UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE LASER DE RÉTRO-FLUORESCENCE DE L'INTERFACE ENTRE UN VERRE ET UNE VAPEUR DE CÉSIUM OPTIQUEMENT ÉPAISSE

KARINE LE BRIS

GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR

(GÉNIE PHYSIQUE)

DÉCEMBRE 2003

© Karine Le Bris, 2003.

National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisisitons et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 0-612-89230-1
Our file Notre référence
ISBN: 0-612-89230-1

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou aturement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE LASER DE RÉTRO-FLUORESCENCE DE L'INTERFACE ENTRE UN VERRE ET UNE VAPEUR DE CÉSIUM OPTIQUEMENT ÉPAISSE

présentée par: LE BRIS Karine

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

Pr. YELON Arthur, Ph.D., président
Pr. GAGNÉ Jean Marie , D.Sc., membre et directeur de recherche
Pr. MACIEJKO Romain, Ph.D., membre
M. LEVESQUE Serge, Ph.D., membre

Dédicace

à Oleg

Remerciements

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire d'Optique et de Spectroscopie de l'École Polytechnique de Montréal. Je tiens, tout d'abord, à remercier vivement son directeur, Jean-Marie Gagné, qui m'a accueillie dans son laboratoire et a dirigé cette thèse. Par son enthousiasme communicatif et sa rigueur scientifique, il a su me conseiller efficacement tout en me laissant travailler très librement.

Je remercie aussi les membres du jury, Mrs Arthur Yelon, Romain Maciejko et Serge Levesque qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Mes salutations à mon collègue, Claude Kondo Assi. Son support amical ainsi que son goût pour l'électronique m'ont beaucoup aidée durant la fin de cette thèse.

Mes sincères remerciements à Pierre-André Dion pour son support technique dans les parties expérimentales.

Je n'oublie pas non plus François Babin qui, ă mon arrivée au laboratoire, m'a initiée au fonctionnement des appareillages.

Enfin toute mon affection va vers mon conjoint, Oleg Volkov, qui, tout en travaillant lui-même sur sa thèse, a toujours été là pour m'apporter son soutien et son amour.

Résumé

L'analyse des interactions des atomes excités près d'une paroi est déterminante pour la compréhension des mécanismes aux interfaces. Il existe néanmoins peu de techniques non-destructives permettant d'accéder à ces phénomènes. En effet, l'observation expérimentale nécessite un milieu optiquement épais afin d'avoir une densité suffisante d'atomes excités près de la paroi. Cette contrainte rend inopérante les techniques classiques de spectroscopie d'absorption ou de fluorescence. D'autres techniques laser comme la spectroscopie en réflexion sélective ou par ondes évanescentes donnent accès à certaines interactions. Mais ces méthodes ne permettent de sonder la vapeur que sur une profondeur géométrique de l'ordre de la longueur d'onde.

L'objectif principal de cette thèse est de présenter une nouvelle méthode d'analyse non-destructive, permettant l'étude de l'influence d'une surface sur le comportement des atomes excités. Cette technique, appelée spectroscopie laser de rétro-fluorescence, consiste à envoyer dans une vapeur atomique, confinée dans une cellule de verre, un faisceau laser accordable monochromatique

et à recueillir la fluorescence émise par les atomes dans la direction opposée au faisceau. Lorsque le laser se trouve près d'une résonance atomique, la majeure partie du signal fluorescent provient des atomes excités à proximité de la paroi de la cellule. En analysant le signal obtenu, nous pouvons saisir la signature des interactions des atomes excités avec la surface. Un développement théorique est présenté pour analyser les spectres en rétro-fluorescence. Des expérimentations ont été effectuées dans une vapeur de césium dont une partie des atomes sont excités au niveau $6^2P_{3/2}$ par une diode laser monochromatique accordable autour de la raie résonante à 852.2-nm.

L'analyse des résultats nous a tout d'abord permis de mettre en évidence la présence d'une zone de champ proche, de profondeur géométrique inférieure à une longueur d'onde, à l'interface entre le verre et la vapeur. Les atomes excités dans cette zone perdent leur énergie interne par un processus de transfert non-radiatif vers la paroi. Cette paroi possède des propriétés métalliques de dissipation dues à l'adsorption des atomes de césium sur et à l'intérieur du verre de la cellule. Le transfert non-radiatif de l'énergie interne des atomes excités se manifeste expérimentalement par une inhibition des spectres de rétro-fluorescence quand le laser est centré sur la raie de résonance.

Nous avons appliqué la technique de spectroscopie laser de rétro-fluorescence

à l'étude des collisions inélastiques entre atomes excités (effet *pooling*) en milieu optiquement épais. Cette étude s'est effectuée en captant le signal de rétro-fluorescence émis autour de 455.5-nm à partir d'une excitation laser en 852.2-nm. La raie d'émission à 455.5-nm provient des atomes excités du niveau $7^2P_{3/2}$, lui-même peuplé par collisions inélastiques entre deux atomes excités par laser en $6^2P_{3/2}$. Les résultats expérimentaux ont confirmé la théorie du champ proche dissipatif précédemment établie. Comme les spectres de rétro-fluorescence par effet *pooling* sont plus sensibles aux variations de fréquences laser près de la résonance que les spectres de rétro-fluorescence par relaxation directe en 852.2-nm, nous avons pu établir, par l'utilisation des transitions indirectes, une nouvelle méthode efficace d'évaluation du taux de transfert non-radiatif de l'énergie des atomes excités vers la surface dans la zone de champ proche.

Ces études en rétro-fluorescence sur l'effet *pooling* nous ont révélé une ambiguïté dans la théorie classique du peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ du césium à partir d'une excitation laser en $6^2P_{3/2}$. Cette théorie prévoit, en effet, un rapport constant entre l'intensité de la raie 894.3-nm (associée à la transition $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) et de la raie 852.2-nm (associée à la transition $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$). Or, des spectres de rétro-fluorescence relevés sur ces deux raies nous montrent que ce rapport varie avec la fréquence du laser. Il existe donc un mécanisme encore inconnu de peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ actif près de l'interface.

Au cours de ces études, nous avons également pu mettre en évidence les capacités en haute résolution de la spectroscopie laser de rétro-fluorescence. Certains spectres obtenus présentent, en effet, des structures sub-doppler centrées sur les transitions hyperfines du niveau excité $6^2P_{3/2}$. Nous montrons que ces structures sont dues à la présence d'atomes excités non-thermalisés dans la vapeur et affectés par la présence de la paroi. Une théorie faisant intervenir la cinématique de ces atomes est présentée pour interpréter les résultats.

D'autres développements sont en cours notamment l'étude des phénomènes de saturation dans la vapeur analysée par rétro-fluorescence. Des structures particulières ont déjà été observées. En complément de la spectroscopie de rétro-fluorescence, nous envisageons également l'utilisation de la spectroscopie opto-voltaïque. Les résultats préliminaires obtenus sont très prometteurs. Cette technique, employée conjointement avec la spectroscopie de rétro-fluorescence, devrait nous fournir de l'information supplémentaire sur les processus de transfert d'énergie dans une vapeur métallique au voisinage d'une surface.

Abstract

The analysis of the interactions of excited atoms near a wall is determining for the understanding of surfaces mechanisms. There are nevertheless few non-destructive techniques allowing to reach these phenomenons. Indeed, the experimental observation require an optically thick environment in order to have a sufficient density of excited atoms near the wall. This constraint makes ineffective the classic techniques of absorption or fluorescence spectroscopy. Other laser techniques as selective reflection or evanescent waves spectroscopies give access to some interactions. But these methods do not allow sounding the vapor on a geometrical depth superior to a fraction of wavelength.

The first objective of this thesis, is to present a new non-destructive method, allowing the study of the influence of a surface on the excited atoms behavior. This technique, called retrofluorescence laser spectroscopy, consists in sending into an atomic vapor, confined in a glass cell, a tunable monochromatic laser beam and collecting the signal of fluorescence emitted by atoms in the direction opposite to the beam. When the laser are near an atomic resonance, the major

part of the retrofluorescence signal come from atoms excited near the cell wall. Analyzing the resulting signal, we can collect the signature of the interactions of these atoms with the surface. A theoretical development is presented to analyze the spectra of retrofluorescence. Experiments were done in a vapor of cesium excited to the level $6^2P_{3/2}$ by a continuous monochromatic diode laser beam tuned around the 852.2-nm resonance line.

The analysis of the results allowed us, first of all, to show the presence of a near-field zone with a geometric depth lower than a wavelength, at the interface between the glass and the vapor. The atoms excited in this zone lose their internal energy by a non-radiative transfer process towards the wall. This wall possesses metal properties of dissipation due to the adsorption of cesium atoms on and inside the cell glass. The non-radiative transfer of the internal energy of excited atoms is characterized, experimentally, by an inhibition of the retrofluorescence spectra when the laser is centered on the resonance line.

We applied the laser retrofluorescence spectroscopy technique to the study of the inelastic collisions between excited atoms (pooling effect) in an optically thick environment. This study was done by receiving the retrofluorescence signal emitted around 455.5-nm from an 852.2-nm laser excitation. The 455.5-nm emission line come from excited atoms of the $7^2P_{3/2}$ level populated by inelastic collisions between two atoms excited by laser. The experimental results confirmed the theory of the dissipative near-field previously established. As the

pooling retrofluorescence spectra are more sensitive to the variations of laser frequencies near the resonance than the retrofluorescence spectra coming from the direct relaxation at 852.2 nm, we established, by the use of indirect transitions, a new effective method of evaluation of the non-radiative transfer rate of the excited atoms energy towards the surface.

These studies in retrofluorescence on the pooling effect also revealed an ambiguity in the classical theory of the populating of the cesium $6^2P_{1/2}$ level from a 852.2-nm laser excitation. This one foresees, indeed, a constant rate between the intensity of the 894.3-nm line (associated with the $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ transition) and the line 852.2-nm (associated with the $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ transition). Now, retrofluorescence spectra found on this two lines show that this rate varies with the laser frequency. There is, thus, a still unknown mechanism of populating of the $6^2P_{1/2}$ level active near the interface.

During these studies, we were also able to put in evidence the capacities in high resolution of the retrofluorescence laser spectroscopy technique. Some spectra present, indeed, sub-Doppler structures centered on the hyperfine transitions of the $6^2P_{3/2}$ excited state. We show that these structures are due to the presence of non-thermalized excited atoms affected by the presence of the wall. A theory bringing in the kinematics of atoms is presented to analyse the results.

Other developments are in progress notably the study of the saturation phenomena in the vapor analyzed by retrofluorescence. Particular structures have

already been observed. In complements to the retrofluorescence spectroscopy, we also envisage the use of another technique, the optovoltaic spectroscopy, whose preliminary results are very promising. This technique, used together with retrofluorescence spectroscopy, should supply information about energy transfer processes in a metallic vapor near a surface.

Table des matières

Dédicace . . . . . **iv**

Remerciements . . . . . **v**

Résumé . . . . . **vii**

Abstract . . . . . **xi**

Table des matières . . . . . **xv**

Liste des figures . . . . . **xxii**

Liste des notations et des symboles . . . . . **xxxii**

Liste des tableaux . . . . . **xxxv**

Liste des annexes . . . . . **xxxvi**

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 : NOTIONS FONDAMENTALES DE SPECTROSCOPIE ATOMIQUE 7

1.1 RAPPEL SUR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION 8

1.1.1 Absorption et émission d'énergie 8

1.1.2 Profil des raies spectrales 10

1.1.3 Coefficient d'absorption 14

1.1.4 Cas d'une vapeur de césium 15

1.1.5 Techniques spectroscopiques conventionnelles d'absorption et de fluorescence 20

1.2 SPECTROSCOPIE PAR RÉFLEXION SÉLECTIVE 24

1.2.1 Principe 24

1.2.2 Étude de la susceptibilité d'une vapeur atomique 26

1.2.3 Réflexion sélective en modulation de fréquence 33

1.2.4 Limitation de la réflexion sélective 38

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 1 40

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DES TRAVAUX EFFECTUÉS 43

CHAPTER 3: CHARACTERIZATION OF THE RETRO-FLUORESCENCE INHIBITION AT THE INTERFACE BETWEEN GLASS AND OPTICALLY THICK VAPOR . . 48

RÉSUMÉ 50

ABSTRACT 52

3.1 INTRODUCTION 54

3.2 ENERGY TRANSFERS AT A GLASS – CESIUM-VAPOR INTERFACE 57

3.2.1 Self-absorption 58

3.2.2 Surface quenching phenomenon and non-radiative quantum transfer 59

3.2.3 Non-radiative energy transfer without collisions with surface 62

3.2.4 Physical and geometric description of the vapor–window interface 64

3.3 FORMULATION OF SIMPLE MATHEMATICAL MODEL OF THE BACKSCATTERED FLUORESCENCE 66

3.3.1 Integrated retro-fluorescence in a simple case of an atomic two-level transition 66

3.3.2 Application to the transition Cs 852.2-nm 74

3.4 EXPERIMENTAL SETUP 77

3.5 EXPERIMENTAL RESULTS 79

3.5.1 Retrofluorescence spectrum at 852.2-nm ($6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$) 79

3.5.2 Fluorescence at 917.2-nm ($6^2D_{5/2}$-$6^2P_{3/2}$) 85

3.5.3 Cs_2 Molecular Fluorescence 86

3.6 PARAMETRIC COMPARISON BETWEEN THEORY AND EXPERIMENTAL RESULTS 88

3.7 CONCLUSIONS 90

ACKNOWLEDGMENTS 92

REFERENCES OF CHAPTER 3 92

CHAPTER 4: LASER ENERGY POOLING PROCESSES IN AN OPTICALLY THICK CS-VAPOR NEAR A DISSIPATIVE SURFACE 97

RÉSUMÉ 100

ABSTRACT 102

4.1 INTRODUCTION 104

4.2 REVIEW OF THE ENERGY POOLING PROCESSES BETWEEN TWO EXCITED CS ($6^2P_{3/2}$) ATOMS 107

4.3 MODELING OF THE RETROFLUORESCENCE SIGNAL RELATED TO THE ENERGY POOLING PROCESS CS($6^2P_{3/2}$) + CS($6^2P_{3/2}$) 111

4.4 RETROFLUORESCENCE EXPERIMENTAL RESULTS 125

4.4.1 Experimental setup 125

4.4.2 Cesium retrofluorescence spectra in the 420- to 930-nm spectral range 127

4.4.3 Integrated retrofluorescence spectral lines at 455.5- and 852.2-nm as a function of laser scanning through the resonance line $6^2S_{1/2}(F_g) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ 130

4.5 PARAMETRIC STUDY AND ANALYSIS OF THE EXPERIMENTAL RESULTS 133

4.5.1 Introduction 133

4.5.2 Investigation on the 455.5 and 852.2-nm lines considering the hyperfine structure of the excited state. 134

4.5.3 Summary of data analysis 136

4.5.4 Comparative intensities of the 455.5- and 459.3-nm lines . 137

4.5.5 Discussion and conclusion 137

ACKNOWLEDGMENTS 140

REFERENCES OF CHAPTER 4 140

CHAPTER 5: SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF SENSITIZED-CS $(6^2P_{3/2}$-$6^2P_{1/2})$ -LASER-RETROFLUORESCENCE IN A PURE OPTICALLY THICK VAPOUR NEAR A DISSIPATIVE SURFACE 143

RÉSUMÉ 147

ABSTRACT 148

5.1 INTRODUCTION 149

5.2 RETROFLUORESCENCE EXPERIMENTAL SETUP 151

5.3 EXPERIMENTAL RESULTS 153

5.4 THEORETICAL ANALYSIS AND DISCUSSION OF THE POPULATING MECHANISMS OF THE CS $\left(6^2P_{1/2}\right)$ LEVEL 157

5.4.1 Description of the geometry and the physical processes at the glass window – Cs vapour interface 157

5.4.2 Populating mechanisms of the Cs $\left(6^2P_{1/2}\right)$ level 163

5.5 CONCLUSIONS 173

ACKNOWLEDGMENTS 174

REFERENCES OF CHAPTER 5 175

APPENDIX A 177

APPENDIX B 179

CHAPITRE 6 : RÉTRO-FLUORESCENCE SUB-DOPPLER À L'INTERFACE D'UN VERRE ET D'UNE VAPEUR DE CS IRRADIÉE PAR UNE ONDE LASER MONOCHROMATIQUE 183

6.1 INTRODUCTION 184

6.2 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE 185

6.3 EFFET SPECTRAL SUB-DOPPLER ASSOCIÉ À LA MIGRATION D'ATOMES EXCITÉS 188

6.3.1 Présence d'atomes excités non-thermalisés dans la vapeur 188

6.3.2 Description qualitative de la sélectivité engendrée par le mouvement translatif des atomes excités non-thermalisés 189

6.4 DISCUSSION ET CONCLUSION 192

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 6 194

APPENDICE 195

CHAPITRE 7 : DÉVELOPPEMENTS EN COURS 207

7.1 SPECTROSCOPIE DE RÉTRO-FLUORESCENCE EN RÉGIME SATURÉ 208

7.1.1 Spectroscopie de saturation 209

7.1.2 Résultats expérimentaux et analyse préliminaire 214

7.1.3 Conclusion 219

7.2 EFFET OPTOVOLTAÏQUE DANS UNE VAPEUR DE CÉSIUM OPTIQUEMENT ÉPAISSE 220

7.2.1 Principe 220

7.2.2 Dispositif expérimental 223

7.2.3 Résultats expérimentaux 226

7.2.4 Discussion 232

7.2.5 Conclusion 235

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 7 236

DISCUSSION ET CONCLUSION 239

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE 245

Liste des figures

I Représentation schématique de techniques d'analyse spectroscopique des vapeurs optiquement épaisses 3

1.1 Coefficient d'Einstein 9

1.2 Montage de spectroscopie de fluorescence conventionnelle en milieu optiquement mince. 21

1.3 Champs à l'interface diélectrique vapeur : $\vec{E}_0$ (champ incident), $\vec{E}_r$ (champ réfléchi), $\vec{E}_t$ (champ transmis dans la vapeur). 27

1.4 *En haut* : Profil de distribution des vitesses $[W(V_x)]$ et susceptibilité $[\chi(\nu_L, V_x)]$ des atomes de classes de vitesses V_x suivant l'axe x ; *en bas* : Étude du profil fréquentiel de la susceptibilité totale avec ou sans prise en compte des collisions avec la surface. 34

1.5 Spectre de réflexion sélective du Césium en modulation de fréquence pour un balayage laser autour de 852.2-nm à une température de 134^0C. 38

3.1 Physical and geometric description of the characteristic regions of the cell. (a) metallic nano-structure surface, (b) proximity region of the surface ($< \lambda_0$) : near field region, (c) far field region where the fluorescence is generated. The regions are not to scale. 64

3.2 Simulated integrated retro-fluorescence signal as a function of laser detuning from resonance line center around resonance for different values of the effective optical thickness (p). 73

3.3 Energy-level diagram corresponding to the $6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$ line of a cesium atom. The energy gap are not to scale 74

3.4 Experimental setup - P: Polarization rotator; L: Lens; M: Mirror; P.P.: Polarizing Prism; P.M.: Photomultiplier; D: Spatial Filter. . . 78

3.5 Laser scanning through a wide band centered on the $6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$ ($F_g = 3, 4$) resonance lines with a laser power of 100 μW. (3.5.1.): Integrated fluorescence signal at T = 81°C. (3.5.2.): Integrated fluorescence signal at T=220^{0}C with section (a): vapor considered as optically thin, section (b): vapor where the laser beam is strongly attenuated and section (c): very optically thick vapor. (3.5.3.): Selective reflection signal at T = 220°C. 81

3.6 (a) Integrated retro-fluorescence spectrum at 852.2-nm as a function of the laser detuning for different temperatures. The observed asymmetries in the dip deep shapes are produced by sub-Doppler effect and the statistical weight of the hyperfine components of the $6^2P_{3/2}$ level. (b) Corresponding F.M. selective reflection spectrum. 84

3.7 (a) Integrated retro-fluorescence signal [a.u.] at the 917.2-nm line ($6^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$) due to the energy-pooling effect as a function of the laser detuning from 852.2-nm resonance line. (b) Corresponding F.M. selective-reflection spectrum at 852.2-nm [a.u.]. 85

3.8 Atomic and molecular fluorescence spectra with, on the top, the laser tuned in the wings of 852.2-nm resonance line and, on the bottom, the laser tuned in the center of this resonance line. 87

3.9 (a) Comparison of the normalized integrated retro-fluorescence signal between experimental and theoretical spectra calculated from Eq. (3.23). (b) Corresponding experimental F.M. selective reflection signal [a.u.]. 89

