

SPECTROSCOPIE. — *Forme de raie en spectroscopie à deux quanta sans élargissement Doppler.* Note (*) de M. Christian Bordé, présentée par M. Alfred Kastler.

On présente une analyse semi-classique de la forme des raies en spectroscopie à deux quanta sans élargissement Doppler qui permet de tenir compte du temps fini de traversée du faisceau par les molécules et de l'effet Doppler du deuxième ordre.

Nous nous proposons dans cette Note de présenter un profil de raie pour la spectroscopie à deux quanta sans élargissement Doppler ⁽¹⁾ permettant d'inclure l'influence de la structure géométrique des faisceaux laser ainsi que celle de l'effet Doppler du deuxième ordre. Le calcul de cette forme de raie est une extension naturelle de la théorie développée pour l'absorption saturée ⁽²⁾. On considère cette fois un système de trois niveaux d'énergies $E_a < E_b < E_c$. Les molécules peuvent effectuer des transitions à deux quanta du niveau a vers le niveau c sous l'influence du champ

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left\{ E_0^+ U_0^+(\mathbf{r}) \exp [i(\omega_+ t - k_+ z + \varphi^+)] + E_0^- U_0^-(\mathbf{r}) \exp [i(\omega_- t + k_- z + \varphi^-)] \right\},$$

où les fonctions

$$U_0^\pm(\mathbf{r}) = L^\pm(z) \exp \left[-L^\pm(z) \frac{x^2 + y^2}{w_\pm^2} \right]$$

traduisent la géométrie gaussienne des faisceaux et comportent des formes de Lorentz complexes $L^\pm(z)$. On se place dans l'approximation dipolaire électrique et les éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction sont notés : $V_{\alpha\beta} = -\mu_{\alpha\beta} \mathcal{E}$.

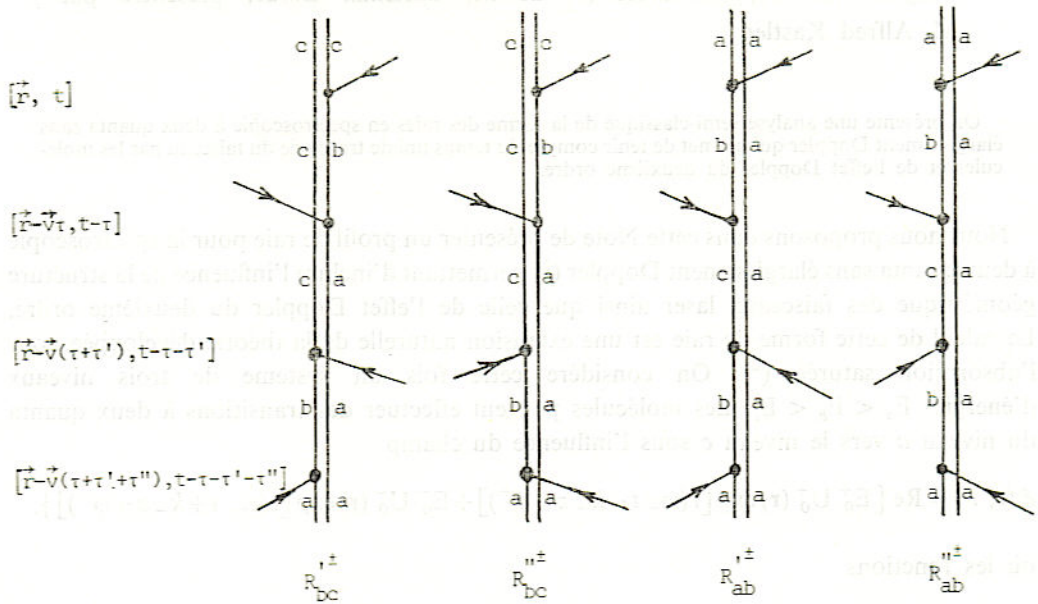
On suppose de plus que $V_{ac} = 0$ et que seul le niveau a est peuplé en l'absence d'irradiation. La population correspondante est écrite $n_0 F(\mathbf{v})$ où $F(\mathbf{v})$ est la distribution normée de vitesses de Maxwell. On fera systématiquement l'approximation des ondes tournantes dans ce calcul.

