppler dans le référentiel de ces molécules. La susceptibilité non linéaire correspondante du milieu n'est donc pas élargie par l'effet Doppler du premier ordre en v/c et ne subit plus que les causes d'élargissement homogène. Cette méthode est particulièrement intéressante dans le cas des transitions de vibration-rotation des molécules pour lesquelles, à basse pression, cet élargissement homogène peut être rendu très faible par rapport à la largeur Doppler. Le gaz absorbant peut être placé dans la cavité laser, c'est la méthode inaugurée par Lee et Skolnick ⁽²⁾ et remarquablement mise à profit par Barger et Hall pour le méthane à $3,39 \mu$ ⁽³⁾. Il est plus souple, lorsqu'on dispose d'une densité d'énergie suffisante, d'utiliser une cuve extérieure à la cavité laser, dans laquelle la lumière effectue un simple aller et retour. C'est la méthode déjà utilisée par plusieurs auteurs pour SF₆ [⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾] et pour NH₂D ⁽⁷⁾. Nous avons utilisé une variante de cette dernière technique pour nos expériences (*fig. 1*). Le laser source est celui déjà utilisé pour l'étude du « Lamb dip » dans le gaz carbonique ⁽⁸⁾. La longueur de la cavité a été ramenée à 1,48 m, celle de la décharge à 90 cm et un réseau Jobin et Yvon remplace le prisme. Ce laser est alimenté par un flux du mélange gazeux CO₂ + air + He ou N₂O + N₂ + He sous une pression totale de 8 à 10 Torr. Seule l'énergie diffractée dans l'ordre — 1 du réseau est utilisée. Cette énergie varie entre 50 et 500 mW suivant les transitions laser. La fréquence de l'oscillation est balayée en appliquant une tension en dents de scie sur une céramique piézoélectrique modifiant la longueur de la cavité. Cette variation de longueur est contrôlée au moyen d'un interféromètre de Twyman-Green éclairé par un laser à He-Ne. La longueur d'onde de la transition laser est contrôlée au moyen d'un monochromateur Perkin-Elmer et la plage de réglage en fréquence varie suivant le gain de cette transition de quelques mégahertz à 100 MHz.

Le faisceau laser après réflexion sur les miroirs M_1 et M_2 est divisé par une lame de KCl légèrement prismatique S_1 en un faisceau de saturation de forte intensité traversant la lame et un faisceau sonde réfléchi par celle-ci. Le faisceau sonde après réflexion sur les miroirs M_3 et M_4 et traversée de la cuve de longueur 9 m est partiellement réfléchi par la séparatrice S_2 et envoyé sur une thermopile Perkin-Elmer D. Les deux faisceaux se pro-