4.1 Spectrum wavelength and lower excited levels of the cesium atom studied in this work. Wavelengths are given in nm. The populations in the high-lying levels are attributed to excited-atoms-excited atom collisions in which the two atoms pool their internal energy to produce a ground-state atom and one in a more highly excited level. Full downward arrows represent radiative transition and broken arrows represent collisional processes. 109

4.2 Schematics of the energy level diagram of cesium used in this work. 113

4.3 Physical description of the characteristic region of the window cell: (a) glass substrate with adsorbed cesium atoms, (b) interface region where Cs atoms interact strongly with the surface, (c) region of free atoms. 116

4.4 Geometric description of the characteristic region of the window cell. 117

4.5 Experimental setup - P: Polarization rotator; L: Lens; M: Mirror; P.P.: Polarizing Prism; P.M.: Photomultiplier; D: Spatial Filter. . . 126

4.6 Atomic retrofluorescence spectra. Top: the 852.2-nm laser was tuned to the maximum of the 455.5-nm retrofluorescence signal. Bottom: the laser was tuned to the center of the 455.5-nm inhibition. Temperature of the vapor was 129°C. 128

4.7 Retrofluorescence signal at 852.2-nm (left column) and 455.5-nm (right column) as a function of laser detuning around 852.2-nm for different temperatures. Experimental results, dotted curves and theorical results, solid curves. All observations are in the linear regime. 132

4.8 Variation of the nonradiative parameter $(A^f_{J_e \to J_g}/A_{J_e \to J_g}) \times \bar{x}_f$ as a function of temperature calculated directly from the integrated resonance retrofluorescence signal at 852.2-nm (•), and from integrated pooling effect-induced retrofluorescence signal at 455.5-nm (∗) with hyperfine structure. 136

5.1 Schematic of the experimental setup (P: Polarization rotator; L: Lens; M: Mirror; P.P: Polarizing prism; P.M: Photomultiplier; D: Spatial filter). 152

5.2 Integrated retrofluorescence signal as a function of laser detuning $\Delta\nu_L$ from the resonant 852.2-nm $(6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2})$ line center. The column on the left is for the emission at the 852.2-nm $(6^2P_{3/2} \to 6^2S_{1/2})$ line, the central column is for 894.3-nm $(6^2P_{1/2} \to 6^2S_{1/2})$, and the column on the right hand side is for emission at the 455.5-nm $(7^2P_{3/2} \to 6^2S_{1/2})$ line, for various temperatures. 154

5.3 Experimental ratio η_{exp} between the 894.3- and 852.2-nm retrofluorescence intensities as a function of laser detuning, at $T \approx 107$°C. 156

5.4 Retrofluorescence cell irradiated by a laser beam: geometrical and physical model of the interface between the glass and the vapour. (a) Glass surface with adsorbed Cs atoms (and a low implantation of atoms into the surface underneath); (b) Region of the cell where Cs atoms strongly interact with the glass surface (near-field region); (c) Region where Cs atoms interact weakly (or not at all) with the glass surface thin metallic film (far-field region). 157

5.5 Diagram of energy levels of cesium. The horizontal dashed line is located at twice the value of the excited $6^2P_{3/2}$ level energy. The populations of 8^2S, 7^2P, 6^2D and 4^2F levels are produced by energy-pooling collisions ($6^2P_{3/2}$ + $6^2P_{3/2}$). The upward bold arrow represents the laser excitation of the $6^2P_{3/2}$ state. The downward straight arrows represent radiative transitions and the dotted ones are collisional processes. The wavelengths of the transitions are given in nanometers. 159

5.6 Schematic representation of the energy levels and the mechanisms involved in the populating of the $6^2P_{1/2}$ level. F_g and F_e are the hyperfine structure quantum numbers of the ground and excited state, respectively. Collisional processes are represented in dashed arrows and radiative processes in downward solid arrows. The $6^2P_{3/2}$ level is selectively populated by laser (bold upward arrow coupling $6^2S_{1/2}$ (F_g) to $6^2P_{3/2}$ (F_e)). The 6^2D levels are produced by $6^2P_{3/2}$ + $6^2P_{3/2}$ energy-pooling collision. The mechanisms in competition in the populating of $6^2P_{1/2}$ level are: (i) collision $6^2P_{3/2}$ + $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$ + $6^2S_{1/2}$ and (ii) the populating channel starting from 6^2D levels. 161

5.7 Comparison between the measured (a) and the calculated 894.3-nm ($6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) retrofluorescence signals for temperature T= 106.3°C with (b), the theoretical curve based on mechanism (5.1) and (c), the theoretical curve based on mechanism (5.2). 171

5.8 Backward radiance of a slice of vapour in a cell irradiated by a laser beam. Part of the incident laser energy is dissipated by the optical filter (at entrance). The fluorescent light emitted by the vapour of thickness dx located at distance x from the cell window passes through a filter of the same type when escaping the cell. . 180

6.1 (a) Rétro-fluorescence intégrée du césium à T = 130^{0}C en fonction de la fréquence du laser de puissance 50μW ; (b) réflexion sélective prise simultanément en FM. 185

6.2 Étude rapprochée des deux transitions $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ à 135°C en fonction de la fréquence du laser de puissance 5wμW avec (a) : rétro-fluorescence intégrée et (b) : réflexion sélective en modulation de fréquence. 186

6.3 Représentation de la sélection sur les vitesses des atomes émetteurs induite par le champ proche et la surface. 191

6.4 Représentation schématique du mouvement des atomes excités : (a) $V_x \geq 0$ et (b) $V_x < 0$. Les ronds blancs représentent des atomes excité au temps initial dans le plan x_a. Les ronds gris représentent ces mêmes atomes non-thermalisés à un temps ultérieur émettant en x_e ou perdant leur énergie interne dans la zone de champ proche (en gris). 200

6.5 Profil d'émission des trois composantes hyperfines $6^2P_{3/2}$ ($F_e = 3$, $4, 5) \rightarrow 6^2S_{1/2}(F_g = 4)$ provenant des atomes excités non-thermalisés émettant dans la tranche d'épaisseur géométrique $L = \lambda_0$. . . 205

7.1 Représentation d'un système à trois niveaux. 210

7.2 Spectre de rétrofluorescence à 134°C induit par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}$ ($F_g = 4$) $\rightarrow 6^2P_{3/2}$. 215

7.3 Spectre de rétrofluorescence à 156°C induit par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$. 216

7.4 Spectre de rétrofluorescence à 172°C induit par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$. 217

7.5 Schéma basique d'un montage de spectroscopie optogalvanique. 222

7.6 Schéma de la cellule de verre avec électrodes utilisée en spectroscopie optovoltaïque. 224

7.7 Coupe transversale du bloc cellule + aluminiun. 224

7.8 montage expérimental (L : lentille, M : mirroir, PM : photomultiplicateur, PP : prisme polarisant, PR rotateur polarisant, Coax : cable coaxial 225

7.9 Spectres de rétro-fluorescence à 852.2-nm, 455.5-nm et spectres optovoltaïque induit par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ à 116.6°C pour une puissance laser de 15mW. 227

7.10 Spectres optovoltaïques induits par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ pour différentes puissances laser à 136°C. 229

7.11 Spectres optovoltaïques induits par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ à différentes températures pour une puissance laser de 10 mW. 230

7.12 Variation du signal optovoltaïques induits par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ à différentes positions d'entrée du laser à 138°C pour une puissance laser de 7,8 mW. La position du laser par rapport aux électrodes asymétriques est indiquée par un point gris à droite des spectres. 231

I.1 Densité atomique du césium en fonction de la température de la vapeur 260

I.2 Structures hyperfines du premier niveau excité du césium 265

Liste des notations et des symboles

QUANTITÉ SI

M	poids atomique (g.mol^{-1})
m	masse de l'atome (g)
V	vitesse de l'atome (m.s^{-1})
P	pression (torr)

CONSTANTE

c	vitesse de la lumière dans le vide (299 792 458 m.s^{-1})
h	constante de Planck (6.626 06876 $\times$ 10^{-34}J.S)
k	constante de Boltzman (1.380 $\times$ 10^{-23} J.K^{-1})
R	constante des gaz (8.314472 J.mol^{-1}.K^{-1})

GÉNÉRAL

A_{eg}	coefficient d'Einstein d'émission spontanée pour une transition $e - g$
A^f_{eg}	taux de transfert non radiatif dans la zone de champ proche

B_{eg}	coefficient d'Einstein d'absorption
B_{ge}	coefficient d'Einstein d'émission stimulée
D	diamètre du faisceau laser
E	énergie d'un état atomique
g_i	dégénérescence du niveau $/i >$
F	nombre quantique hyperfin
F_L	flux photonique laser
I	spin nucléaire
J	nombre quantique du moment angulaire total
k_{ge}	coefficient d'absorption
$\overline{k}$	coefficient effective d'énergie pooling
k_{RE}	coefficient d'échange collisionnel résonant
L	longueur de la cellule
L_{eg}	radiance en rétro-fluorescence
n	indice de réfraction de la vapeur
n_i	densité des atomes dans l'état i
S	paramètre de saturation
W	distribution de vitesse
x	profondeur géométrique de la zone de champ lointain
$\overline{x_f}$	profondeur géométrique effective du filtre
Y_{eg}	rendement quantique

SYMBOLE GREC

α	fonction de distribution normalisée
Γ^e	taux de radiation effective
$\Gamma\left(\overrightarrow{n}_L\right)$	direction d'émission
$\Delta\nu_{coll}$	largeur à mi-hauteur (FWHM) induit par élargissement collisionnel d'une transition
$\Delta\nu_D$	largeur à mi-hauteur induite par élargissement Doppler d'une transition
$\Delta\nu_{lor}$	largeur à mi-hauteur d'une fonction lorentzienne
$\Delta\nu_N$	largeur à mi-hauteur induite par élargissement naturel d'une transition
ε_{eg}	rapport entre les taux de transfert non radiatif et radiatif pour une transition entre deux niveaux $e-g$
λ_0	longueur d'onde
μ	moment dipolaire
ν	fréquence de la radiation
σ	section efficace
τ	durée de vie
$\overline{\tau}$	profondeur optique effective du filtre
χ	permitivité
Ω	fréquence de Rabi

Liste des tableaux

4.1 Calculated values obtained with hyperfine fitting of the characteristic parameters for retrofluorescence signals 455.5-nm ($7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) and 852.2-nm ($6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$). $\bar{x}_f$ is the effective geometrical depth of the near field region, $A_{J_e \rightarrow J_g}$ and $\bar{A}^f_{J_e \rightarrow J_g}$ are the Einstein spontaneous emission rate and the effective nonradiative transfer rate in the near field region of $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$, $\bar{\varepsilon}_{F_g}$ the ratio between the effective nonradiative and radiative transfer rate for the $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}(F_g)$ transition and n the atomic density. . . 135

I.1 Intensités relatives des composantes hyperfines du césium 133 pour $J = 1/2, 3/2, 5/2$ 262

I.2 Raie atomique du césium du proche U.-V. au proche I.-R. A_{ji} représente la probabilité d'émission spontanée entre le niveau j et i. 264

I.3 Section efficace des collisions induisant un effet pooling 267

I.4 Section efficace des processus d'ionisation associative 267

Liste des annexes

Annexe I : PARAMÈTRES ATOMIQUES DU CÉSIUM 258

I.1 ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES 258

I.2 DONNÉES SPECTROSCOPIQUES 260

I.2.1 Configuration atomique du césium 260

I.2.2 Raies atomiques du césium I du proche U.-V. au proche I.-R. 262

I.2.3 Structures hyperfines du césium sur 6^2P 265

I.2.4 Collisions Cs-Cs 265

I.3 RÉFÉRENCES DE L'ANNEXE I 268

Annexe II : CALCULS NUMÉRIQUES 271

II.1 ÉTALONNAGE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX 271

II.2 AJUSTEMENT PARAMÉTRIQUE DES RÉSULTATS THÉORIQUES AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 275

II.2.1 Ajustement paramétrique à 852.2 nm 277

II.2.2 Ajustement paramétrique à 455.5 nm 284

II.2.3 Ajustement paramétrique à 894.3 nm 287

II.3 SIMULATION DU SPECTRE DE RÉTRO-FLUORESCENCE À 852.2 NM PROVENANT DES ATOMES NON-THERMALISÉS 292

II.4 RÉFÉRENCES DE L'ANNEXE II 297

Introduction

Une vapeur optiquement épaisse est caractérisée par une profondeur optique extrêmement élevée quand elle est soumise à un faisceau incident de fréquence proche d'une fréquence de résonance. La définition d'un milieu optiquement épais est donc très générale puisqu'elle dépend de la nature de la vapeur, de son épaisseur géométrique ainsi que de sa densité. Ces vapeurs se retrouvent à l'état naturel dans les milieux interstellaires (nébuleuses, amas,...) proches d'une étoile et dans les atmosphères stellaires et planétaires. En laboratoire, nous qualifierons d'optiquement épaisse une vapeur, confinée dans une cellule, qui absorbe l'intégralité d'un faisceau laser incident monochromatique sur une distance de l'ordre de quelques longueurs d'onde.

Les vapeurs optiquement minces ont fait l'objet de nombreuses études sur différents phénomènes comme les effets isotopiques dans les spectres, l'étude des structures hyperfines, des collisions atomiques, le refroidissement par laser, la condensation de Bose Einstein,... En revanche les propriétés des vapeurs optiquement épaisses sont beaucoup moins connues. La principale raison de cette

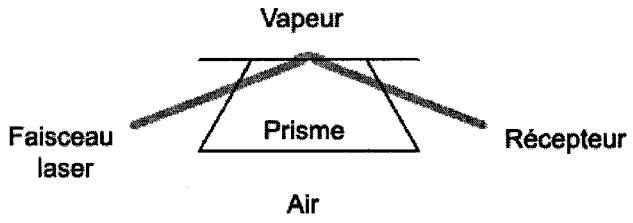
lacune est due au manque de techniques d'analyse de ces types de milieux, les méthodes conventionnelles de spectroscopie d'absorption ou de fluorescence y étant inopérantes.

Les vapeurs optiquement épaisses présentent également des difficultés de caractérisation inhérentes à leur nature. Du fait du coefficient d'absorption extrêmement élevé, la concentration d'atomes excités près de la surface de la cellule est très importante et on ne peut plus dissocier l'analyse des interactions atome – laser du milieu environnant. Nous devons à la fois tenir compte des interactions entre atomes excités et des interactions avec la surface de la cellule dont les propriétés dépendront des capacités d'adsorption de la vapeur et de la formation d'agrégat ou d'îlots. Ces difficultés peuvent néanmoins être tournées à notre avantage dans l'élaboration de nouvelles techniques d'analyses non-destructives des propriétés des surfaces.

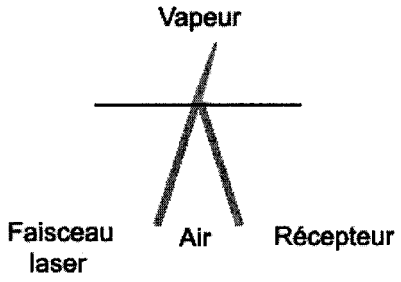
Jusqu'à présent, les seules techniques spectroscopiques d'analyse de ces milieux ont été la spectroscopie laser par réflexion sélective et la spectroscopie laser par ondes évanescentes. Une illustration de ces techniques est présentée dans la figure I.

Le principe de la spectroscopie laser par réflexion sélective consiste à envoyer un faisceau laser sur une cellule contenant une vapeur optiquement épaisse à la fréquence du laser et à observer le signal réfléchi par cette même vapeur. Le coefficient de réflexion dépendant de la fréquence du faisceau incident, un balayage

laser en fréquence permet d'obtenir le profil de dispersion de la vapeur près de la résonance. Si cette technique permet d'accéder aux interactions des atomes à l'état fondamental avec la paroi, elle demeure en revanche insensible aux interactions des atomes excités entre eux (collisions élastiques et inélastiques) et avec la surface.



Spectroscopie par ondes évanescentes



Spectroscopie en réflexion sélective

FIG. I – Représentation schématique de techniques d'analyse spectroscopique des vapeurs optiquement épaisses

La spectroscopie laser par ondes évanescentes consiste à créer un champ électromagnétique confiné à partir d'un faisceau laser en réflexion totale à une interface prisme – vapeur. Les ondes évanescentes ainsi générées peuvent alors servir de sonde pour étudier les interactions entre les atomes et un faisceau laser

pompe. Si cette technique s'avère relativement efficace pour l'étude des interactions de surface (par exemple l'adsorption des atomes), sa faible portée la rend insensible aux phénomènes de profondeur.

L'objectif principal de ce travail est de présenter une nouvelle technique spectroscopique permettant d'accéder à la fois aux interactions atomes-surface et aux transferts d'énergie en profondeur. Cette technique, appelée spectroscopie laser par rétro-fluorescence, consiste à envoyer sur la cellule contenant la vapeur à étudier un faisceau laser incident et à recueillir le signal émis par les atomes dans la direction opposée au faisceau. La profondeur géométrique de vapeur interagissant avec le faisceau laser dépend du coefficient d'absorption des atomes et donc de la fréquence du rayonnement incident. Lorsque cette fréquence est décalée par rapport à la résonance, la profondeur de pénétration est suffisamment importante pour que la majorité des atomes excités soient insensibles à la présence de la paroi de la cellule. A la résonance, au contraire, les seuls atomes pouvant interagir avec le laser sont les atomes excités très près de la surface. En faisant varier la fréquence du laser, nous sommes en mesure de sonder la vapeur sur différentes épaisseurs et, en analysant la relation entre les signaux de rétro-fluorescence provenant des atomes éloignés ou proches de la paroi, nous pouvons accéder à la signature des interactions de surface.

Le chapitre 1 présente une revue des principales théories nécessaires à la

compréhension des sujets traités dans cet exposé. Nous rappellerons les théories de l'absorption et de la fluorescence dans une vapeur atomique. Ces théories nous serviront à modéliser les spectres de rétro-fluorescence dans le chapitre 3. Une présentation de la théorie de la spectroscopie laser par réflexion sélective sera également effectuée, cette technique servant de référence expérimentale tout au long de ce travail.

La forme de cet exposé est une thèse par articles. Le chapitre 2 présente une synthèse des travaux réalisés et des articles soumis et publiés.

Nous arriverons au cœur de nos travaux dans le chapitre 3. Nous y présentons l'étude générale sur la spectroscopie laser de rétro-fluorescence publiée dans le *Journal of Optical Society of America*, Vol. **18**, No. 11, pp 1701-1710 (2001).

Les propriétés des états de la vapeur peuplés par collisions inélastiques sont traitées dans les chapitres 4 et 5. Le premier de ces travaux, traitant de l'effet *pooling* observé par rétro-fluorescence sur la raie 455.5-nm du césium, a été publié dans le *Journal of Optical Society of America*, vol. **19** 2852-2862 (2002). Le deuxième, traitant de la transition sensibilisée Cs($6^2P_{1/2}$-$6^2S_{1/2}$), a été soumis à *Canadian Journal of Physics*.

Le chapitre 6 constitue un complément au chapitre 3. Il est consacré à l'étude des structures hyperfines sub-Doppler observées, sous certaines conditions de température, dans les spectres de rétro-fluorescence du césium. Ces travaux sont présentés ici pour la première fois.

Enfin, nous terminerons cet exposé en mentionnant, dans le chapitre 7, les débouchés actuels de nos travaux soit l'étude des phénomènes non-linéaires et l'étude des effets photo-voltaïques.

Chapitre 1

NOTIONS FONDAMENTALES DE SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

Nous débuterons ce chapitre d'introduction en rappelant les préceptes fondamentaux de la spectroscopie laser atomique. C'est à partir de ces équations que nous modéliserons, dans les chapitres suivants, les spectres de rétro-fluorescence intégrées. Nous commencerons par un rappel théorique de la spectroscopie d'absorption dans un système fermé à deux niveaux. Nous généraliserons ensuite cette théorie au cas d'un atome réel comprenant des niveaux dégénérés évoluant dans un système ouvert. Un critique comparative des techniques de spectroscopie laser d'absorption et de fluorescence suivra.

La deuxième partie de ce chapitre traite de la spectroscopie laser en réflexion sélective. Comme nous l'avons déjà signalé, cette technique est, avec la spectroscopie par ondes évanescentes, la seule autre méthode optique conventionnelle utilisable pour étudier des vapeurs optiquement épaisses. Comme nous nous

servirons régulièrement de cette méthode pour étalonner nos mesures en rétro-fluorescence, nous présentons les théories élaborées par Cojan (1954), Schuurmans (1976) et reprises par Ducloy et Fichet (1991).

1.1 RAPPEL SUR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

1.1.1 Absorption et émission d'énergie

On sait depuis Bohr qu'un atome peut seulement se trouver sur certaines valeurs discrètes d'énergie. Planck a relié l'énergie E et la fréquence d'une radiation particulière ν par la formule :

$$E = h\nu. \tag{1.1}$$

où h est la constante de Planck (6.626 068 76 x 10^{-34} J s).