La puissance absorbée par unité de longueur s'obtient pour chaque onde en projetant la polarisation électrique sur le champ correspondant :

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{abs}^\pm}{\partial z} &= \omega_\pm E_0^\pm \text{Im} \int dx dy d^3 v [\mu_{bc} \rho_{cb}(\mathbf{v}) + \mu_{ab} \rho_{ba}(\mathbf{v})] U_0^\pm \\ &\times \exp [i(\omega_\pm t \mp k_\pm z + \varphi_\pm)] = n_0 \hbar \omega_\pm (R_{bc}^\pm + R_{ab}^\pm). \end{aligned}$$

Les éléments non diagonaux de la matrice densité $\rho_{cb}(\mathbf{v})$ et $\rho_{ba}(\mathbf{v})$ sont calculés à l'ordre 3 à partir des équations habituelles pour la matrice densité moléculaire. On ne conserve que les termes relatifs à l'absorption à deux quanta conduisant à un élargissement Doppler réduit et à des variations lentes de R_{bc}^\pm et R_{ab}^\pm avec t et z . Tous ces termes possèdent la même structure et peuvent être schématisés par un diagramme. Les quatre diagrammes relatifs à l'une des deux ondes sont représentés sur la figure. Ces diagrammes présentent plusieurs perfectionnements par rapport à ceux utilisés pour l'absorption saturée ⁽²⁾. Tout d'abord

une interaction est représentée par une ligne montante ou descendante selon qu'il s'agit de la partie à fréquence négative ou positive du champ, et par une ligne venant de la gauche ou de la droite suivant le sens de propagation de la lumière le long de l'axe de z . Ensuite une ligne verticale distincte est affectée à chaque indice des éléments de la matrice



densité suivant l'axe des temps. Nous n'écrivons, à titre d'exemple, que le terme correspondant au premier de ces diagrammes (et son complexe conjugué) :

$$\begin{aligned}
 R_{bc}^{\pm} = 2 \operatorname{Re} \left\{ -i \Omega_{bc}^{\pm} \int dx dy d^3 v F(v) U_0^{\pm}(r) \exp [\mp i k_{\pm} z + i \omega_{\pm} t + i \varphi^{\pm}] \right. \\
 \times (-i \Omega_{ab}^{\mp}) \int_0^{+\infty} d\tau U_0^{\mp}(r - v\tau) \\
 \times \exp [\pm i k_{\mp} (z - v_z \tau) + i \omega_{\mp} (t - \tau) + i \varphi^{\mp} - (i \omega_{cb} + \gamma_{cb}) \tau] \\
 \times (i \Omega_{bc}^{\pm}) \int_0^{+\infty} d\tau' U_0^{\pm*}(r - v\tau - v\tau') \\
 \times \exp [\pm i k_{\pm} (z - v_z \tau - v_z \tau') - i \omega_{\pm} (t - \tau - \tau') - i \varphi^{\pm} - (i \omega_{ca} + \gamma_{ca}) \tau'] \\
 \times (i \Omega_{ab}^{\mp}) \int_0^{+\infty} d\tau'' U_0^{\mp*}(r - v\tau - v\tau' - v\tau'') \\
 \times \exp [\mp i k_{\mp} (z - v_z \tau - v_z \tau' - v_z \tau'') \\
 \left. - i \omega_{\mp} (t - \tau - \tau' - \tau'') - i \varphi^{\mp} - (i \omega_{ba} + \gamma_{ba}) \tau''] \right\},
 \end{aligned}$$

où on a introduit les notations :

$$\Omega_{\alpha\beta}^{\pm} = \frac{\mu_{\alpha\beta} E_0^{\pm}}{2 \hbar} \quad \text{et} \quad \omega_{\alpha\beta} = \frac{E_{\alpha} - E_{\beta}}{\hbar}.$$

Nous nous limiterons ici au cas non résonnant pour lequel l'intégration sur τ et τ'' donne

$$R_{bc}^{\pm} = R_{bc}'^{\pm} + R_{bc}''^{\pm} = \frac{2(\Omega_{bc}^-)^2 (\Omega_{ab}^+)^2}{\omega_{cb} - \omega_{\pm}} \left[\frac{1}{\omega_{\mp} - \omega_{ba}} + \frac{1}{\omega_{\pm} - \omega_{ba}} \right] I \simeq R_{ab}^{\mp},$$

où I est l'intégrale commune à tous les termes

$$I = \text{Re} \int d^3 v F(v) \int_0^{\infty} d\tau \exp \{ i[\omega_- + \omega_+ - \omega_{ca} + (k_- - k_+) v_z] - \gamma_{ca} \} \tau \mathcal{V}(v, \tau)$$

qui fait intervenir la fonction d'autocorrélation

$$\mathcal{V}(v, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy U_0^-(\mathbf{r}) U_0^+(\mathbf{r}) U_0^{*-}(\mathbf{r} - v\tau) U_0^{*+}(\mathbf{r} - v\tau) = \alpha \exp(-\beta v_r^2 \tau^2),$$

avec

$$\alpha = \pi L^+ L^{+*} L^- L^{-*} (l_+ + l_+^* + l_- + l_-^*)^{-1},$$

$$\beta = (l_+^* + l_-^*) (l_- + l_+) (l_+ + l_+^* + l_- + l_-^*)^{-1},$$

$$l_{\pm} = \frac{L_{\pm}}{\omega_{\pm}^2} \quad \text{et} \quad v_r^2 = v_x^2 + v_y^2.$$

L'effet Doppler du deuxième ordre peut être introduit en remplaçant simplement ω_{ca} par $\omega_{ca} \left(1 - \frac{v^2}{2c^2}\right)$. Le calcul de forme de raie se ramène alors au calcul de l'intégrale

$$I = \frac{2\alpha}{u^3 \sqrt{\pi}} \text{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \exp\left(-\frac{v_z^2}{u^2}\right) \int_0^{+\infty} dv_r v_r \exp\left(-\frac{v_r^2}{u^2}\right) \\ \times \int_0^{\infty} d\tau \exp \left\{ i \left[\omega_- + \omega_+ - \omega_{ca} \left(1 - \frac{v^2}{2c^2}\right) \right] \tau - \gamma_{ca} \tau - \beta v_r^2 \tau^2 + i(k_- - k_+) v_z \tau \right\},$$

où u est la vitesse $(2k_B T/M)^{1/2}$.