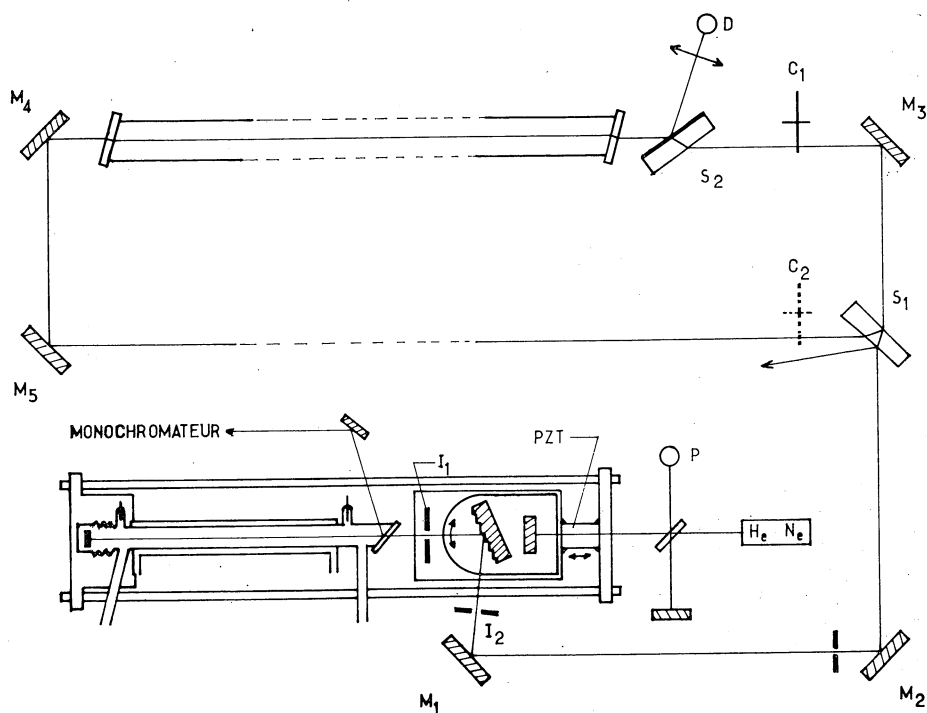


Fig. 1.

pagent donc en sens inverse dans la cuve et peuvent être modulés indépendamment suivant la position C_1 ou C_2 d'un modulateur 13 Hz.

La figure 2 montre un exemple des enregistrements obtenus. On a enregistré successivement en fonction de la tension appliquée à la céramique : en A les franges d'étalonnage donnant la variation de position du réseau, c'est-à-dire un étalonnage grossier en fréquence (chaque interfrange correspond environ à 6,4 MHz et la fréquence augmente de droite à gauche); en B le profil d'émission du laser compté positivement vers le haut; en C le signal donné par la thermopile en modulant le faisceau sonde, compté positivement vers le bas; en D le même signal en ne modulant que le faisceau de saturation, ce qui ne laisse subsister que les pics d'absorption saturée.

RÉSULTATS. — 1. *Le pentafluorure de phosphore* possède deux bandes d'absorption forte dans la région spectrale qui nous intéresse :

1° une bande parallèle ν_3 centrée vers 946 cm^{-1} qui recouvre en partie la branche P de la transition $00^0_1-(10^0_0)_1$ du laser à CO_2 et la branche R

de la transition $00^0_1-10^0_0$ du laser à N_2O . Nous avons obtenu pour des pressions de PF_3 , variant entre 10 et 20 μ de mercure des pics d'absorption saturée pour les raies P(4) à P(32) [sauf P(20)] du laser à CO_2 et pour les raies R(8) à R(23) excepté R(14) du laser à N_2O . On obtient en général pour chaque raie du laser source plusieurs raies d'absorption saturée (jusqu'à une vingtaine) ;

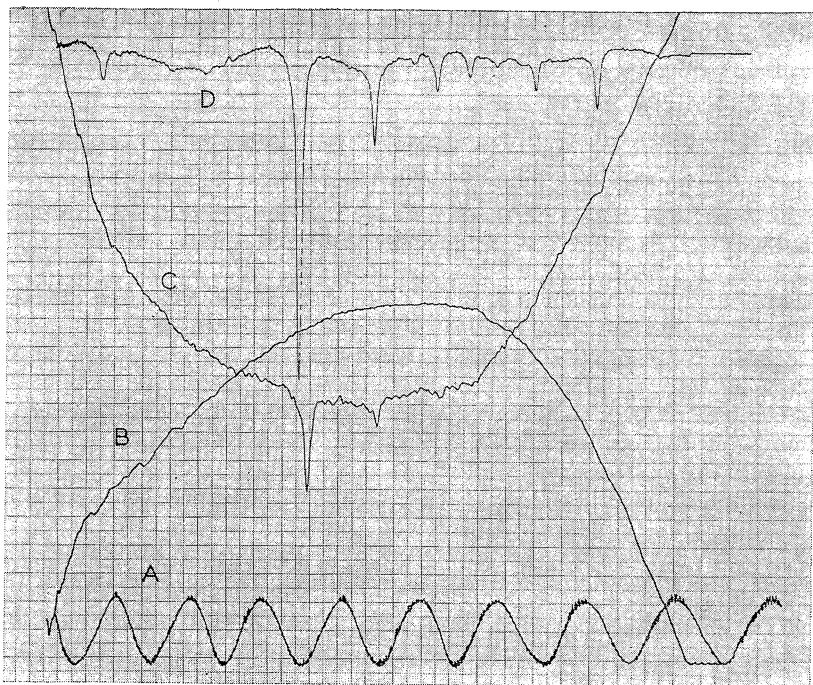


Fig. 2.