La fréquence d'une radiation correspondant à la transition d'un atome entre deux niveaux d'énergie E_e et E_g est donnée par :

$$\nu_{eg} = (E_e - E_g)/h. \tag{1.2}$$

Le niveau de plus basse énergie est le niveau fondamental. C'est le niveau où se trouve l'atome en l'absence d'excitation extérieur. Les niveaux de plus hautes énergies sont les niveaux excités. Un atome ne pourra émettre une radiation

qu'en revenant à l'état fondamental après avoir été excité. Une émission aura lieu seulement si le milieu extérieur peut fournir la quantité d'énergie nécessaire au peuplement de l'état excité. Cette énergie extérieure peut être de nature électromagnétique (ex : source lumineuse de fréquence ν_{eg}), collisionnelle ou thermique. Il existe également une autre voie de désexcitation par émission stimulée qui correspond à l'émission d'un photon par un atome excité stimulé par l'arrivé d'un photon de même énergie que celui qu'il pourrait émettre. La particularité de cette émission est que le photon émis présente les mêmes caractéristiques (fréquence, trajectoire et phase) que le photon incident.

L'intensité des raies est basée sur la théorie d'Einstein. Trois coefficients sont définis : le coefficient d'émission spontané A_{eg}, le coefficient d'absorption B_{ge} et le coefficient d'émission stimulé B_{eg}. La figure 1.1 représente ces coefficients dans le cas d'un système à deux niveaux non-dégénérés.

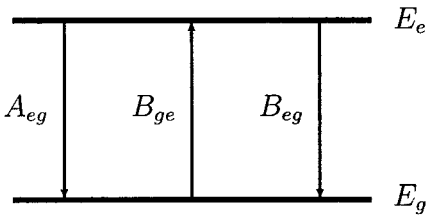


FIG. 1.1 – Coefficient d'Einstein

En utilisant les propriétés de l'équilibre thermodynamique entre la radiation et l'atome, on trouve les relations suivantes :

$$A_{eg}/B_{eg} = 8\pi h\nu^3/c^3, \tag{1.3}$$

$$g_e B_{eg} = g_g B_{ge}, \tag{1.4}$$

où g_e et g_g sont les poids statistiques des deux niveaux et c, la vitesse de la lumière dans le vide

1.1.2 Profil des raies spectrales

1.1.2.1 L'élargissement naturel

L'élargissement naturel (F.W.H.M.) est le résultat de la durée de vie finie de l'atome dans l'état excité. Il est lié au principe d'incertitude d'Heisenberg défini par :

$$\Delta E_e \Delta t_e = h/2\pi, \tag{1.5}$$

où Δt_e est la durée de vie du niveau excité définie comme $1/A_{eg}$ et ΔE_e est la largeur du niveau excité. On en déduit l'élargissement naturel $\Delta\nu_N$ du niveau excité :

$$\Delta\nu_N = A_{eg}/2\pi. \tag{1.6}$$

1.1.2.2 L'élargissement collisionnel

Les interactions des atomes excités avec d'autres atomes, ions ou électrons ont des effets complexes sur les raies spectrales. Leur analyse mathématique requiert de nombreuses simplifications qui limitent la validité des théories développées à certaines conditions particulières. La plupart des données valides sur les

processus collisionnels sont essentiellement de nature expérimentale.

La théorie de l'élargissement collisionnel peut être considérée de deux manières :

- Suivant Lorentz, les collisions entre atomes perturbent le train d'ondes. La largeur de la raie $\Delta\nu_{coll}$ (Hz) est alors déterminée par la durée entre deux collisions successives. Dans le cas d'un gaz pur (sans impureté), l'élargissement lorentzien peut être approché par l'équation :

$$\Delta\nu_{coll} = \sigma_{coll}^2 N \sqrt{\frac{4\pi RT}{M}}, \tag{1.7}$$

où σ_{coll}^2 (m^2) est la section efficace de collision des atomes , N (m^{-3}) la densité des atomes, T (K) la température, $R\left(8.314\,472\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\right)$ la constante des gaz et M ($g.mol^{-1}$) le poids atomique.

- Une deuxième approche consiste à traiter le problème d'un point de vue statistique (Holtsmark). La fréquence de la radiation est modifiée par la présence d'autres atomes en fonction de leur distance. Chaque atome va émettre à une fréquence définie mais l'effet combiné de nombreux atomes rayonnants va conduire à une distribution continue.

De manière générale, la fonction de distribution lorentzienne (incluant l'élargissement collisionnel et naturel) en fonction d'une fréquence ν est donnée par

l'équation :

$$f(\nu) = \frac{\Delta\nu_{lor}}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_{lor}/2)^2}, \tag{1.8}$$

où ν_0 représente la fréquence de résonance de la raie et $\Delta\nu_{lor} = \Delta\nu_N + \Delta\nu_{coll}$ est la largeur à mi-hauteur du profil lorentzien.

1.1.2.3 L'élargissement Doppler

L'élargissement Doppler est causé par le mouvement cinétique des atomes. On définit $\vec{V}(V_x,\ V_y,\ V_z)$ comme la vitesse relative entre un atome et un observateur. La fréquence centrale de l'émission qui est ν_0 dans le repère de l'atome devient :

$$\nu = \nu_0 + \vec{k}.\vec{V}/2\pi, \tag{1.9}$$

dans le repère de l'observateur ($\vec{k}$ étant le vecteur d'onde de la radiation émise). La fréquence apparente ν augmente si l'atome se déplace vers l'observateur $\left(\vec{k}.\vec{V} > 0\right)$ et diminue si l'atome s'en éloigne $\left(\vec{k}.\vec{V} < 0\right)$.

En supposant que la distribution des vitesses dans la vapeur suit la distribution de Maxwell dans l'axe des x, à la température T, la densité d'atomes $N(V_x)\,\mathrm{d}V_x$ de vitesses comprises entre V_x et $V_x + \mathrm{d}V_x$ est :

$$N(V_x)\,\mathrm{d}V_x = \frac{N}{V_0\sqrt{\pi}}\,\mathrm{e}^{-(V_x/V_0)^2}\,\mathrm{d}V_x, \tag{1.10}$$

où $V_0 = \sqrt{2kT/m}$ est la vitesse la plus probable suivant l'axe des x, m la masse

de l'atome et $k\left(1.380 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}\right)$ la constante de Boltzman.

En utilisant les relations (1.9) et (1.10), la fonction de distribution Doppler normalisée peut donc s'écrire :

$$g(\nu) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi \Delta\nu_D}\, \mathrm{e}^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\Delta\nu_D}}, \tag{1.11}$$

avec $\Delta\nu_D$, l'élargissement Doppler (F.W.H.M.) donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta\nu_D &= \frac{2\nu_0}{c}\sqrt{2kT\ln(2)/m} \\ &= \frac{2\nu_0}{c}\sqrt{2RT\ln(2)/M}. \end{aligned} \tag{1.12}$$

La fonction de distribution lié à l'élargissement Doppler est un profil gaussien.

1.1.2.4 Action combinée des collisions et de l'effet Doppler

Dans la plupart des milieux, nous devons tenir compte à la fois de l'élargissement Doppler et de l'élargissement collisionnel. Pour une classe d'atomes de vitesse V_x la fonction de distribution normalisée à la fréquence ν est de la forme :

$$\alpha_{V_x}(\nu) = \frac{\Delta\nu_{lor}}{2\pi}\, \frac{1}{(\nu - \nu_0 - V_x/\lambda_0)^2 + (\Delta\nu_{lor}/2)^2}, \tag{1.13}$$

avec λ_0, la longueur d'onde de la raie. Pour obtenir la fonction de distribution de l'ensemble des atomes, on intègre sur toutes les vitesses. En supposant que la

distribution en vitesse est maxwellienne, la fonction de distribution en fréquence devient un profil de Voigt :

$$\alpha(\nu) = \frac{\Delta\nu_{lor}}{2\pi\sqrt{\pi}V_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{e}^{-(V/V_0)^2}}{(\nu - \nu_0 - V_x/\lambda_0)^2 + (\Delta\nu_{lor}/2)^2}\, \mathrm{d}V_x. \tag{1.14}$$

1.1.3 Coefficient d'absorption

Soit un faisceau laser traversant une vapeur suivant l'axe $\overrightarrow{x}$. On définit par $F_L^0(\nu_L)$ le flux photonique laser (en nombres de photons.cm^{-2}.s^{-1}) au point d'entrée de la vapeur. Au point x, le flux photonique résiduel, noté $F_L(\nu_L, x)$, est donnée par la relation :

$$F_L(\nu_L, x) = F_L^0(\nu_L)\ \mathrm{e}^{-k_{ge}(\nu_L)x}. \tag{1.15}$$

Le produit $k_{ge}(\nu_L)\,x$ indique la profondeur optique du milieu, $k_{ge}(\nu_L)$ représentant le coefficient d'absorption (en cm^{-1}) entre l'état g et e à la fréquence de la radiation externe ν_L. Ce coefficient se calcule, en régime linéaire, par l'équation :

$$k_{ge}(\nu_L) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi}\, n_g\, A_{eg}\, \frac{g_e}{g_g}\, \alpha_{ge}(\nu_L), \tag{1.16}$$

où n_g est la densité des atomes à l'état fondamental et α_{ge} est le profil de distribution de Voigt définit par l'équation (1.14).

1.1.4 Cas d'une vapeur de césium

Jusqu'à maintenant, nous avons réduit la théorie de l'absorption au cas d'un système à deux niveaux fermés. Pour une vapeur de césium, nous devons aussi tenir compte de l'influence du spin nucléaire dans la dégénérescence des niveaux ainsi que de la thermalisation entraînée par des collisions inélastiques entre atomes excités.

En vue de modéliser le coefficient d'absorption des signaux spectraux, nous considérons, en premier lieu, une vapeur raréfiée où les collisions inélastiques sont négligeables entre atomes de spin nucléaire pair (sans structures hyperfines). On généralise ensuite ce rappel en introduisant un spin nucléaire impair (avec structures hyperfines). Enfin, on analyse la situation où l'énergie cinétique induite par la température de la vapeur est plus grande que l'intervalle énergétique entre les structures hyperfines du niveau excité de la transition radiative. Dans ce dernier cas, les collisions inélastiques produisent des relaxations de population entre les différents niveaux d'une même structure.

1.1.4.1 Atomes sans structures hyperfines

Soit un système à deux niveaux dégénérés fins où J_g et J_e représentent les nombres quantiques des moments angulaires du niveau fondamental et du niveau excité.

Le coefficient d'absorption $k_{J_g \to J_e}(\nu)$ de ce système s'obtient directement à

partir de l'équation (1.16) :

$$k_{J_g \to J_e}(\nu) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} n_{J_g} A_{J_e \to J_g} \frac{2J_e + 1}{2J_g + 1} \alpha_{J_e \to J_g}(\nu), \tag{1.17}$$

où $A_{J_e \to J_g}$ est le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée entre les deux niveaux dégénérés dont les poids statistiques sont ($2J_e$+1) et ($2J_g$+1) et n_{J_g}, le nombre d'atomes dans l'état fondamental J_g.

1.1.4.2 *Atomes avec structures hyperfines*

Lorsque le noyau a un spin $\vec{I}$, le niveau $^{2S+1}L_J$ s'éclate en niveaux hyperfins caractérisés par les valeurs propres F du moment angulaire $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$. Le coefficient d'absorption est modifié pour tenir compte de la structure hyperfine des raies d'absorption. Il devient :

$$k_{F_g \to F_e}(\nu) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} n_{F_g} A_{F_g \to F_e} \frac{2J_e + 1}{2J_g + 1} \alpha_{F_g \to F_e}(\nu). \tag{1.18}$$

$A_{F_e \to F_g}$ est associé à la probabilité d'émission spontanée par seconde entre deux niveaux hyperfins $|J_e F_e\rangle \to |J_g F_g\rangle$, n_{F_g} est la densité atomique dans la structure hyperfine F_g du niveau fondamental et $\alpha_{F_e \to F_g}(\nu)$ représente le profil normalisé de la raie hyperfine. La probabilité $A_{F_e \to F_g}$ s'exprime en fonction de $A_{J_e \to J_g}$ [De

Clercq *et al.* (1984)] :

$$A_{F_e \to F_g} = (2J_e + 1)\ (2F_g + 1) \left\{ \begin{array}{ccc} F_e & I & F_g \\ & & \\ J_g & I & J_e \end{array} \right\}^2 A_{J_e \to J_g}, \qquad (1.19)$$

où $\{\cdots\ 6J\ \cdots\}^2$ représente le symbole $6J$.

Des équations (1.18) et (1.19), on obtient le résultat recherché :

$$k_{F_g \to F_e}(\nu) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} n_{F_g} A_{J_e \to J_g} \frac{(2J_e + 1)^2\ (2F_g + 1)}{2J_g + 1} \times \{\cdots 6J \cdots\}^2 \alpha_{F_e \to F_g}(\nu)\,. \quad (1.20)$$

1.1.4.3 Prise en compte des collisions

Pour compléter ce rappel, on tient compte des collisions inélastiques et on suppose que l'énergie cinétique liée à la température de la vapeur saturante est beaucoup plus grande que l'intervalle énergétique entre les niveaux hyperfins. Les collisions inélastiques génèrent des relaxations de population entre niveaux hyperfins. Comme la collision induit une redistribution complète de l'énergie dans la structure fine , la probabilité qu'un atome excité se retrouve, après collisions inélastiques, à un niveau hyperfin d'une valeur F_e déterminée est égale à :

$$\frac{(2F_e + 1)}{(2J_e + 1)\ (2I + 1)}. \qquad (1.21)$$

L'équation donne la valeur du rapport de poids statistiques du niveau $|J_e\ F_e\rangle$ au poids statistique du terme ${}^{2S+1}L_{J_e}$ incluant le couplage du spin nucléaire. En multipliant les équations. (1.20) et (1.21), on obtient un nouveau coefficient d'absorption qui tient compte des collisions inélastiques :

$$k_{F_g \to F_e}(\nu) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi}\, n_{F_g}\, A_{J_g \to J_e}\, g_{F_e F_g}\, \frac{(2J_e+1)}{(2J_g+1)}\, \alpha_{F_g \to F_e}(\nu)\,, \tag{1.22}$$

$g_{F_e F_g}$ représente l'intensité relative normalisée de la raie hyperfine d'émission $F_e \to F_g$:

$$g_{F_e F_g} = \frac{(2F_e+1)\ (2F_g+1)}{(2I+1)}\ \{\ldots 6\mathrm{J}\cdots\}^2\,. \tag{1.23}$$

Les collisions élastiques et inélastiques ont pour effet d'élargir les niveaux hyperfins. Si les niveaux excités sont suffisamment larges pour se chevaucher ou se mélanger, on aura une section efficace d'absorption couvrant une bande supérieure à la largeur de la structure hyperfine. Plus particulièrement, si les niveaux hyperfins inférieurs sont bien isolés l'un de l'autre, comme dans le cas du césium, la section efficace d'absorption spectrale aura une largeur déterminée principalement par la structure hyperfine du terme supérieur. En sommant l'équation (1.22) sur l'ensemble des niveaux F_e, on obtient :

$$\begin{aligned} k_{F_g \to F^*}(\nu) &= \sum_{F_e} k_{F_g \to F_e}(\nu) \\ &= \frac{\lambda_0^2}{8\pi}\, n_{F_g}\, A_{J_e \to J_g}\, \frac{(2J_e+1)}{(2J_g+1)}\, \sum_{F_e} g_{F_e F_g}\, \alpha_{F_e \to F_g}(\nu), \end{aligned} \tag{1.24}$$

où $F^* = \sum_{F_e} F_e$.

Les profils des structures hyperfines variant peu entre elles, on simplifie l'équation (1.24) en posant $\alpha_{F^* \to F_e}(\nu)$ comme le profil moyen caractérisant la distribution spectrale de la structure hyperfine supérieure (en négligeant la largeur du niveau inférieur de la transition). On obtient donc la relation :

$$\begin{aligned} \sum_{F_e} \left(g_{F_e F_g} \, \alpha_{F_e \to F_g}(\nu) \right) &= \left(\sum_{F_e} g_{F_e F_g} \right) \alpha_{F^* \to F_g}(\nu) \\ &= G_{F_g} \alpha_{F^* \to F_e}(\nu) \ , \end{aligned} \tag{1.25}$$

où G_{F_g} est donnée par la relation :

$$G_{F_g} = \sum_{F_e} g_{F_e F_g} = \frac{(2F_g + 1)}{(2J_g + 1)\ (2I + 1)}. \tag{1.26}$$

Dans le cadre des hypothèses précédentes, le coefficient d'absorption d'une vapeur atomique saturante en interaction avec un faisceau laser monochromatique devient égal à :

$$k_{F_g \to F^*}(\nu) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \, n_{F_g} \, A_{J_e \to J_g} \, \frac{(2J_e + 1)\ (2F_g + 1)}{(2J_g + 1)^2\ (2I + 1)} \, \alpha_{F_e \to F^*}(\nu) \, . \tag{1.27}$$

C'est à partir de cette équation que nous analyserons le signal de rétro-fluorescence intégrée dans le chapitre 3.

1.1.5 Techniques spectroscopiques conventionnelles d'absorption et de fluorescence

Dans le cas d'un milieu optiquement mince, les équations (1.15) et (1.27) permettent d'analyser, en spectroscopie atomique d'absorption, le signal produit par le passage d'un faisceau laser accordable dans une cellule contenant la vapeur à analyser. Les avantages associés à cette technique spectroscopique sont nombreux :

- un montage expérimental très simple à réaliser ;
- une bonne sensibilité associée à la possibilité d'installer un système de réflexions multiples dans la cellule qui, en augmentant le parcours du faisceau laser dans la vapeur, permet l'analyse de gaz à très basse pression ;
- une résolution spectrale limitée uniquement par la largeur de bande du laser ;
- la possibilité d'éliminer l'effet Doppler en utilisant un faisceau atomique.

Dans le cas d'un milieu à forte pression, la détermination des profils de raies permet de déduire les potentiels d'interactions entre les partenaires. Dans le cas d'un plasma, les profils de raie peuvent aussi être utilisés pour déterminer la concentration d'ions et d'électrons ainsi que la température.

La spectroscopie laser de fluorescence consiste à étudier la fluorescence émise par les atomes excités par le laser. Elle regroupe une bonne partie des avantages associés à la spectroscopie d'absorption et possède, en outre, des caractéristiques

propres. L'un de ses principaux points forts est son excellent rapport signal sur bruit qui permet d'atteindre une très grande sensibilité. Un autre aspect important de cette technique est, qu'en analysant à l'aide d'un monochromateur le signal reçu sur une large bande, il est possible d'obtenir des informations sur les transferts d'énergies radiatifs (émission spontanée) et non-radiatifs (collisions inélastiques) dans la vapeur.

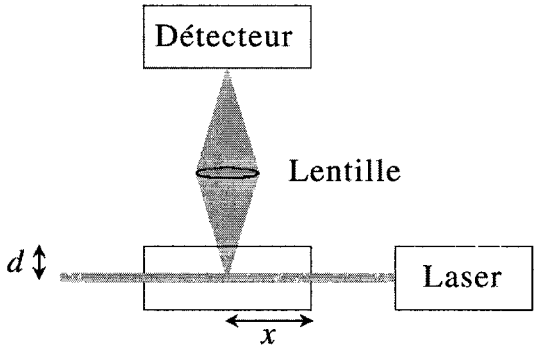


FIG. 1.2 – Montage de spectroscopie de fluorescence conventionnelle en milieu optiquement mince.

Dans le cas d'un milieu optiquement mince, la réception du signal se fait généralement à un angle de 90° par rapport à l'angle du faisceau incident. La figure 1.2 représente un montage expérimental classique en spectroscopie de fluorescence. La vapeur est soumise à un faisceau laser incident dont la fréquence ν_L correspond à une résonance e–g d'un des composants de la vapeur. La densité de ce composant à l'intérieur de la cellule et la dimension de celle-ci sont choisie de telle manière que la vapeur reste optiquement mince dans la zone de sondage.