Observons que l'intégrale sur τ fournit pour chaque classe de vitesse un profil de Voigt. Si nous effectuons au contraire les intégrations sur les vitesses nous obtenons le profil de raie sous forme d'une dernière intégrale sur τ :

$$I = \alpha \text{Re} \int_0^{\infty} d\tau \frac{\left\{ \exp \left\{ -(1/4)(k_+ - k_-)^2 (1 - i\omega_{ca} \tau u^2 / 2c^2)^{-1} u^2 \tau^2 \right\} + [i(\omega_+ + \omega_- - \omega_{ca}) - \gamma_{ca}] \tau \right\}}{(1 + \beta u^2 \tau^2 - i\omega_{ca} \tau u^2 / 2c^2) (1 - i\omega_{ca} \tau u^2 / 2c^2)^{1/2}}.$$

Cette intégrale se ramène à une fonction classique dans trois cas particuliers :

1° Si on néglige l'effet Doppler du deuxième ordre et l'élargissement lié au temps de traversée du faisceau on retrouve le profil de Voigt⁽³⁾ qui se réduit lui-même à une forme de Lorentz lorsque $\omega_+ = \omega_-$:

$$I = \frac{\alpha \sqrt{\pi}}{(k_+ - k_-) u} \text{Re} W \left(\frac{\omega_- + \omega_+ - \omega_{ca} + i\gamma_{ca}}{(k_+ - k_-) u} \right),$$

où W est la fonction de probabilité d'argument complexe $\exp(-z^2) \text{erfc}(-iz)$ ⁽⁴⁾.

2° Si on néglige l'effet Doppler du deuxième ordre et si $\omega_+ = \omega_- = \omega$:

$$I = \frac{\alpha}{2u\sqrt{\beta}} \operatorname{Im} [E_1(-\zeta) e^{-\zeta} - E_1(\zeta) e^{\zeta}],$$

où

$$\zeta = \frac{2i\omega - \omega_{ca} + i\gamma_{ac}}{u\sqrt{\beta}}$$

et où $E_1(\zeta)$ est la fonction exponentielle intégrale ⁽⁴⁾.

Ce profil de raie est symétrique et évolue de façon continue entre une double exponentielle ($\gamma_{ac} = 0$) et une forme de Lorentz ($\gamma_{ac} \gg u\sqrt{\beta}$) centrées en $\omega = \omega_{ca}/2$.

3° Si on ne conserve que l'effet Doppler du deuxième ordre ($\omega_+ = \omega_-$ et $\beta = 0$) :

$$I = \frac{2\alpha\sqrt{\pi}}{\Delta\omega_R} \operatorname{Im} Z^{1/2} W(iZ^{1/2}),$$

avec

$$Z = \frac{2\omega - \omega_{ca} + i\gamma_{ca}}{\Delta\omega_R} \quad \text{et} \quad \Delta\omega_R = \frac{\omega_{ca}u^2}{2c^2}.$$

Ce dernier résultat avait déjà été obtenu par convolution directe d'une forme de Lorentz complexe et de la distribution de vitesses de Maxwell ⁽⁵⁾. Il généralise les résultats obtenus par d'autres auteurs ⁽⁶⁾.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) Pour une bibliographie détaillée sur cette technique voir les articles de V. P. CHEBOTAYEV, B. CAGNAC, J. E. BJORKHOLM et P. F. LIAO respectivement p. 150, 165 et 176 dans *Laser Spectroscopy (Proceedings of the Second International Conference, Megève, 1975, Springer-Verlag)*.

(2) C. J. BORDÉ, J. L. HALL, C. V. KUNASZ et D. G. HUMMER (à paraître dans *Physical Review*).

(3) J. E. BJORKHOLM et P. F. LIAO, *I.E.E.E., J. Quantum Electr.*, QE-10, 1974, 906.

(4) M. ABRAMOWITZ et I. A. STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, 1965.

(5) C. J. BORDÉ et F. HARTMANN, non publié.

(6) E. V. BAKLANOV et V. P. CHEBOTAYEV, *Sov. J. Quantum Electr.* 5, 1975, p. 342.

Laboratoire de Physique des Lasers,
Université Paris-Nord,
place du 8-Mai-1945,
93206 Saint-Denis.