2° une bande perpendiculaire ν_3 vers 1025 cm^{-1} ; cette bande recouvre une partie de la branche P de la transition $00^0_1-(10^0_0)_{II}$ du laser à CO_2 et nous avons obtenu des spectres pour les raies P(32, 36, 38, 40, 42, 44, 46) de cette bande pour des pressions de PF_3 de 10 à 20 μ de mercure. A titre d'exemple la figure 2 montre le spectre obtenu pour P(44).

2. La dichlorodifluorométhane donne des spectres d'absorption saturée pour les raies du laser à CO_2 , P(26, 28, 30, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52) de la transition $00^0_1-(10^0_0)_I$ et P(19) de la transition $01^4_1-(11^1_0)_I$ et pour les raies du laser à N_2O , P(10, 11, 13, 14, 15, 16, 19, 20) de la transition $00^0_1-10^0_0$.

3. L'hexafluorure de soufre a déjà permis à plusieurs auteurs [(⁴), (⁵), (⁶)] d'obtenir des pics pour plusieurs raies de la branche P de la transition $00^0_1-(10^0_0)_I$ du laser à CO_2 . Nous avons obtenu des spectres pour les raies P(12) à P(24) de cette transition et également pour les transitions R(5) et R(9) à R(15) du laser à N_2O .

4. Enfin le laser à N_2O nous a permis d'obtenir une raie de l'ammoniac à $927,74 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la transition $aQ(8,7)$ ⁽⁹⁾ et une raie de l'éthylène non identifiée à $921,4 \text{ cm}^{-1}$ en quasi coïncidence respectivement avec les raies P(13) et P(20) de N_2O .

Les demi-largeurs minimales des raies obtenues varient entre 100 et 200 kHz et sont probablement en grande partie dues aux vibrations acoustiques des miroirs du laser pendant le temps d'enregistrement de ces raies à cause du manque de rapidité des thermopiles. D'ores et déjà les pics obtenus offrent de très nombreuses possibilités pour stabiliser en fréquence les lasers à CO_2 et à N_2O .

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) W. E. LAMB, *Phys. Rev.*, 134 A, 1964, p. 1429.

(2) P. H. LEE et M. L. SKOLNICK, *Appl. Phys. Lett.*, 10, 1967, p. 303.

(3) R. L. BARGER et J. L. HALL, *Phys. Rev. Lett.*, 22, 1969, p. 4.

(4) P. RABINOWITZ, R. KELLER et J. T. LA TOURRETTE, *Appl. Phys. Lett.*, 14, 1969, p. 376.

(5) F. SHIMIZU, *Appl. Phys. Lett.*, 14, 1969, p. 378.

(6) N. G. BASOV, I. N. KOMPANETS, O. N. KOMPANETS, V. S. LETOKHOV et V. V. NIKITIN, *J.E.T.P. Lett.*, 9, 1969, p. 345.

(7) R. G. BREWER, M. J. KELLY et A. JAVAN, *Phys. Rev. Lett.*, 23, 1969, p. 559.

(8) C. BORDÉ et L. HENRY, *I.E.E.E. J. Quant. Elec.*, QE-4, 1968, p. 874. Erratum, QE-6, 1970, p. 81.

(9) J. S. GARING, H. H. NIELSEN et K. N. RAO, *J. Mol. Spectrosc.*, 3, 1959, p. 496.

(Laboratoire de Spectroscopie moléculaire
associé au C.N.R.S.,
Tour 13, 9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5^e.)