La radiance de fréquence ν provenant de la profondeur géométrique x de la cellule soumise à un faisceau laser de fréquence ν_L est égale à :

$$L_x(\nu, \nu_L) = Y_{eg}\,\Gamma(\overrightarrow{n_L})\,F_L(\nu_L, x)\,k_{ge}(\nu_L)\,\alpha_{eg}(\nu, \nu_L)\,e^{k_{ge}(\nu)d}. \tag{1.28}$$

Y_{eg} représente le rendement quantique dans la vapeur, c'est à dire la probabilité de relaxation associée à la transition considérée. $\Gamma(\overrightarrow{n_L})$ est un terme de phase tenant compte de la probabilité que l'atome excité émette sur l'angle d'observation. $\alpha_{eg}(\nu, \nu_L)$ est une fonction de redistribution de la fréquence sur le niveau excité. Cette fonction peut prendre plusieurs formes :

- Dans le cas d'une émission cohérente, l'atome excité se comporte comme dans le vide et ne subit pas de perturbation. En négligeant l'élargissement naturel, $\alpha_{eg}(\nu, \nu_L)$ peut être représenté par un Dirac centré sur ν_L. Ce type de fonction nécessite néanmoins un milieu très raréfié.
- Dans le cas d'une émission incohérente, l'atome est perturbé par la présence des autres atomes ce qui change sa durée de vie. $\alpha_{eg}(\nu, \nu_L)$ prend alors la forme d'une lorentzienne de largeur $\Delta\nu_{lor}$.
- Dans le cas d'une émission thermalisée, l'énergie interne de l'atome est transférée par divers mécanismes (piégeage radiatif, échange collisionnel résonant, collision induisant un changement de vitesse) à d'autres atomes de classes de vitesses quelconques. Le photon émis est alors complément

thermalisé. À la distribution lorentzienne du cas précédent, il faut ajouter un profil gaussien dépendant de la température. $\alpha_{eg}(\nu, \nu_L)$ est alors représentée par un profil de Voigt. Ce dernier cas nécessite néanmoins une vapeur de forte densité.

Afin de simplifier les équations, nous assumerons, dans les chapitres 3, 4 et 5, que les atomes émetteurs sont complètement thermalisés ce qui nous permettra de prendre $\alpha_{eg}(\nu, \nu_L) = \alpha_{ge}(\nu, \nu_L)$. Cette approximation restera valable dans la majeure partie des cas considérés. Dans le chapitre 6, nous compléterons cette théorie analysant la fraction d'atomes excités non-thermalisés. Cette fraction est en effet responsable de l'apparition de profils sub-Doppler dans les spectres sous certaines conditions de densité atomique.

Le dernier terme de l'équation (1.29), $e^{k_{ge}(\nu)d}$, représente les pertes dues à l'auto-absorption dans la vapeur lors de la traversée transversale de la cellule sur la distance d du photon émis au point x dans la zone éclairée par le laser.

Comme il l'a été mentionné dans l'introduction, ces techniques de spectroscopie d'absorption ou de fluorescence s'avèrent inopérantes dans le cas d'un milieu optiquement épais. Une épaisseur optique trop importante empêche à la fois la sortie du faisceau laser de la cellule, ce qui élimine la spectroscopie laser d'absorption, et la sortie du photon émis autour d'une fréquence de résonance, ce qui écarte la spectroscopie conventionnelle de fluorescence.

L'utilisation de cellules minces ou de cellules filamenteuses permet, en partie, de passer outre ces limitations. Néanmoins, la fabrication de ces types de cellules, d'épaisseur ou de largeur interne de l'ordre de quelques longueurs d'onde, présente de nombreuses difficultés techniques. À cause du nombre limité d'atomes dans la cellule, des techniques de vide extrêmement poussées doivent être utilisées pour éviter toutes contaminations. De plus, la connaissance de la distance réelle entre deux parois reste parfois très approximative [Briaudeau (1998)].

Ces problèmes d'ordre expérimentaux ont amené l'émergence d'autres techniques d'analyse spectroscopique des milieux optiquement épais. L'une des plus originale est la spectroscopie laser en réflexion sélective. Cette technique, simple à mettre en application, a été utilisé comme référence dans nos travaux. Une présentation succincte de cette méthode est présentée dans la prochaine section.

1.2 SPECTROSCOPIE PAR RÉFLEXION SÉLECTIVE

1.2.1 Principe

La réflexion sélective de la lumière sur une vapeur atomique à la résonance a été observée dès 1909 par Wood. Elle prend naissance près de la surface, dans une mince couche de vapeur soumise à un rayonnement incident monochromatique. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de la longueur d'onde. Le développement présenté ci-dessous reprend en grande partie la théorie de Ducloy et

Fichet (1991) ainsi que la thèse de Chevrollier (1992) .

On attribue à la vapeur un indice complexe $n(\nu_L)$:

$$n(\nu_L) = 1 + \delta n_{V_x}(\nu_L). \tag{1.29}$$

$\delta n_{V_x}(\nu)$ représente la variation résonante de l'indice de réfraction de la vapeur :

$$\delta n_{V_x}(\nu_L) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{e}^{-(V_x/V_0)^2}}{(\nu_L - \nu_0 - V_x/\lambda_0) + i\Delta\nu_{lor}/2}\, \mathrm{d}V_x. \tag{1.30}$$

Le profil obtenu est une dispersion de Voigt.

La nécessité d'une théorie plus poussée apparue en 1954, quand Cojan observa un affinement de spectres de réflexion sélective par rapport à la largeur Doppler. Une structure intra-Doppler est en effet observée à basse pression et à incidence normale pour $\Delta\nu_{lor} \ll \Delta\nu_D$. Ce phénomène fut expliqué, à l'époque, par les collisions dépolarisantes entre les atomes de la vapeur et la fenêtre de la cellule.

Dans un autre modèle, Schuurmans (1976) interpréta ces structures hyperfines par le comportement transitoire des atomes quittant la surface après y avoir été désexcités. En effet, les atomes arrivant à la surface sont sensibles à l'illumination optique cohérente durant tout leur temps de vie et pas seulement dans la région typiquement relevée en réflexion normale : ils sont en régime d'interaction permanent avec le champ. Au contraire, les atomes quittant la surface après

collision vont mettre un certain temps à se remettre en phase avec le champ : ils se trouvent en régime transitoire. La polarisation d'un atome se trouvant à une distance x de la paroi dépend donc du champ électrique qui régnait sur la distance que vient de parcourir l'atome.

Néanmoins, dans une théorie plus récente, Ducloy et Fichet (1991) ont montré que la contribution au signal de réflexion sélective des atomes quittant la surface était la même que celle des atomes arrivant à la surface. L'affinement spectral est alors justifié par la rupture de symétrie qu'impose la paroi à la distribution des vitesses des atomes interagissant avec le champ. C'est cette dernière théorie qui va être présenté ici.

1.2.2 Étude de la susceptibilité d'une vapeur atomique

Soit une onde plane incidente $\vec{E_0}$ se présentant à l'interface entre un diélectrique et une vapeur (figure 1.3). Cette onde est en partie réfléchie par le diélectrique d'indice n ($\vec{E_r}$) et en partie réfractée dans la vapeur ($\vec{E_t}$).

Le champ réfracté induit des dipôles atomiques dans la vapeur. Ces dipôles vont rayonner un champ qui contribuera au champ réfléchi ($\vec{E_r}$). Le principe du calcul consiste à sommer à l'interface tous les champs reémis par les dipôles. Soit :

$$\vec{E_0} + \vec{E_r} = \widehat{\varepsilon}\left(\mathcal{E}_0 \mathrm{e}^{iknx} + \mathcal{E}_r \mathrm{e}^{-ikx}\right) \mathrm{e}^{-i\omega t} + \text{c.c. (conjugué complexe)}, \tag{1.31}$$

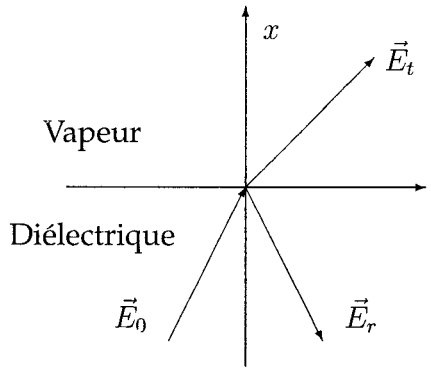


FIG. 1.3 – Champs à l'interface diélectrique vapeur : $\vec{E}_0$ (champ incident), $\vec{E}_r$ (champ réfléchi), $\vec{E}_t$ (champ transmis dans la vapeur).

avec $\widehat{\varepsilon}$, la polarisation du champ ; $\mathcal{E}_0$ et $\mathcal{E}_r$, les amplitudes respectives du champ incident et réfléchi ; $k = 2\pi/\lambda_0$, la fonction d'onde et $\omega = 2\pi\nu_L$, la pulsation angulaire. En appliquant les conditions de continuité tangentielles des champs à l'interface, on déduit :

$$\mathcal{E}_r = \frac{n-1}{n+1}\,\mathcal{E}_0 - \frac{1}{ik\,(n+1)}\,\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x}\,(x=0) \quad \text{avec } \mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_r. \tag{1.32}$$

Le premier terme correspond au champ réfléchi hors résonance. Le deuxième terme, noté $\Delta\mathcal{E}_r$, représente la contribution de la polarisation atomique de la vapeur au champ réfléchi.

On définit la polarisation macroscopique dans la vapeur induite par le champ électrique transmis de la forme suivante :

$$P(x,t) = \widehat{\varepsilon}\,p\,(x)\,\mathrm{e}^{-i(\omega t - kx)} + \text{c.c.} \tag{1.33}$$

Soit $\vec{E}$, le champ électrique total dans la vapeur. Ce champ est égal à la somme du champ électrique incident et de la contribution de tout les dipoles induits. Le champ électrique total et la polarisation macroscopique dans la vapeur sont liés par l'équation de Maxwell :

$$\nabla^2 \overrightarrow{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \overrightarrow{E}}{\partial^2 t} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \overrightarrow{P}}{\partial^2 t}, \tag{1.34}$$

avec ϵ_0, la permittivité du vide et μ_0, la perméabilité diamagnétique du vide. En résolvant cette équation, on peut montrer, qu'à incidence normale, la variation résonante du champ réfléchi s'écrit :

$$\Delta \mathcal{E}_r(\nu_L) = -\frac{ik}{\varepsilon_0 \, (n+1)} \int_0^\infty p\,(\nu_L, x)\, \mathrm{e}^{2ikx}\, \mathrm{d}x. \tag{1.35}$$

A partir de cette équation, Ducloy et Fichet (1991) ont développé un formalisme pour calculer la susceptibilité et l'indice de réfraction d'une vapeur atomique. La relation entre la polarisation et le champ réfracté n'est pas locale mais dépend du trajet parcouru par l'atome . On ne peut donc pas attribuer une susceptibilité réelle en un point donnée à la vapeur. On peut néanmoins introduire une susceptibilité effective χ correspondant au milieu qui donnerait un champ

réfléchi $\Delta\mathcal{E}_r$ dans le diélectrique en posant :

$$\chi(\nu_L) = -\frac{2ik}{\varepsilon_0 \mathcal{E}_t} \int_0^\infty p(\nu_L, x) e^{2ikx} \mathrm{d}x, \tag{1.36}$$

Cette susceptibilité effective permet d'accéder directement au coefficient de réflexion par les formules de Fresnel. Il reste alors à calculer $p(\nu_L, x)$, c'est à dire la polarisation macroscopique induite dans la vapeur

On considère un système atomique à deux niveaux e (excité) et g (fondamental). Les équations de Bloch optiques donnent la matrice densité σ_{eg} dont les éléments non-diagonaux permettent d'accéder au moment dipolaire. La polarisation macroscopique est obtenue en sommant tous les moments dipolaires sur la distribution des vitesses suivant l'axe de propagation de l'onde incidente $W(V_x)$:

$$p(\nu_L, x) = n_g \int_{-\infty}^{\infty} W(V_x)\, \mu\, \sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x)\, \mathrm{d}V_x, \tag{1.37}$$

avec μ le moment dipolaire électrique de la transition $e - g$. $\sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x)$ est obtenue en résolvant l'équation :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x)}{\mathrm{d}t} = -2\pi \left[\frac{\Delta\nu_{lor}}{2} - i(\nu_L - \nu_0 - V_x/\lambda_0) \right] \sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x) + i\frac{\Omega}{2}. \tag{1.38}$$

On rappelle que ν_L et ν_0 représentent respectivement la fréquence du laser et la fréquence de résonance de la transition atomique. V_x/λ_0 représente le décalage

dû à l'effet Doppler et $\Omega = \frac{2\mu\mathcal{E}_t}{\hbar}$ est la fréquence de Rabi de la transition qui caractérise l'intensité de couplage entre l'atome et l'onde incidente.

En champ proche, les caractéristiques de fréquence de résonance et d'élargissement dépendent directement de la distance x de la paroi. En régime stationnaire, l'équation d'évolution devient :

$$V_x \frac{\mathrm{d}\sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x)}{\mathrm{d}x} = -2\pi \left[\frac{\Delta\nu_{lor}(x)}{2} - i\left(\nu_L - \nu_0(x) - kV_x\right) \right] \sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x) + i\frac{\Omega}{2}. \tag{1.39}$$

Pour simplifier les équations, on pose :

$$L(\nu_L, x) = L_0(\nu_L, x) + ixkV_x, \tag{1.40}$$

avec :

$$\frac{\mathrm{d}L_0(\nu_L, x)}{\mathrm{d}x} = -\frac{\Delta\nu_{lor}(x)}{2} - i\left[\nu_L - \nu_0(x)\right], \tag{1.41}$$

d'où :

$$\sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x) = i\frac{\Omega}{2V_x} \int_{x_0}^{x} \exp\left(\frac{L(\nu_L, x') - L(\nu_L, x)}{2\pi V_x} \right) \mathrm{d}x', \tag{1.42}$$

avec la limite $\sigma_{eg}(\nu_L, x = 0, V_x) = 0$.

Cette expression montre bien l'aspect non-local de la polarisation atomique : la cohérence induite sur un atome de vitesse V_x à la distance x de la paroi dépend de tout le trajet parcouru par l'atome depuis $x = 0$ où son moment dipolaire est

nul jusqu'au moment où on le calcule. On doit donc traiter séparément le cas des atomes arrivant à la paroi ($V_x < 0$) et celui des atomes quittant la surface ($V_x > 0$).

- $V_x < 0$ les atomes se dirigent vers la paroi depuis la distance $x = +\infty$ où ils n'étaient pas encore soumis au champ :

$$\sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x < 0) = i\frac{\Omega}{2V_x}\int_{+\infty}^{x} \exp\left(\frac{L(\nu_L, x') - L(\nu_L, x)}{2\pi V_x}\right) \mathrm{d}x'. \tag{1.43}$$

- $V_x > 0$ les atomes quittent la paroi après avoir été adsorbés pendant un temps supérieur à la durée de vie de l'atome. On suppose que l'atome quittant la surface est dans son état fondamental :

$$\sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x > 0) = i\frac{\Omega}{2V_x}\int_{0}^{x} \exp\left(\frac{L(\nu_L, x') - L(\nu_L, x)}{2\pi V_x}\right) \mathrm{d}x'. \tag{1.44}$$

La susceptibilité totale correspond à l'intégrale des susceptibilités sur la distribution de vitesse :

$$\chi(\nu_L) = n_g \int_{-\infty}^{\infty} W(V_x)\, \chi\left(\nu_L, V_x\right) \mathrm{d}V_x, \tag{1.45}$$

avec, d'après l'équation (1.37) :

$$\chi(\nu_L, V_x) = -\frac{2ik\mu}{\varepsilon_0 \varepsilon_t}\int_{0}^{+\infty} \sigma_{eg}(\nu_L, x, V_x)\, \mathrm{e}^{2ikx}\mathrm{dx}. \tag{1.46}$$

On en déduit la contribution d'un atome quittant la surface :

$$\chi(\nu_L, V_x > 0) = \frac{2k\mu^2}{\varepsilon_0 \hbar V_x} \int_0^{+\infty} \left[\int_0^x \exp\left(\frac{L(\nu_L, x') - L(\nu_L, x)}{2\pi V_x} \right) \mathrm{d}x' \right] \mathrm{e}^{2ikx} \mathrm{d}x. \quad (1.47)$$

En inversant l'ordre d'intégration des variables x et x' , il vient :

$$\begin{aligned} \chi(\nu_L, V_x > 0) =& \frac{2k\mu^2}{\varepsilon_0 \hbar (-|V_x|)} \int_0^{+\infty} \left[\int_0^x \exp\left(\frac{L(\nu_L, x') - L(\nu_L, x)}{(-2\pi |V_x|)} \right) \mathrm{d}x' \right] \mathrm{e}^{2ikx} \mathrm{d}x \\ =& \chi(\nu_L, V_x < 0). \end{aligned} \quad (1.48)$$

Pour simplifier le calcul, on prend le cas particulier où la largeur de la raie d'absorption et la fréquence de résonance sont indépendantes de la distance à la paroi c'est à dire en l'absence d'interaction longue portée. Dans ces conditions :

$$L(\nu_L, x) = \left[\frac{\Delta\nu_{lor}}{2} - i(\nu_L - \nu_0 - kV_x) \right] x. \quad (1.49)$$

On en déduit :

$$\chi(\nu_L, V_x) = i \frac{2\pi\mu^2}{\varepsilon_0 \hbar} \frac{1}{\frac{\Delta\nu_{lor}}{2} - i(\nu_L - \nu_0 + k|V_x|)} = \chi(\nu_L, -V_x), \quad (1.50)$$

d'où :

$$\chi(\nu_L) = -n_g \frac{2\pi\mu^2}{\varepsilon_0} \int_0^{+\infty} \frac{W(V_x) + W(-V_x)}{i\frac{\Delta\nu_{lor}}{2} + (\nu_L - \nu_0 + kV_x)} \mathrm{d}V_x. \quad (1.51)$$

Si la distribution de vitesse est paire, on voit que les atomes s'approchant de la paroi ont la même contribution au signal que les atomes en repartant. Cette constatation invalide la théorie de Shuurmans sur l'apparition des structures hyperfines. Le rétrécissement spectral n'est pas dû au régime transitoire des atomes quittant la surface mais plutôt à la discontinuité dans la distribution des vitesses en $V_x = 0$ imposée par la présence de la paroi.

La figure 1.4 illustre de dernier point. La première colonne présente le profil de la susceptibilité totale obtenue dans la vapeur en l'absence de paroi. Les susceptibilités des classes de vitesse sont intégrées sur une distribution maxwelliennce s'étendant de $-\infty$ à $+\infty$. La susceptibilité totale donne une fonction de dispersion de Voigt similaire à celle définie par l'équation (1.30). La deuxième colonne présente le profil de la susceptibilité totale en tenant compte de la présence de la paroi. La rupture dans la distribution des vitesses dues à la paroi nous oblige à intégrer les susceptibilités des classes de vitesse sur deux demies distributions maxwelliennces s'étendant de 0 à $+\infty$. La susceptibilité totale qui en découle laisse apparaitre à la résonance l'affinement sub-Doppler recherché.

1.2.3 Réflexion sélective en modulation de fréquence

En appliquant une basse modulation en fréquence au faisceau incident, le faisceau réfléchi produit la dérivée en fréquence du signal de réflexion sélective. Nous allons voir, dans ce paragraphe, que ce signal dérivé permet d'accéder au

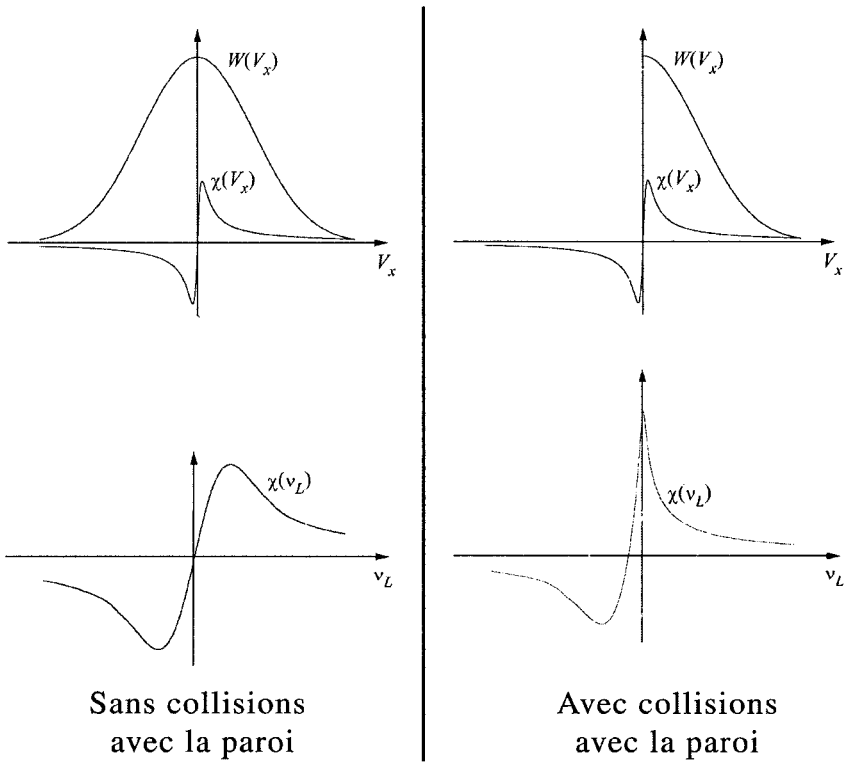


FIG. 1.4 – *En haut* : Profil de distribution des vitesses $[W(V_x)]$ et susceptibilité $[\chi(\nu_L, V_x)]$ des atomes de classes de vitesses V_x suivant l'axe x ; *en bas* : Étude du profil fréquentiel de la susceptibilité totale avec ou sans prise en compte des collisions avec la surface.

profil des structures hyperfines sub-Doppler.

Soit une excitation de fréquence centrée sur ν_0 et modulé par ν_m sur une bande d'excursion de M :

$$\nu(t) = \nu_0 + M\cos(\nu_m t). \tag{1.52}$$

Un développement en série au premier ordre de la forme de la raie donne :

$$R[\nu + M\cos(\nu_m t)] = R(\nu) + M\cos(\nu_m t)\frac{\mathrm{d}R(\nu)}{\mathrm{d}\nu}. \tag{1.53}$$

En traitant la modulation induite par détection synchrone, le signal démodulé est proportionnel à la dérivé première en fréquence du profil de la raie et devient très sensible à la pente du signal. Le large fond Doppler de résonance disparaît et la contribution sub-Doppler devient prépondérante. Nous allons voir que la réflexion sélective modulée en fréquence devient seulement sensible aux atomes se déplaçant parallèlement à la surface ($V_x = 0$) essentiellement parce que, pour ces atomes, l'interaction atome-champ n'est pas interrompue par les collisions à la surface et qu'ils constituent la contribution dominante.

On se place, comme précédemment, dans le cas où il n'y a pas d'interactions

longue portée avec la surface. En dérivant l'équation (1.51) par rapport à la fréquence, on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}\chi(\nu_L)}{\mathrm{d}\nu} = -n_g \frac{\mu^2}{\varepsilon_0\, h} \int_0^{+\infty} \frac{W\,(V_x) + W(-V_x)}{\left[\frac{\Delta\nu_{lor}}{2} - i\,(\nu_L - \nu_0 + k\,V_x)\right]^2}\,\mathrm{dV}_x. \tag{1.54}$$

Pour une large distribution de vitesse, le numérateur $W\,(\pm V_x)$ varie lentement par rapport au dénominateur. On peut donc le sortir de l'intégrale avec sa valeur au centre de la distribution $W\,(0)$. On intègre le reste de l'intégrale V_x et on obtient un maximum en $V_x = 0$ qui décroît très rapidement de part et d'autre en $\frac{1}{V_x^2}$. L'équation (1.54) devient alors :

$$\frac{\mathrm{d}\chi(\nu_L)}{\mathrm{d}\nu} = -in_g \frac{\mu^2}{\varepsilon_0\, h\, k} \frac{W\,(V_x = 0^+) + W(V_x = 0^-)}{\frac{\Delta\nu_{lor}}{2} - i\,(\nu_L - \nu_0)}. \tag{1.55}$$

La partie réelle de $\frac{\mathrm{d}\chi(\nu_L)}{\mathrm{d}\nu}$ (celle que l'on détecte) est une dispersion lorentzienne de largeur pic à pic $\Delta\nu_{lor}$. Le signal de réflexion étant essentiellement dû à la contribution des atomes de classe $V_x = 0$ à incidence normale, l'effet Doppler est alors annulé.

Tous ces résultats peuvent être généralisés dans le cas d'interactions longues portées. La réflexion sélective s'exerçant sur une épaisseur de l'ordre d'une fraction de la longueur d'onde, ce sont uniquement les atomes se trouvant dans cette tranche de vapeur qui contribuent au signal. Or, ce sont ces atomes qui sont

aussi les plus susceptibles d'être sensibles aux effets de surface. On a également vu que seuls les atomes de vitesse $V_x = 0$ sont pris en compte dans le calcul. Ces atomes parcourent perpendiculairement à la surface une plus grande distance que les autres de vitesse $V_x \neq 0$ et sont donc perturbés par la présence de la paroi pendant toute leur durée de vie. Ces perturbations modifient les spectres de réflexion sélective en modulation de fréquence et permettent l'analyse des interactions longues portées. Cette technique a notamment permis l'étude des interactions de Van der Waals entre les atomes de césium et les parois de leur cellule [Chevrollier *et al.* (1992)].

En guise d'illustration, la figure 1.5 présente un spectre de réflexion sélective en modulation de fréquence pris dans notre laboratoire. Nous avons envoyé un faisceau laser modulé en fréquence sur une cellule de verre contenant une vapeur de césium. Le laser balaye en fréquence autour de la transition résonante du césium $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ (852.2 nm).

Les trois premières variations du coefficient de réflexion sélective présentent les transitions $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}\,(F_e = 3,\ 4,\ 5)$ et les trois suivantes les transitions $6^2S_{1/2}\,(F_g = 3) \rightarrow 6^2P_{3/2}\,(F_e = 2,\ 3,\ 4)$.

Cette technique appelé *Doppler free selective reflection spectroscopy* a été particulièrement utilisé pour étudier les structures hyperfines des raies de résonance du césium. L'étude de la largeur à mi-hauteur des profils du signal de réflexion sélective donne accès à l'élargissement lorentzien $\Delta\nu_{lor}$

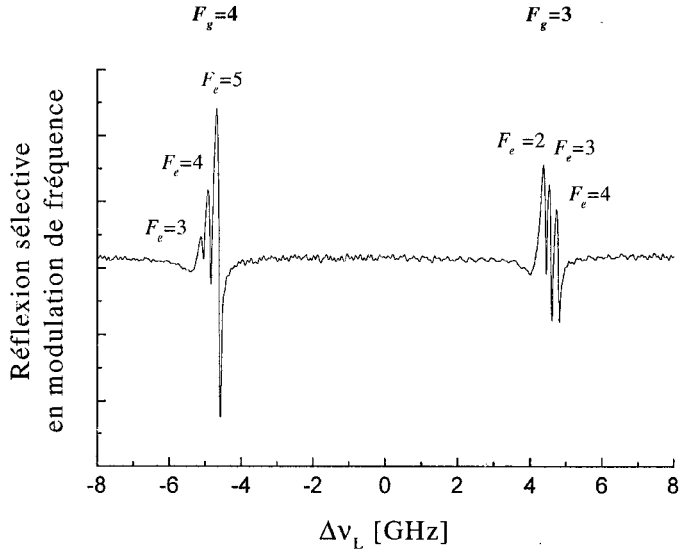


FIG. 1.5 – Spectre de réflexion sélective du Césium en modulation de fréquence pour un balayage laser autour de 852.2-nm à une température de 134^{0}C.

1.2.4 Limitation de la réflexion sélective

La spectroscopie laser en réflexion sélective se révèle une technique d'étude très intéressante des effets de surface dans un milieu optiquement épais. Néanmoins, elle reste insensible à de nombreuses formes d'interactions.

Tout d'abord, la réflexion sélective ne met en jeu qu'une interaction instantanée et cohérente entre le rayonnement laser et les atomes à l'état fondamental. Les transferts d'énergie entre les atomes excités n'ont aucune influence sur le rayonnement réfléchi car ces processus ont pour effet de détruire la cohérence entre les ondes incidentes. Or, l'étude des interactions régissant ces types d'atomes est fondamentale dans la compréhension des phénomènes induit dans une vapeur optiquement épaisse. En effet, les collisions inélastiques entre atomes

excités entraînent le peuplement de niveaux plus élevés qui peuvent soit amener à l'émission d'une onde lumineuse de fréquence différente de l'onde laser incidente soit conduire l'électron jusqu'au seuil de l'ionisation et créer ainsi un plasma local. Dans le cas du césium, les atomes excités régissent également la production de dimères Cs_2 dans la vapeur.

Les atomes excités étant plus volumineux que les atomes dans l'état fondamental, des phénomènes de surfaces dues aux interactions atomes excités – paroi deviennent également prépondérants quand le laser est très proche de la résonance. Il est impossible de mettre ces phénomènes en évidence par la réflexion sélective.

Pour étudier ces types d'interactions, nous avons développé une technique de spectroscopie laser en rétro-fluorescence. Cette technique, utilisée en parallèle avec la spectroscopie par réflexion sélective, permet d'accéder à des phénomènes nouveaux dans ces milieux complexes que sont les vapeurs optiquement épaisses. Les prochains chapitres vont exposer nos travaux effectués sur ce sujet.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 1

[Briaudeau (1998)]

S. Briaudeau, "Spectroscopie à haute résolution en vapeur confinée," thèse de doctorat, Université Paris XIII, France (1998).

[Chevrollier *et al.* (1992)]

M. Chevrollier, M. Fichet, M. Oria, G. Rahmat, D. Bloch, and M. Ducloy, "High resolution selective reflection spectroscopy as a probe of long-range surface interaction : measurement of the surface van der Waals attraction exerted on excited Cs atoms", J. phys. II France, **2**,pp 631-657 (1992).

[Chevrollier (1992)]

M. Chevrollier, "Spectroscopie de réflexion sélective à une interface diélectrique–vapeur," thèse de doctorat, Université Paris-Nord, France (1992).

[Cojan (1954)]

J. L. Cojan, "Contribution à l'étude de la réflexion sélective sur les vapeurs de mercure de la radiation de résonance du mercure," Ann. Phys. (Paris) **2**, p 385 (1954).

[De Clercq *et al.* (1984)]

E. De Clercq, M. De Labachellerie, G. Avila, P. Cerez and M. Tetu, "Laser diode optically pumped Caesium beam," J. Physique **45,** p 239-247 (1984).

[Ducloy et Fichet (1991)]

M. Ducloy and M. Fichet, "General Theory of frequency modulated selective reflection. Influence of atom surface interaction," J. Phys. II **1**, p 1429 (1991).

[Schuurmans (1976)]

M. H. Schuurmans, "Spectral narrowing of selective reflection," J. Phys. (France) II **37**, p 469-485 (1976).

[Wood,(1909)]

R.W. Wood, "The Selective Reflection of Monochromatic Light by Mercury Vapour," Phil. Mag. **18**, 187 (1909).

AUTRES SOURCES NON CITÉES

W. Demtröder, "Laser spectroscopy : basic concepts and instrumentation," 2nd enlarged ed. Berlin : Springer-Verlag, (1996).

J. Oxenius, "Kinetic theory of particles and photons : Theoretical foundations of non-LTE plasma spectroscopy," Springer Series in Electrophysics v20, Springer-Verlag, (1986).

K. Shimoda, "High-resolution laser spectroscopy," Topics in applied physics ; v. 13 Berlin ; New York : Springer-Verlag (1976).

Chapitre 2

SYNTHÈSE DES TRAVAUX EFFECTUÉS

Ce chapitre présente une synthèse des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse sur la spectroscopie laser de rétro-fluorescence et sur ses applications.

Nous avons choisi comme composant à analyser une vapeur de césium saturante. Le choix du césium est justifié par les propriétés particulières de cet élément. Cet atome possède, en effet, un très bas seuil d'ionisation et, par là même, des niveaux atomiques très proches les uns des autres. Cette caractéristique permet d'observer très facilement des phénomènes de transferts d'énergie par collisions inélastiques à partir d'une simple excitation par une diode laser de faible intensité. Nous pouvons notamment remarquer que le doublement de l'énergie interne du premier niveau excité (résultant d'une collision inélastique entre deux atomes excités $6^2P_{3/2}$) se trouve très près des quatre niveaux $8S^2$, $7P^2$, $6D^2$ et $4F^2$. Le peuplement de ces niveaux déclenche, par émission spontanée ou collisions entre atomes, des processus de cascades radiatives ou d'ionisations dans la vapeur.

Un autre aspect important de cet élément sont ses deux niveaux fondamentaux hyperfins éloignés l'un de l'autre par environ 9.192 GHz. Cette caractéristique autorise un pompage très sélectif en fréquence si les températures ne sont pas trop élevées.

Outre ces particularités, le choix du césium s'est aussi imposé par la notoriété de cet élément. Cet atome a fait l'objet ces dernières décennies de nombreuses études et ses paramètres physiques tels que la densité en fonction de la température, la durée de vie de ses niveaux, les sections efficaces collisionnelles, etc... sont bien connus. La plupart des études effectuées en spectroscopie laser de réflexion sélective l'ont également été sur une vapeur de césium ce qui autorise facilement les comparaisons entre les deux méthodes.

Nous avons commencé notre étude en analysant le signal de rétro-fluorescence issue de la relaxation directe entre le premier niveau excité $6^2P_{3/2}$ et le niveau fondamental $6^2S_{1/2}$ à partir d'une excitation laser à 852.2-nm correspondant à la transition $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$. Les spectres obtenus montrent une inhibition très forte des raies d'émission quand le laser se trouve centré sur la résonance atomique. Nous démontrerons que cette inhibition marque la signature de l'interaction entre les atomes excités et la surface. Cette interaction se traduit, d'une part, par une augmentation du coefficient d'absorption et un élargissement important de la transition atomique dans la zone de champ proche et,

d'autre part, par un transfert non-radiatif de l'énergie interne des atomes excités vers la paroi dissipative. Une analyse qualitative des spectres est présentée et un ajustement paramétrique permet d'accéder à une évaluation de ce taux de transfert non-radiatif qui dépend essentiellement des propriétés de l'atome, de la densité atomique de la vapeur ainsi que de la composition de la surface de la cellule.

Après avoir analysé le signal de rétro-fluorescence dans le cas d'une relaxation directe sur la transition résonante excitée, nous avons poursuivi notre étude en nous intéressant aux conséquences du filtrage non-radiatif sur l'effet *pooling* dans la vapeur c'est à dire sur les transferts d'énergie par collisions inélastiques entre atomes excités. Nous nous sommes intéressés à la rétro-fluorescence émise à 455.5-nm [correspondant à la transition $7P^2_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$] induite par un balayage laser autour de 852.2-nm. Le transfert non-radiatif dans la zone de champ proche influence fortement le spectre de rétro-fluorescence des raies *pooling*. Une théorie est présentée pour déduire le profil des spectres de rétro-fluorescence provenant d'états excités supérieurs à partir du profil obtenu en 852.2-nm et un ajustement paramétrique est effectué. Le profil de la raie à 455.5-nm, plus sensibles aux modifications de fréquence que celui à 852.2-nm, nous permet de confirmer les valeurs du coefficient de transfert non-radiatif calculé dans la première partie.

L'étude sur l'effet *pooling* nous a amené au cas particulier de la raie 894.3-nm

correspondant à la transition $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$. En effet, les mécanismes de peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ à partir d'une population d'atomes excités en $6^2P_{3/2}$ font toujours l'objet de controverses. Selon la plupart des auteurs, la principale voie de peuplement de ce niveau est due à la collision entre un atome à l'état excité $6^2P_{3/2}$ et un atome à l'état fondamental. Cette voie de peuplement est justifiée par la relation linéaire existant entre l'intensité du signal à 852.2-nm et à 894.3-nm. Néanmoins, dans une étude comparative des spectres de rétro-fluorescence relevés à 852.2-nm et à 894.3-nm, nous montrons qu'il existe une dépendance associée à la fréquence d'excitation entre les populations du niveau $6^2P_{3/2}$ et $6^2P_{1/2}$. Cette dépendance laisse suggérer la présence d'un autre mécanisme de peuplement $6^2P_{1/2}$ actif près de la surface en milieu optiquement épais.

Après ces études sur les transitions indirectes, nous revenons sur une particularité de certains spectres observés à 852.2-nm. En effet, pour des températures autour de 100°C, nous avons noté la signature de structures hyperfines sub-Doppler en rétro-fluorescence. La présence de ces structures implique une sélection sur les classes de vitesses des atomes susceptibles d'émettre près de la surface. Une étude phénoménologique et théorique faisant intervenir les atomes non-thermalisés de la vapeur et tenant compte de l'aspect non-local (c'est à dire lié à la cinématique) de l'interaction atome – laser est présentée. Nous montrons que la présence de la paroi et d'un milieu optiquement épais dissipatif introduit

une rupture dans la distribution des vitesses des atomes excités non-thermalisés ce qui favorise l'émission des atomes lents par rapport à l'axe de propagation du faisceau laser, c'est à dire se propageant parallèlement à la surface de la cellule

Dans une dernière partie, nous abordons d'autres aspects et débouchés actuellement en cours d'étude. Le premier de ces développements concerne l'étude de la vapeur soumise à un faisceau laser saturant. Des études expérimentales montrent l'apparition d'effets non-linéaires dont l'interprétation impliquerait des effets collectifs entre atomes excités. Un autre développement en cours touche l'étude des phénomènes électrique dans la vapeur. À cette fin, nous avons adjoint à la spectroscopie de rétro-fluorescence une autre technique, la spectroscopie opto-voltaïque. Une description de cette technique est présentée ainsi que les résultats préliminaires obtenus. Ces deux méthodes complémentaires devraient nous permettre d'en apprendre davantage sur les mécanismes de création de charges dans les vapeurs optiquement épaisses.

Chapter 3

CHARACTERIZATION OF THE RETRO-FLUORESCENCE INHIBITION AT THE INTERFACE BETWEEN GLASS AND OPTICALLY THICK VAPOR

Karine Le Bris and Jean-Marie Gagné

Laboratoire d'optique et de spectroscopie, Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, CP 6079, succ. Centre Ville, Montréal, (Québec) H3C3A7 Canada

François Babin

Present adress: EXFO, 465 avenue Godin, Vanier, (Québec)G1M 3G7 Canada

Marie-Claude Gagné

Present adress : Stocker Yale Canada, Inc, 275 Kesmark, Dollard-des-Ormeaux, (Québec) H9B 3J1 Canada

Parue dans *The Journal of Optical Society of America B*, 18, pp 1701-1710 (2001)

Nous présentons ici notre étude sur la spectroscopie laser de rétro-fluorescence publiée dans le *Journal of Optical Society of America B.*

Le but de ce travail est double. Tout d'abord, il présente, et ce pour la première fois à notre connaissance, une modélisation simple du signal de rétro-fluorescence. Cette modélisation est facilement utilisable pour procéder à un ajustement paramétrique sur des spectres expérimentaux. Cette technique de spectroscopie nous a permis de mettre en évidence la signature du transfert non-radiatif des atomes excités de la vapeur vers la surface. Bien que ce transfert ait fait l'objet de nombreuses études théoriques [Chance *et al.* (1975), Wylie et Sipe (1984), Ford et Weber (1984), ...], il a été peu observé expérimentalement.

Tout d'abord, nous exposons le modèle théorique que nous avons élaboré pour interpréter les spectres de rétro-fluorescence intégrée. Nous passons ensuite à l'étude expérimentale effectuée sur une cellule de césium en milieu optiquement épais. Les résultats théoriques et expérimentaux sont finalement comparés.

RÉSUMÉ

De nouveaux résultats expérimentaux et de nouveaux phénomènes reliés à l'étude du spectre de rétro-fluorescence induite par une diode laser à l'interface entre un verre et une vapeur de césium sont présentés. Les états hyperfins $6^2P_{3/2}$ (F_e) du césium sont peuplés par une diode laser ajustable de faible intensité et de bandes spectrales de 10MHz. Nous présentons le spectre intégré de rétro-fluorescence atomique de la raie de résonance à 852.2-nm ($6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) et la raie à 917.2-nm ($6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$) générée par collisions inélastiques entre atomes excités (effet pooling). Le spectre d'émission du signal de fluorescence moléculaire a aussi été observé. À la résonance, une proportion importante des atomes excités par le laser se trouve au voisinage immédiat de la paroi de la cellule. Les interactions entre les atomes excités $6^2P_{3/2}$ et la surface apparaissent comme une inhibition du spectre de rétro-fluorescence intégrée à la fois pour les raies atomiques et la bande moléculaire. Cette inhibition spectrale indique qu'un processus de transformation de l'énergie des atomes excités en énergie thermique est favorisé.

Nous rapportons l'analyse des processus dominant au voisinage de la raie de résonance à 852.2-nm qui peuvent influencer le spectre de rétro-fluorescence intégrée à la frontière entre une fenêtre de verre et une vapeur saturante de césium. Seul le processus de transfert non-radiatif par ondes évanescentes vers la surface dissipative est retenu. En utilisant ce mécanisme, nous avons formulé,

pour la première fois à notre connaissance, une modélisation simple du signal de rétro-fluorescence intégré. L'interface verre–vapeur est séparée en deux régions distinctes : une couche de dimension de l'ordre de la longueur d'onde joignant la surface et une région périphérique. La première région est analysée comme un filtre spatial qui annihile les photons absorbés et la seconde comme une source d'émission secondaire. Le montage expérimental est décrit et les spectres de rétro-fluorescence obtenus sont comparés aux prévisions théoriques. La cohérence entre la théorie est l'expérience est remarquablement bonne compte tenu du fait que le modèle ne dépend que de deux paramètres inconnus : Le taux de transfert non-radiatif et le profil d'absorption dans la zone filtre.

ABSTRACT

New experimental results and new phenomena related to the study of the retrofluorescence spectrum induced by a diode laser at the interface between glass and cesium-vapor interface are presented. The Cs $6^2P_{3/2}(Fe)$ hyperfine states are populated with a low-intensity tunable diode laser with a 10-MHz spectral bandwidth. We report an integrated atomic retrofluorescence spectrum in the 852.2-nm ($6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) resonance line and 917.2-nm ($6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$) line generated by energy-pooling collisions. Emission spectra of the molecular fluorescence signal have been observed. At the resonance line a large proportion of the atoms excited by the laser are located in the vicinity of the surface. The interactions between the excited atomic $6^2P_{3/2}$ state and the surface appear as a spectral inhibition of the integrated retrofluorescence spectrum for both the atomic line and the molecular band. This spectral inhibition indicates that the nonradiative transformation process of changing atomically excited energy into thermal energy is preferred. We report the analysis of the dominant processes in the vicinity of the 852.2-nm resonance line, which can influence the retrofluorescence hyperfine spectrum at the boundary between the glass window and the saturated cesium vapor. Only the nonradiative transfer by evanescent waves toward the dissipative surface is retained. Using this mechanism, we formulate, for the first time to our knowledge, a simple model of a backscattered hyperfine fluorescence signal. The glass–vapor interface is considered as two distinct

regions: a wavelength-thickness vapor layer joined to the surface and a more remote vapor region. The first region is analyzed as a spectral filter that annihilates the absorbed photons and the second one as a rich spectral light source. The experimental setup is described, and measured integrated retrofluorescence spectra are compared with predictions made by the model. The consistency between theory and experiment is remarkably good considering that the model depends only on two unknown parameters: the nonradiative transfer rate and the absorption shape line of the filtering region.

3.1 INTRODUCTION

Numerous studies have been reported for the selective-reflection phenomenon of a laser beam at the interface between a glass cell wall and an atomic vapor, optically thick at the resonance line, particularly with a metallic cesium vapor [Fichet *et al.* (1995), Vuletic *et al.* (1994), Vuletic *et al.* (1993), Oria *et al.* (1991), Chevrollier *et al.* (1991), Sautenkov *et al.* (1989), Shuurmans (1976)]. In all cases the internal cell surface has been considered as a dielectric substance. The possible influence of adsorbed Cs atoms on the internal surface of the glass has not been considered. However, it has recently been demonstrated that glass cell walls become electrically conductive when exposed to dry cesium vapor [Bouchiat *et al* (1999)]. The surface electrical conductivity is due to a submonolayer of adsorbed cesium and a slow penetration of alkali in the glass surface underneath. This cesium adsorption transforms the glass surface into a dissipative surface with a complex dielectric constant.

The presence of a conductive glass surface near excited atoms can considerably shorten the atomic lifetime. Indeed, if the excited-atom—surface interval is a fraction of the wavelength λ_0, the excited atom has a higher nonradiative decay rate compared with that of spontaneous emission. These interactions generate an energy-transfer process from the excited atom toward the surface, while conserving the laser excitation population rate of the atoms. The excited atom, coupled by atomic evanescent waves with the surface, can be considered as an

elementary transformer of photonic energy into thermal energy. This effect is observed without migration of excited atoms and excited atomic reflection with the surface. High-resolution spectral studies of the fluorescence spectrum should show this coupling as a dip at the line center due to photonic annihilation.

We analyzed the spectral properties of laser–interface effects using the retrofluorescence (or backscattered fluorescence) method. This technique consists of observing the light emitted at the boundary by excited atoms in the direction opposite the laser beam. As the vapor is optically thick, its optical depth strongly depends on the incident laser frequency. Very near zero detuning at a resonance line, only the atoms flying very close to the surface will be able to interact with the laser. While varying the laser frequency, we should observe the nonradiative phenomena due to the surface interactions. The spectral study of retrofluorescence or backscattered fluorescence at high spectral resolution should allow us to characterize phenomena that selective-reflection spectroscopy cannot see. Indeed, unlike retrofluorescence, selective reflection entails only an instantaneous interaction between the laser radiation and the atoms near the surface. The nonradiative energy transfer of excited atoms has no observable influence on the selective reflected radiation because this process destroys the coherence between incident and emission waves.

Retrofluorescence radiation is complicated and, unlike selective reflection, has not generated much research to date. Mathematical models to describe the

combined effects of radiation and migration of excitation have been used to evaluate backscattered fluorescence in the vapor—window interface for Na [Zajonc and Phelps (1981)]. Nevertheless, as we see below, it is difficult to find consistency between their theory and experiment, particularly at the near-zero detuning line center, which is the spectral region most sensitive and significant for the surface effects.

In the model we are developing, the glass — vapor boundary is considered as two distinct regions: a wavelength-thickness vapor layer joined to the conductive-glass surface and a more remote atomic-vapor region. The first region is analyzed as a spectral filter dissipating photons. The fraction of the incident laser intensity that passes through the filter region is totally absorbed in the second infinitely extended region. This region becomes a secondary observable light source in the direction opposite the laser beam. This light source gives us spectral information from the glass — vapor interface.

The purpose of this paper is to present a spectral study of laser retrofluorescence at the glass-surface-cell — cesium-vapor interface. We begin with a discussion of the energy-transfer mechanisms at the boundary, followed by a phenomenon-based interpretation of the spectral effects on the backscattered-fluorescence signal. A selective and dissipative spectral optical filtering effect is

proposed in order to characterize the dissipative surface effects on the retrofluorescence spectrum. The experimental setup is described, and our model is compared with experimental results.

3.2 ENERGY TRANSFERS AT A GLASS – CESIUM-VAPOR INTERFACE

Understanding the atomic energy losses at the interface between alkaline vapor and the dielectric boundary is essential. However, many complex processes that are hard to analyze quantitatively must be solved. In the present case, we know that the unique origin of the integrated backscattered fluorescence from the interface is produced by the laser-beam absorption and by backward spontaneous-emission resonance line $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$. Our objective is to show that the atomic emission of evanescent photons toward the electrical-conductivity surface of a glass cell is the principal process of energy loss at the center of the spectral resonance line. We first specify the principal processes that can influence the backscattered-fluorescence spectrum: self-absorption and specular and diffuse collisions of the excited atoms with the surface of window. After this, we summarize the theory of lifetime-excited atoms in the presence of a conducting surface [Wylie and Sipe (1984)] or a thin conductive absorber [Chance *et al.* (1975)]. We then provide a physical and geometric description of the glass–vapor interface.

3.2.1 Self-absorption

Self-absorption, the phenomenon of absorption of the light emitted by an atom, can produce a self-reversal in the center of a line emerging from the light source. This phenomenon has been studied by various authors, such as Hummer and Kunasz (1992), Molish *et al.* (1976), and Cowan and Dieke (1948). One of the most common examples of self-reversal consists of a bright central core surrounded by a less luminous envelope. Because there are more atoms in the excited state in the hot core than in the cold envelope, the core becomes an emitter and the envelope an absorber.

In our case the self-absorption process cannot justify the retrofluorescence inhibition for two reasons. First, it is clear that the radiation emitted by atoms close to the surface can escape more easily than that emitted by atoms in the deepest layer of the cell. Because the proportion of atoms excited close to the surface increases as we tune the incident waves close to the center of the resonance line, self-absorption is minimum at resonance. This is contrary to what happens in conventional fluorescence spectroscopy by transmission. The second reason for rejecting self-absorption is experimental. If the decrease of a signal is due to self-absorption, there should not be a decrease of the signal in the transitions excited by the energy-pooling effect (inelastic collisions between excited atoms), the medium being optically thin for these transitions. Section 3.5 shows that the inhibition of the resonant-line signal also affects all the other transitions.

3.2.2 Surface quenching phenomenon and non-radiative quantum transfer

Hummer and Kunasz have developed a mathematical model to describe the combined effects of radiation and migration of excitation transfer. From this model the excitation is carried through the gas by a succession of atoms that experience resonant excitation exchanges; the excitation thus appears to walk randomly through the medium. The model is based on the idea that an excited atom travels in a straight line until it transfers its excitation to a nearby ground-state atom, which then carries the excitation in another random direction. This process is repeated until the excitation is quenched or converted into a real photon. In our case it must become a backscattered photon. The migration is characterized by a mean-velocity parameter. The model equations are formulated for a plane-parallel slab of gas that is excited both by external radiation falling on one face and by internal thermal sources. Our case does not have internal thermal sources. Hummer and Kunasz consider an isothermal gas of two-level atoms in the slab illuminated uniformly on one side by a collimated beam of radiation with prescribed frequency dependence. Their approach is to write separate equations for radiative transfer and transport for excited atoms. To complete the definition of the problem, the boundary conditions are specified in terms of reflection coefficients Rr and Ra for radiation and excited atoms, respectively. They note that if the mean speed $\bar{V}$ of velocity distribution is $\bar{V} = 0$, the reflection coefficient Ra drops out of the equation, as expected.

Zajonc and Phelps have used this previous theory to describe the intensity of scattered radiation in a situation where losses to the boundary are significant. They have made detailed comparisons between experimental results and the solution of the equations for the transport processes. The authors suppose that their measurements show the effect of nonradiative losses at a gas–window interface. No hyperfine structure has been observed in their experimental research; only results for the fine structure of the Na spectrum have been presented. It is not clear to us why they have not observed the large hyperfine structure associated with the ground level (1.77 GHz), the line width of their laser beam being approximately 200 MHz. Nor is it clear why the adjustment between theory and experiment is significantly better for $3^2P_{3/2}$ excitation than for $3^2P_{1/2}$ excitation. From their experimental research, it is difficult to conclude that they have consistency between theory and experiment, particularly at the line center, which is the region most sensitive to boundary effects.

Zajonc and Phelps assume complete destruction of the excited atoms at the window. However, it is not possible to lower the calculated intensities at the line center by changing the reflection coefficient for the excited atom. As in the case of selective-reflection spectroscopy, they have used a reflection coefficient Ra for excited atom on the wall of the cell with a value to be contained between $0 \leq Ra \leq 1$. The nature of this strange reflection coefficient at the glass boundary cell is unknown. Schuurmans (1976) said "We have no precise information on

the nature of the solid wall and of the atom–wall collision." Even if each atom striking the surface loses its internal energy, the loss rate cannot exceed, in a crude approximation, 1/6 of the energy of excited atoms (corresponding to the proportion of atoms going toward the surface). We observe that energetic losses are much higher than this rate.

When the laser beam is tuned to the atomic line center, resonant atoms are only those that have no velocity component in the direction of the laser beam. If the Doppler effect is dominant, the absorption process of the energy laser is confined to a very thin vapor layer ($\approx \lambda_0$) adjacent to the window, and there is no quenching of excited atoms by collision with the window surface. The excited atoms remain close to the surface during their radiative lifetime. The authors do not discuss the absence of any quenching collision with the surface. It is not clear how we can use the theory without atomic collision with the surface, particularly in the region where we need the most efficiency of the surface effects. In their paper the authors do not consider that the symmetry of space velocity is broken by solid surface $\overline{V_x}^2 \neq 1/3\,\overline{V}^2$ for excited atoms.

Unlike Zajonc and Phelps, we do not see an effect on fluorescence intensity of nonradiative excitation transport to a boundary. More extended analysis of the retrofluorescence is necessary to clarify the basic discrepancies between theory and experiment.

3.2.3 Non-radiative energy transfer without collisions with surface

Wylie and Sipe (1984) have studied the behavior of an excited atom in a half-space of a vacuum bounded by a surface. They have made calculations for several properties of boundaries: perfect conductor, metallic, and dielectric. The only case that corresponds to our objective involves the interaction between an excited atom and a surface with metallic properties. Indeed, in this particular case, they noticed that the lifetime of an excited atom above a metal surface was proportional to x^{-3}, the distance between the excited atom and the surface. From their theory the rates of decay over a metal show a divergence as $x \rightarrow 0$, which is not present for a perfect conductor. The dissipation in the metal will cause the image dipole to have a component out of phase with the real dipole and therefore to be out of phase with the near field of the dipole. The dissipation occurring near the surface provides a decay mechanism for the excited atom. The divergence exists for any kind of surface with dissipation and therefore a complex dielectric constant. Based on these results, when the interval between an excited atom and the surface becomes smaller than a wavelength, we assume than the preceding decay mechanism is larger than the spontaneous-emission rate.

We can understand this through the classic interpretation of the theory developed by Chance *et al.* (1975). They consider the general problem of the transfer of energy from an excited atom to a metal or a dielectric. The energy transfer is

considered from the viewpoint of classical electromagnetic theory. They extend the theory to treat partially absorbing surfaces of finite thickness. It is demonstrated that a thin layer (film) of an absorbing medium can produce a greater energy-transfer rate than a thicker film. There is an optimum film thickness that maximizes the transfer rate. According to these authors, the nonradiative energy transfer results from coupling of the near field of the dipole to the surface-plasmon modes in the metallic absorber. Chao *et al.* (1997) in their study of cesium adsorption on a cold Si surface determined the plasmon energy in the spectral domain of a few eV: 1.0, 2.2, and 3.2. With the excited state $6^2P_{3/2}$ for cesium having energy of 1.45 eV, the plasmic coupling can be weak. Nevertheless, the surface, which is partially covered and doped by cesium, can have a dominant nonradiative energy dissipation rate.

We were concerned about the influence that a submonolayer of adsorbed cesium might have over the transfer of the laser-beam intensity and the radiance from the vapor through the cell surface. Smith (1970) has shown that a cesium film has an optical conductivity that is maximal in the near-IR. Nevertheless, the bandwidth of the cesium optical conductivity is sufficiently wide for the absorption of the incident laser beam to induce only a reduction of flux independently of the frequency.

3.2.4 Physical and geometric description of the vapor–window interface

As stated above, backscattered fluorescence can show the interaction between excited atoms and the surface. This interaction is manifested by a nonradiative transfer of the internal energy of the atom to the surface. This transfer becomes predominant when the atom is close to the wall. It does not necessitate collision with the surface, so it is efficient whatever the motion of atoms. Thus, to simplify, we neglect the motion of the excited atoms except as it affects the absorption and emission profile by the Doppler effect.

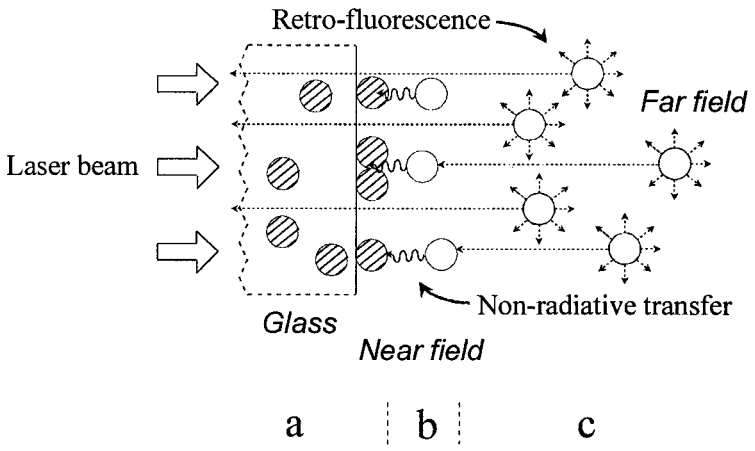


Figure 3.1: Physical and geometric description of the characteristic regions of the cell. (a) metallic nano-structure surface, (b) proximity region of the surface ($< \lambda_0$) : near field region, (c) far field region where the fluorescence is generated. The regions are not to scale.

Figure 3.1 is a schematic description of the characteristic region of the interface cell. A substantial amount of the Cs is adsorbed inside and on the glass surface (a) [Bouchiat *et al.* (1999)]. Between this structure and the reservoir of cesium vapor, we must consider a so-called near-field region (b) of dimensions of

the order of the wavelength (852.2-nm). In this wavelength-thickness layer the atomic evanescent waves of the atomic $6^2P_{3/2}$ dipoles are strongly coupled with the metallic nanostructure surface. This close-field region, the proximity region, contains a great number of atoms ($\approx 10^{11}$ at.cm^2) at the ground state that are spread out uniformly over the volume. The surface and the atoms localized in the near-field region constitute an efficient selective dissipative-frequency environment with maximum dissipation at the center resonance line. This arrangement and interrelationship is described as a frequency-dissipative optical filter, which partially stops the frequencies included in a bandwidth centered in the resonance lines. The filter irreversibly transforms the energy of the laser beam into thermal energy. We assume, in the first approximation, that each laser photon absorbed by an atom located in this region is transformed into thermal energy.

Adjacent to the filter structure, there are infinitely extended free atoms that we call the far-field region (c). In this region, excited atoms do not or hardly interact with the surface. It is especially in this region that the coherent laser beam is transformed into incoherent backscattered fluorescence. The far-field region therefore becomes a secondary light source observable by the window in the opposite direction with respect to the laser beam. The cesium reservoir also assumes the role of a thermostat, particularly for the population of the ground hyperfine levels.

In Section 3.3 a simple mathematical model is developed for the backscattered-fluorescence spectrum expressed in term of the combined effect of near-field and far-field regions.

3.3 FORMULATION OF SIMPLE MATHEMATICAL MODEL OF THE BACK-SCATTERED FLUORESCENCE

In formulating our model we begin with the basic equation for integrated retrofluorescence for atomic transition between two degenerated levels. A simple equation for the stop-band filter is considered. We see that the intensity of inhibition at a given frequency depends on the effective nonradiative transfer rate. A theoretical model of integrated retrofluorescence intensity as a function of laser tuning is presented for different values of optical thickness of the filter region at the line center. This simple model of retrofluorescence is generalized in Subsection 3.3.2 to a more realistic atom considering the hyperfine structure for the transition Cs $[6^2S_{1/2}(F_g) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F_e)]$.

3.3.1 Integrated retro-fluorescence in a simple case of an atomic two-level transition

The purpose of this subsection is to present a simple model of the retrofluorescence signal at the glass—atomic-vapor interface. We analyze the evolution of a weak, parallel, monochromatic laser through the near- and far-field regions

of the interface. To simplify the formulation, we neglect reflection, absorption, and scattering of the energy laser beam in the glass window and on the surface of the cell partially covered and doped by adsorbed cesium atoms. The intensity of laser beam F_{ν_L} is weak enough that the number of excited atoms $|e>$ is very much less than the number remaining in the ground state $|g>$.

3.3.1.1 Basic equation for the stop band filter

The incident radiation at the frequency ν_L absorbed in a thin atomic-layer vapor associated with the filter is found to be

$$\Delta F(\nu_L) = F_{\nu_L}\left\{1 - \exp\left[-\overline{\tau_{ge}^{f}}(\nu_L)\right]\right\}, \tag{3.1}$$

where $\overline{\tau_{ge}^{f}}(\nu_L)$ is the effective spectral optical thickness of the stop-band filter, for the atomic transition between the ground level $|g>$ and the excited level $|e>$. The value $\{\cdots\}$ is defined as the spectral absorption of the filter.

We assume that the densities of the atoms in the ground and excited levels are constant throughout the cell. $\overline{\tau_{ge}^{f}}(\nu_L)$ can be written as a function of the effective spectral-absorption coefficient $\overline{k_{ge}^{f}}(\nu_L)$ of the saturated vapor located in the near-field region:

$$\overline{\tau_{ge}^{f}}(\nu_L) = \overline{k_{ge}^{f}}(\nu_L)\ \overline{x_f}. \tag{3.2}$$

$\overline{x_f}$ is the mean geometrical depth of the near-field region ($\approx \lambda_0$). We express

$\overline{k_{ge}^{f}}(\nu_L)$ by using the effective spectral-absorption cross section per atom in the near-field region $\sigma_{ge}^{f}(\nu_L)$ and $\overline{n_g}$, the mean number density of the ground level for a temperature T [Taylor and Langmuir (1937)]:

$$\overline{k_{ge}^{f}}(\nu_L) = \sigma_{ge}^{f}(\nu_L)\ \overline{n_g}. \tag{3.3}$$

$\sigma_{ge}^{f}(\nu_L)$ is a function of the atomic parameter [Sobel'man (1972)],

$$\sigma_{ge}^{f}(\nu_L) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi}\ \frac{(2J_e+1)}{(2J_g+1)}\ A_{eg}^{f}\ \alpha_{ge}^{f}(\nu_L)\,, \tag{3.4}$$

where $\alpha_{ge}^{f}(\nu_L)$ is the normalized emission line shape. A_{eg}^{f} is the nonradiative transfer rate in the sense that:

$$A_{eg}^{f} = \varepsilon_{eg}\ A_{eg}, \tag{3.5}$$

where A_{eg} is the Einstein coefficient in vacuum of the spontaneous emission between two degenerated levels whose statistical weights are $(2J_e+1)$ and $(2J_g+1)$, and ε_{eg} is the ratio between nonradiative and radiative transfer rate for a transition $e-g$. So :

$$\overline{\tau_{ge}^{f}}(\nu_L) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi}\ \frac{(2J_e+1)}{(2J_g+1)}\ A_{eg}^{f}\ \overline{n_g}\ \alpha_{ge}^{f}(\nu_L)\ \overline{x_f}. \tag{3.6}$$

Thus it is necessary to know the temperature, the atomic parameters of the gas, and the effective optical depth of the filter in order to calculate the ratio ε_{eg}.

3.3.1.2 *Retrofluorescence signal*

- Without surface effect

The rate of energy dissipated in an elementary slice of vapor of thickness $\mathrm{d}x$ located at a distance x from the entrance window is described by the equation:

$$\mathrm{d}F_x(\nu_L) = -F_{\nu_L}\, k_{ge}(\nu_L)\, \exp\{-k_{ge}(\nu_L)\, x\}\, \mathrm{d}x, \tag{3.7}$$

where $k_{ge}(\nu_L)$ is the effective spectral-absorption coefficient. The exponential takes into account the intensity of laser-beam absorption on the x interval. The above equation expresses the excitation rate of the population level $|e>$. Only a fraction of these excited atoms contribute to the integrated backscattered-fluorescence signal. The spectral radiance at x in the opposite direction $-\vec{n}_L$ due to the elementary volume $\mathrm{d}x$ is found to be:

$$\mathrm{d}^2 L_{\nu,x}(\nu_L) = \mathrm{d}F_x(\nu_L)\ .\ P_{eg}(\nu, \nu_L, -\vec{n}_L)\,. \tag{3.8}$$

$P_{eg}(\nu, \nu_L, -\vec{n}_L)$ represents the conditional probability of a spontaneous-emission photon of frequency ν in the opposite direction. The conditional probability can

be developed as the product of two functions:

$$P_{eg}\left(\nu, \nu_L, -\vec{n}_L\right) = \Gamma\left(-\vec{n}_L\right) \; r_{eg}\left(\nu, \nu_L\right), \tag{3.9}$$

where $\Gamma\left(-\vec{n}_L\right)$ is a function characterizing the spatial backward direction of emission photon and $r_{eg}\left(\nu, \nu_L\right)$ describes the frequential distribution of the emission photon. If we have a complete redistribution of the population, $r_{eg}\left(\nu, \nu_L\right)$ is taken equal to the product of quantum yield Y_{eg} by the normalized emission profile $\alpha_{eg}\left(\nu\right)$. We obtain:

$$r_{eg}\left(\nu, \nu_L\right) = Y_{eg} \; \alpha_{eg}\left(\nu\right). \tag{3.10}$$

Considering that we wish to develop a simple mathematical model, we disregard multiple photonic trapping, but quenching of excited atoms by collisions and self-absorption process are retained. So, the backscattered-fluorescence radiance due to an elementary layer $\mathrm{d}x$ of excited atoms by a monochromatic laser beam without surface effects is given by:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}^2 L_{\nu,x}\left(\nu_L\right) = & F_{\nu_L} Y_{eg} \Gamma\left(-\vec{n}_L\right) \; k_{ge}\left(\nu_L\right) \; \alpha_{eg}\left(\nu\right) \\ & \times \exp\left\{ -\left[\, k_{ge}\left(\nu_L\right) \; + k_{ge}\left(\nu\right) \, \right] \; x \right\} \mathrm{d}x \, . \end{aligned} \tag{3.11}$$

The solution of this equation, by integrating over $0 < x \leq \infty$ and the spectral

domain $\Delta\nu$, gives the observed integrated radiance of the backscattered fluorescence:

$$L_{eg}(\nu_L) = F_{\nu_L} Y_{eg}\, \Gamma(-\vec{n}_L)\ \alpha_{eg}(\nu_L) \int_{\Delta\nu} \frac{\alpha_{eg}(\nu)}{\alpha_{ge}(\nu_L) + \alpha_{ge}(\nu)}\, \mathrm{d}\nu. \tag{3.12}$$

It is evident from this formula that self-absorption cannot give a satisfactory interpretation of the inhibition of the radiance.

- With surface effect

We now consider the case in which the backscattered fluorescence from the close-field region is negligible in comparison with that for the far-field region. This consideration is well justified, in the first approximation, because the non-radiative transfer rate due to the interaction between the atomic evanescent wave of the excited atom and the surface is larger than the spontaneous-emission rate. We assume that the excited atoms are completely de-energized in the near-field region without radiation.

Thus from Eqs. (3.1), (3.6), and (3.12) we obtain the desired result, while keeping in mind that a backscattered photon emitted in the far field can be lost by self-absorption in the close-field region:

$$\begin{aligned} L^f_{eg}(\nu_L) = F_{\nu_L} Y_{eg}\, \Gamma(-\vec{n}_L)\ \alpha_{ge}(\nu_L)\ \exp\left\{-\overline{\tau^f_{ge}}(\nu_L)\right\} \\ \times \int_{\Delta\nu} \frac{\alpha_{eg}(\nu)}{\alpha_{ge}(\nu_L) + \alpha_{ge}(\nu)}\ \exp\left\{-\overline{\tau^f_{ge}}(\nu)\right\}\, \mathrm{d}\nu. \end{aligned} \tag{3.13}$$

In the next subsection we use this equation to theoretically evaluate the influence of the ratio ε_{eg} on the shape of the integrated retrofluorescence signal.

3.3.1.3 Simulation of the backscattered-fluorescence intensity

For purposes of illustration it is useful to simplify Eq. (3.13) and examine the effect of the interaction between atoms and the conductive surface of the cell. We assume that the line shapes for far-field and near-field regions are the same. The normalized integrated radiance is given by:

$$L_{eg}^{n}(\nu_L) = S(\nu_L)\ e^{-pS(\nu_L)} \int_{\Delta\nu} \frac{S(\nu)}{S(\nu_L) + S(\nu)}\, e^{-pS(\nu)}\ \mathrm{d}\nu, \tag{3.14}$$

where $p = \overline{\tau_{ge}^{f}}(0)$ is the effective optical thickness evaluated to zero detuning and $S(\nu)$ is a distribution function.

As an example, for a Lorentzian distribution, $S(\nu)$ may be written:

$$S(\nu_L) = \left\{ 1 + \left[\frac{2(\nu_L - \nu_0)}{\Delta\nu_{\mathrm{lor}}} \right]^2 \right\}^{-1}, \tag{3.15}$$

where $\Delta\nu_{\mathrm{lor}}$ is the full width (FWHM) of the Lorentz line and ν_0 is the center of the line.

To estimate the filtering effect on retrofluorescence, we consider hypothetical atomic vapor, having $S(\nu)$ as a Lorentzian distribution, with $\Delta\nu_{lor}$ =1 GHz. We evaluate, in figure 3.2, the integrated backscattered-fluorescence for different

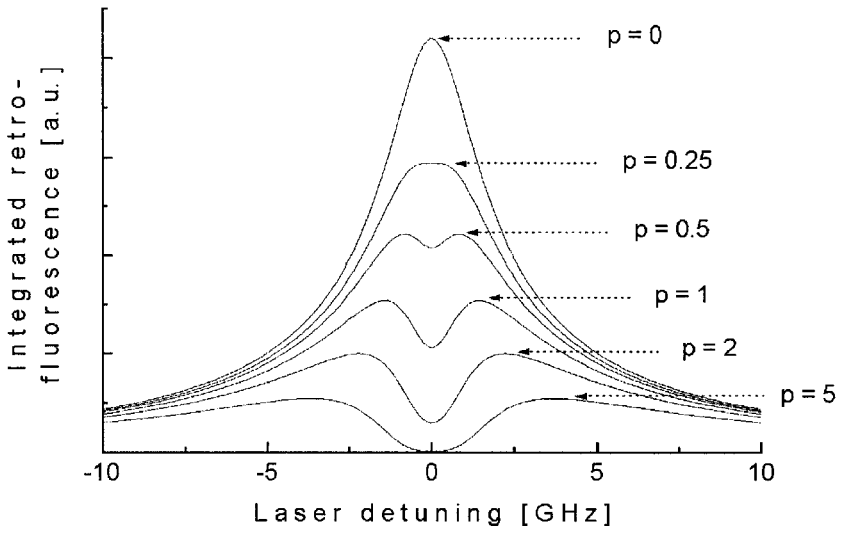


Figure 3.2: Simulated integrated retro-fluorescence signal as a function of laser detuning from resonance line center around resonance for different values of the effective optical thickness (p).

values of p.

The curve at $p = 0$ presents the integrated retrofluorescence without surface effects. As expected, a reversal of the line is not obtained with only the self-absorption effect. The dip begins for p >0.28 and increases rapidly. For $p = 1$, the inhibition represents a loss of 75% from the signal without surface effects. Using Eq.(3.1), for $p = 2$, we have only 14% of the laser intensity passing through the filter region. Finally, if p >2, it is difficult to get spectroscopic information from the far- and near-field regions at line center taking into account the approximations used.

3.3.2 Application to the transition Cs 852.2-nm

In formulating our model we have to consider the hyperfine structure for the absorption transition Cs $[6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}]$. In figure 3.3 we have a schematization of these hyperfine levels for the terms Cs $6^2S_{1/2}$ and $6^2P_{3/2}$. These atomic terms are composed of two hyperfine ground levels Cs $6^2S_{1/2}(F_g = 3 \text{ or } 4)$ energetically isolated from each other by a gap of 9.193 GHz and four excited lying–hyperfine levels $6^2P_{3/2}$ (F_e= 2, 3, 4 or 5) over a spectral interval of 604 MHz.

Considering both the collisions and the distribution of kinetic energy in the

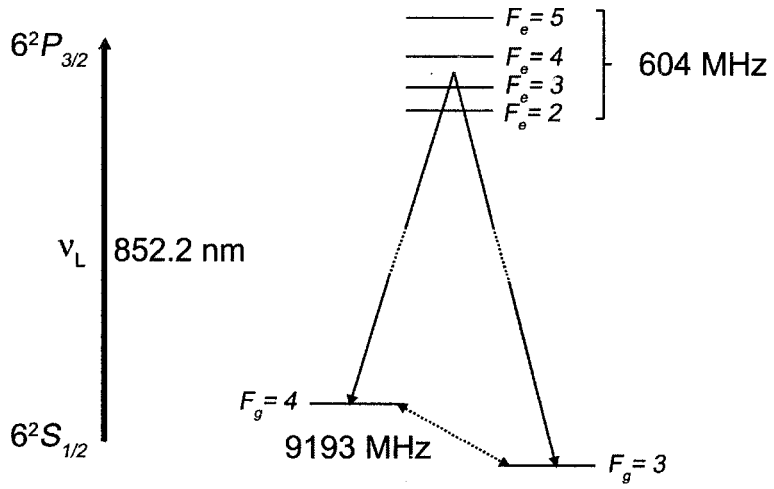


Figure 3.3: Energy-level diagram corresponding to the $6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$ line of a cesium atom. The energy gap are not to scale

vapor, it is reasonable to assume, in our case, a complete redistribution of the excited population. In this case we obtain a new formula cross section for the

filter reduced to the simple form[1]:

$$\sigma^{f}_{F_g \to F_e}(\nu_L) = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \frac{(2J_e+1)}{(2J_g+1)} g_{F_e F_g} \varepsilon_{F_e F_g} A_{J_e \to J_g} \alpha^{f}_{F_g \to F_e}(\nu_L), \tag{3.16}$$

where $g_{F_e F_g}$ is equal to:

$$g_{F_e F_g} = \frac{(2F_e+1)(2F_g+1)}{(2I+1)} \{\ldots 6j \ldots\}^2. \tag{3.17}$$

I is the spin of the nucleus, $\{\ldots 6j \ldots\}$ represents the symbol $6j$, F_e and F_g are the hyperfine quantum number of the excited and ground levels, respectively, and $\alpha^{f}_{F_g \to F_e}(\nu_L)$ is the normalized shape for each hyperfine line. If the bandwidths of excited hyperfine structure overlap, the spectral-absorption cross section is principally determined by the excited hyperfine structure. For the ground levels, which are well isolated from each other, the effective spectral-absorption cross section is given by adding the contribution of the various hyperfine transitions. Thus:

$$\begin{aligned} \sigma^{f}_{F_g \to J_e}(\nu_L) &= \sum_{F_e} \sigma^{f}_{F_g \to F_e}(\nu_L) \\ &= \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \frac{(2J_e+1)}{(2J_g+1)} A_{J_e \to J_g} \sum_{F_e} \varepsilon_{F_e F_g} \; g_{F_e F_g} \alpha^{f}_{F_g \to F_e}(\nu_L). \end{aligned} \tag{3.18}$$

[1]L'article original publié dans JOSA B **18** 1701 (2001) comporte une erreur typographique dans les équations (3.16) et (3.18) sur $A_{J_e \to J_g}$. Un errata est paru dans JOSA B **20** 100 (2003). C'est la version corrigée qui est présenté ici.

In this case, the optical thickness becomes:

$$\overline{\tau^f_{F_g \to J_e}}(\nu_L) = \sum_{F_e} \overline{\tau^f_{F_g \to F_e}}(\nu_L) = \sigma^f_{F_g \to J_e}(\nu_L)\ \overline{n_{F_g}}\ \overline{x_f}, \tag{3.19}$$

and:

$$\overline{k^f_{F_g \to J_e}}(\nu_L) = \sigma^f_{F_g \to J_e}(\nu_L)\ \overline{n_{F_g}}, \tag{3.20}$$

where $\overline{n_{F_g}}$ is the effective density of hyperfine ground level F_g.

Finally, with an overlapping of the ground hyperfine level, the optical thickness of the filter will be reduced to the form:

$$\overline{\tau^f_T}(\nu_L) = \sum_{F_g} \sum_{F_e} \overline{\tau^f_{F_g \to F_e}}(\nu_L). \tag{3.21}$$

As for the filter equation, we modify the equation of retrofluorescence taking account of the hyperfine structure in the far field. We consider: $\alpha_{F_e \to F_g}(\nu) = \alpha_{F_g \to F_e}(\nu)$. So, setting the normalized function $\alpha_T(\nu)$:

$$\alpha_T(\nu) = \sum_{F_g} \sum_{F_e} g_{F_e F_g}\ \alpha_{F_e \to F_g}(\nu)\ , \tag{3.22}$$

we obtain the following formula of the total integrated retrofluorescence with

surface effects:

$$L_T^f(\nu_L) = F_{\nu_L}\, Y_{J_e J_g}\, \Gamma(-\overrightarrow{n}_L)\; \alpha_T(\nu_L)\; \exp\left\{ -\overline{\tau_T^f}(\nu_L) \right\} \times \int_{\Delta\nu} \frac{\alpha_T(\nu)}{\alpha_T(\nu_L) + \alpha_T(\nu)} \exp\left\{ -\overline{\tau_T^f}(\nu) \right\} \mathrm{d}\nu. \tag{3.23}$$

Since the hyperfine structure is well known, this last equation will be used in the parametric study of the experimental integrated backscattered spectra in Section 3.6.

3.4 EXPERIMENTAL SETUP

The setup diagram is presented in figure 3.4. The cesium vapor is excited by a frequency modulated beam of an EOSI laser diode (model LCU 2001 M) with a bandwidth smaller than 10 MHz. We choose the lines of the hyperfine structure $[6^2P_{3/2}(F_e = 3,4,5) - 6^2S_{1/2}(F_g = 4)]$ and $[6^2P_{3/2}(F_e = 2,3,4) - 6^2S_{1/2}(F_g = 3)]$ at 852.2-nm. The laser does a frequency sweep around this bandwidth and is protected from the return signal by an isolator. A part of the laser beam is sent through a Fabry–Pérot interferometer that allows scaling of the explored spectral band. In order to maintain thermal isolation, the Pyrex cesium cell is embedded in a metallic covering, leaving only the windows open. This is placed on a MI-RAK thermometer (model HP 72935) at a programmable temperature under a Pyrex cover. A uniform temperature throughout the cell is obtained. The beam

is directed to the entrance cell window at an angle of $\approx 2^o$ with reference to the normal at the surface. The frequency-modulated (FM) selective-reflection spec-

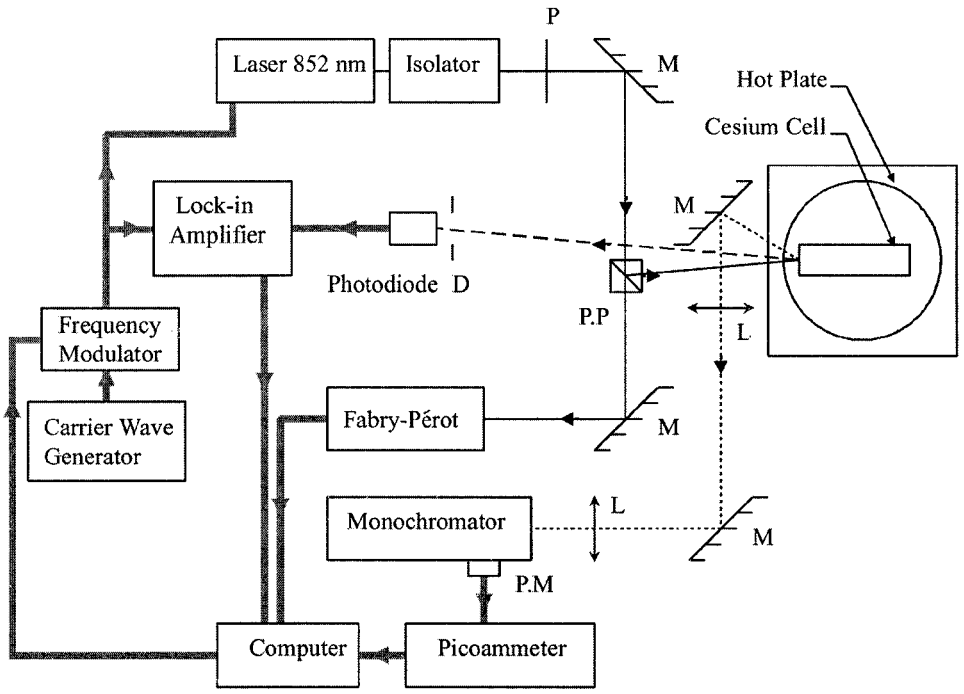


Figure 3.4: Experimental setup - P: Polarization rotator; L: Lens; M: Mirror; P.P.: Polarizing Prism; P.M.: Photomultiplier; D: Spatial Filter.

trum is observed with a Si photodiode. The total backward radiation (backscattered, nonresonance backscattering, and light from energy-pooling collisions), captured at an angle of $\approx 16^o$ with reference to the normal, is focused onto the adjustable entrance slit of a monochromator Jarrell–Ash (model 5) that is equipped with a photomultiplier. The spectral retrofluorescence signal from the monochromator exit slit of the monochromator is amplified by a picoampere meter (Keithley Instruments). The signals are then digitalized and sent to the computer. The spectral sweeping step of the laser is adjustable.

For the study of the spectrum at low resolution of retrofluorescence on a bandwidth of 660 GHz (22 cm^{-1}) we use an exploration stepping of 2.1 GHz (0.07 cm^{-1}). For the study of the spectrum at high resolution associated with the hyperfine structure of the ground level covering a bandwidth of 20 GHz, we use a fine piezo-electrical sweeping with a resolution of a few MHz. We limit ourselves to weak laser powers (100 μW) for a beam area of $\approx$ 0.014 cm^2 . At higher laser powers, the retrofluorescence spectrum has spectral properties that are different from the previous case. These spectral properties most likely result from complex nonlinear effects.

3.5 EXPERIMENTAL RESULTS

We first present the integrated retrofluorescence spectrum at spectral line 852.2-nm for different temperatures. These data are then completed by a measurement of the nonresonant atomic line emission at 917.2-nm excited by the effect of energy-pooling transfer. Finally, preliminary results in correspondence with the molecular spectrum Cs_2 are obtained.

3.5.1 Retrofluorescence spectrum at 852.2-nm ($6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$)

The integrated retrofluorescence signal measurement, induced at the interface by the diode laser beam sweeping a wide spectral band, is presented in figure 3.5 for cell temperatures of 81°C and 220°C.

The integrated retrofluorescence spectrum in figure 3.5.1 is taken at a temperature cell of 81°C to determine the instrumental function of the monochromator. The cesium vapor, which is completely crossed by the laser beam, shows that the region is optically thin and that the signal shapes for two hyperfine resonant lines are well resolved. We note the presence of a very wide spectrum of halfwidth of 11.3 cm^{-1} on the very narrow spectral resonant hyperfine transitions $6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}(F_g = 4,3)$. We attribute a large part of the observed spectrum to the non-resonant interaction with the glass surface (diffusion). The width of the entrance slit of the monochromator being equal to that of the exit slit, we note that in this case the spectral instrumental function is triangular. Figure 3.5.2 presents the spectral backscattered signal for a cell at a temperature of 220°C. The central region of the signal is truncated to see more clearly the detailed edges of the signal. We subdivide the spectral bandwidth into three sections (a), (b), and (c) characterized by some distinctive features.

- Section (a). This section corresponds to the optically thin, or almost transparent, vapor at these frequencies. We attribute a large part of the observed signal to a non-resonant backscattered laser beam in a glass window. The intensity of the signal is limited by the instrumental function of the monochromator. As backscattered light is not frequency selective, the interface behaves like a non-resonant diffuser in this spectral band.

- Section (b). In this section there is a retrofluorescence signal with a wide

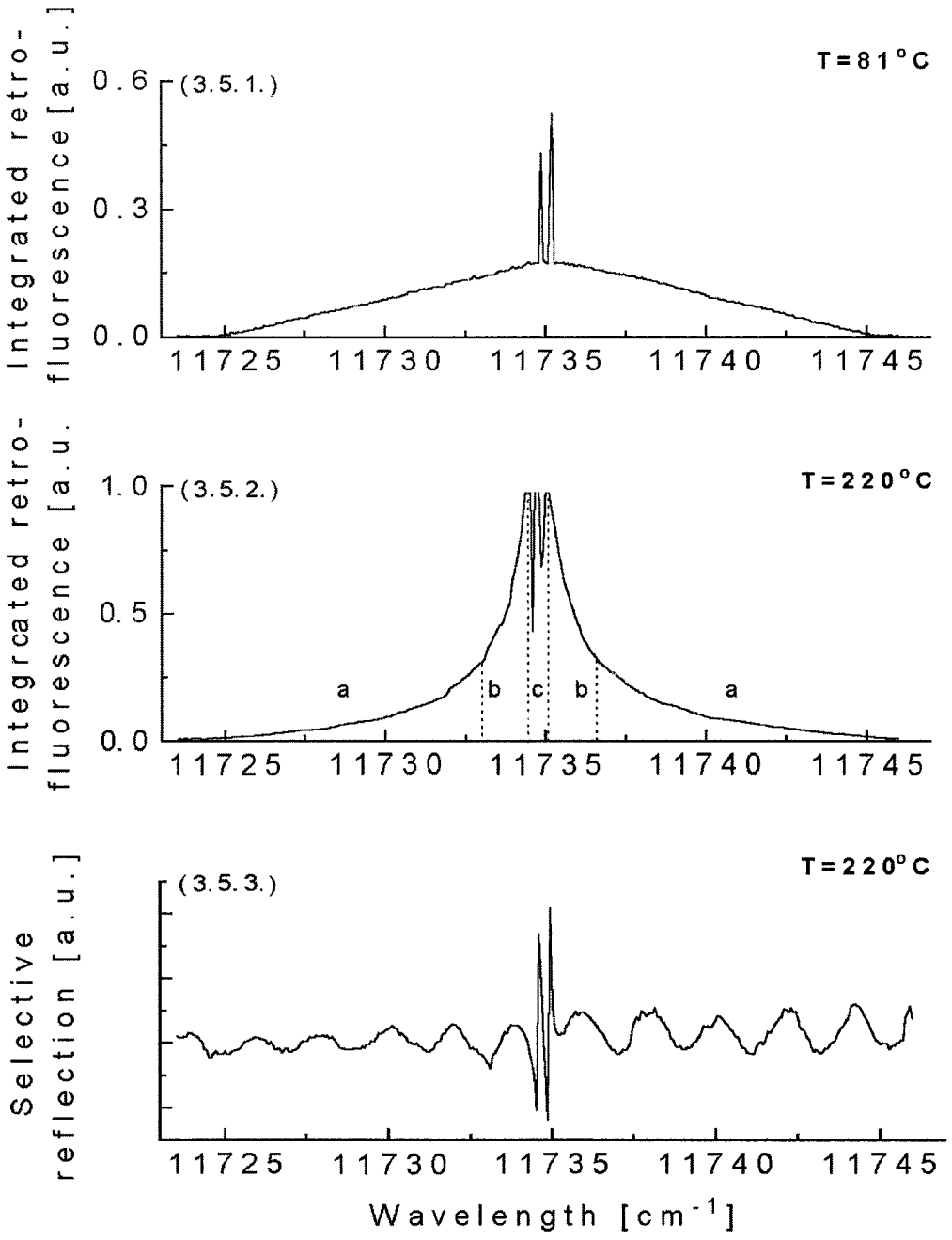


Figure 3.5: Laser scanning through a wide band centered on the $6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$ ($F_g = 3, 4$) resonance lines with a laser power of 100 μW. (3.5.1.): Integrated fluorescence signal at T = 81°C. (3.5.2.): Integrated fluorescence signal at T=220°C with section (a): vapor considered as optically thin, section (b): vapor where the laser beam is strongly attenuated and section (c): very optically thick vapor. (3.5.3.): Selective reflection signal at T = 220°C.

spectral bandwidth close to 140 GHz (4.67 cm^{-1}). The laser beam passing through an absorbing layer of thickness smaller than the geometric dimension of the cell is strongly attenuated in the vapor, which gradually becomes optically thick as we approach section (c). A large proportion of the atoms excited at level $6^2P_{3/2}$ by the laser beam are close to the entrance window of the cell. The majority of the atoms nevertheless stay relatively far ($> \lambda_0$) from the surface window, and the interaction with the surface on the excited state $6^2P_{3/2}$ of the vapor is not yet evident. The instrumental function of the monochromator, which is very large, plays no role in the profile of the retrofluorescence hyperfine spectrum. The depopulating of the excited state $6^2P_{3/2}$ by the spontaneous-emission processes and the energy-pooling collisions (the excitation of higher levels by inelastic collisions between $6^2P_{3/2}$ excited atoms) make an important contribution to the emerging light in this spectral bandwidth. The energy-pooling collisions process is easily observable by the study of the atomic emission lines from the UV to the near-IR.

- Section (c). The most important section of the spectral bandwidth close to 15 GHz is associated with a large value of the optical thickness of the absorbing vapor layer, particularly at the center of the resonance line. We consider that the laser radiation is completely absorbed in a very thin vapor layer compared with that of section (b). Figure 3.5.2 reveals an

intense backscattered-fluorescence inhibition signal corresponding to the two-hyperfine resonant transitions at 852.2-nm. Figure 3.5.3 shows a recording of the selective-reflection spectrum for the same spectral bandwidth as the preceding case (figure 2.5.2). The centers of the selective-reflection lines and the centers of the inhibiting lines are almost completely superimposed in the first approximation. The small visible modulations on this spectrum are attributed to a Fabry–Pérot residual effect at the cell window. Laser energy, which is lost by reflection, cannot explain the inhibition of the retrofluorescence signal at the center of each hyperfine line.

Figure 3.6 shows section (c) in greater detail for three different temperatures (134°C, 180°C, and 220.6°C) for a bandwidth laser sweeping of 20 GHz. As the preceding case, the simultaneous measurement of the FM selective-reflection spectrum shows that the deep dips in the retrofluorescence spectrum correspond, in the first approximation, to the center of the two lines associated with the hyperfine structure of the ground state $6^2S_{1/2}$.

For different measuring conditions depending on the temperature cell ($<$ 150°C), we observe a sub-Doppler hyperfine structure in the deep dips of the retrofluorescence spectrum. A more detailed study of this hyperfine structure observed for the first time with the retrofluorescence spectroscopy method will be presented in chapter 6.

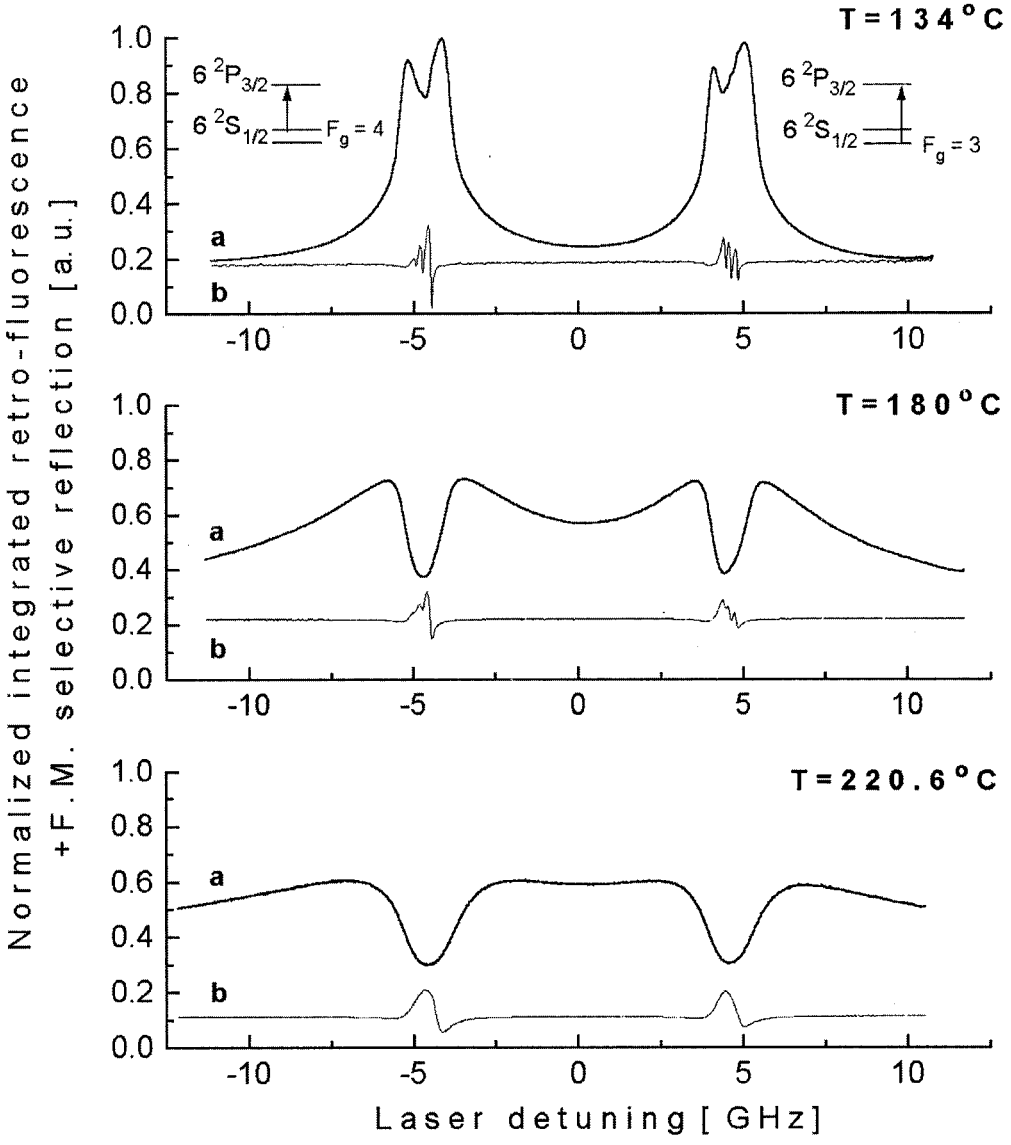


Figure 3.6: (a) Integrated retro-fluorescence spectrum at 852.2-nm as a function of the laser detuning for different temperatures. The observed asymmetries in the dip deep shapes are produced by sub-Doppler effect and the statistical weight of the hyperfine components of the $6^2P_{3/2}$ level. (b) Corresponding F.M. selective reflection spectrum.

3.5.2 Fluorescence at 917.2-nm ($6^2D_{5/2}$-$6^2P_{3/2}$)

In order to check our assertion, namely, that energy lost at the boundary is not converted by energy-pooling non-resonant settlement in excited levels, we consider a transition that is connected to level $6^2P_{3/2}$. The optical pumping of the $6^2P_{3/2}$ population can generate a rich atomic Cs spectrum by the effect of energy-pooling collisions (inelastic collisions). The population in the high-lying

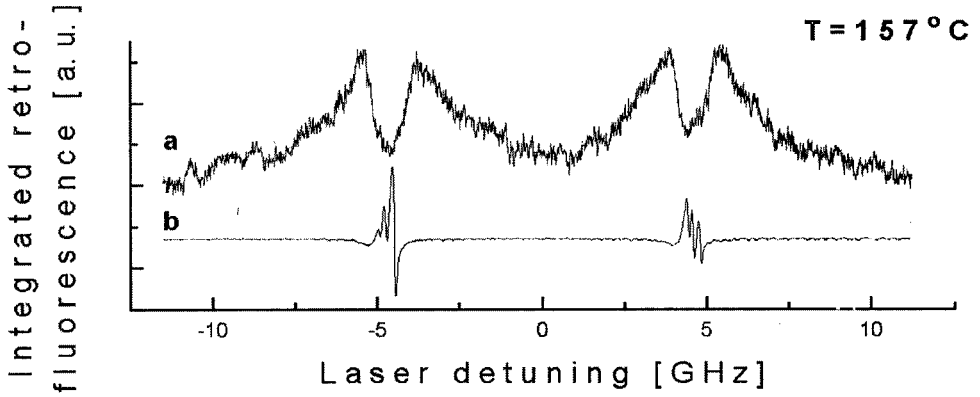


Figure 3.7: (a) Integrated retro-fluorescence signal [a.u.] at the 917.2-nm line ($6^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$) due to the energy-pooling effect as a function of the laser detuning from 852.2-nm resonance line. (b) Corresponding F.M. selective-reflection spectrum at 852.2-nm [a.u.].

levels results from collisions between excited atoms in which the two atoms involved pool their internal energy to produce both ground and higher excited-state atoms. The strong non-resonant 917.2-nm ($6^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$) line invokes the higher $6^2D_{5/2}$ state that is mostly populated by 6^2P binary collisions. The integrated spectral intensity of this line with the monochromator adjusted to the

917.2-nm line is shown in figure 3.7 with a scanning laser tuned near the 852.2-nm line.

The spectral signal at 157°C is observed under the same experimental conditions as the spectra of figure 3.6. There is also a dip in the center of the 917.2-nm lines generated by the energy-pooling effect when the laser is tuned to the bandwidth of the resonant hyperfine structure at the 852.2-nm lines. The disappearance of the energy-pooling effect when the laser pumping is tuned to the center of the atomic resonance line can only be interpreted by a strong depopulating mechanism of the excited level $6^2P_{3/2}$. All the atomic lines analyzed due to the energy-pooling effect manifest the same behavior. More details on this spectrum will be presented in the next chapter.

3.5.3 Cs_2 Molecular Fluorescence

Before concluding, we want to check the reduction of the molecular fluorescence signal when the laser is tuned to a resonance. The emission spectrum of the dimers indirectly originates from the nonelastic collisions between the excited cesium atoms. The atoms excited by collisions emit radiations that are partially absorbed by the dimers. Therefore it is reasonable to suppose that the Cs_2 band spectrum at 780-nm originates from the photon relaxation to the $8^2S_{1/2}$ state excited by $6^2P - 6^2P$ energy-pooling collisions. A second process consists of the creation of dimers in collisions between two excited atoms $7^2D - 6^2S$,

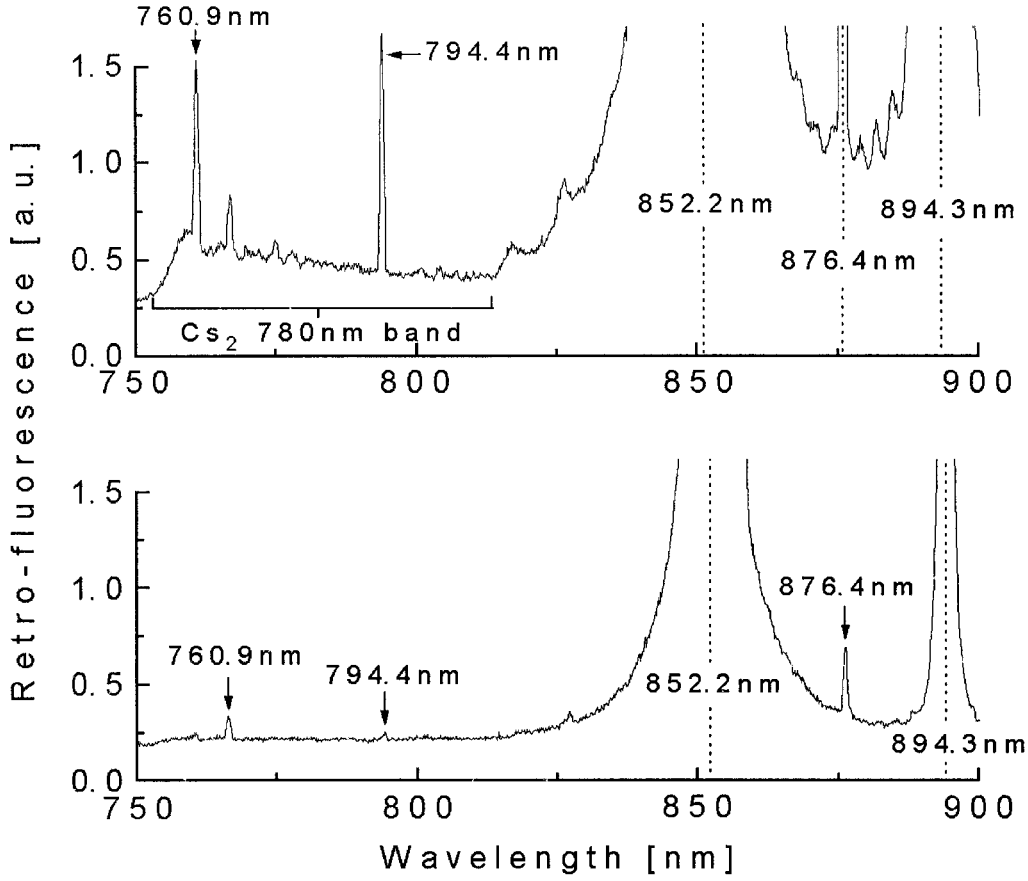


Figure 3.8: Atomic and molecular fluorescence spectra with, on the top, the laser tuned in the wings of 852.2-nm resonance line and, on the bottom, the laser tuned in the center of this resonance line.

$8^2D - 6^2S$, $6^2D - 6^2S$, $8^2S - 6^2P$, $9^2S - 6^2S$, $8^2P - 6^2S$, $6^2P - 6^2P$). These collisions create ionized dimers that cause a radiative cascade when recombining with an electron. The presence of spectral Cs_2 bands is therefore linked to the populating of the cesium's excited. A spectrum corresponding to the dimers bands attributed to the $X^1\Sigma_g^+ - B^1\Pi_u$ transition is shown in figure 3.8. The top spectrum is observed when the laser is tuned to the wing of the 852.2-nm line.

The identified atomic lines are superimposed on the molecular spectrum. For the bottom spectrum the laser is tuned to the center of the 852.2-nm resonance.

By comparing the two measurements, one notices a disappearing of the Cs_2 emission band and a significant reduction of 760-nm and 794-nm atomic line intensities. When the laser is tuned to the resonance frequency, both the Cs_2 band spectrum and the atomic line inhibition are consequences of the disappearance of the $6^2P_{3/2}$ excited atoms in the vapor by a nonradiative mechanism.

3.6 PARAMETRIC COMPARISON BETWEEN THEORY AND EXPERIMENTAL RESULTS

We use Eq. (3.23) to calculate the parameter $A^f_{J_e \to J_g}$ with a fit. The temperatures are chosen as a function of their correspondence with the model. Indeed, at lower temperatures (< 150°C) the total redistribution hypothesis on the excited level is probably not justified. Following Subsection 3.3.1.3, we also have an upper limit for T. We arbitrarily limit its value to T$\leq$200°C.

As an example, we present our parametric results for a temperature of 155.4°C. The absorption shape of each component of the excited-state hyperfine structure is taken into account. The shapes of the absorption lines in the far-field region are Voigt profiles. The Doppler and Lorentzian widths of each component in this region are fixed at 452.5 MHz and 97.2 MHz, respectively. It is difficult to predict the absorption shape in the filter region, so we leave it as a floating parameter.

The other atomic parameters are $\lambda_0 = 852.2 - \text{nm}$, $A_{J_e \to J_g} = (1/3) \times 10^8$, $J_e = 3/2$, $J_g = 1/2$, and $\overline{n_g}\,(T = 155.4°\text{C}) = 2.63 \times 10^{14}$ atoms.cm^{-3}. Figure 3.9 shows that our theoretical result is totally consistent with the experimental spectrum.

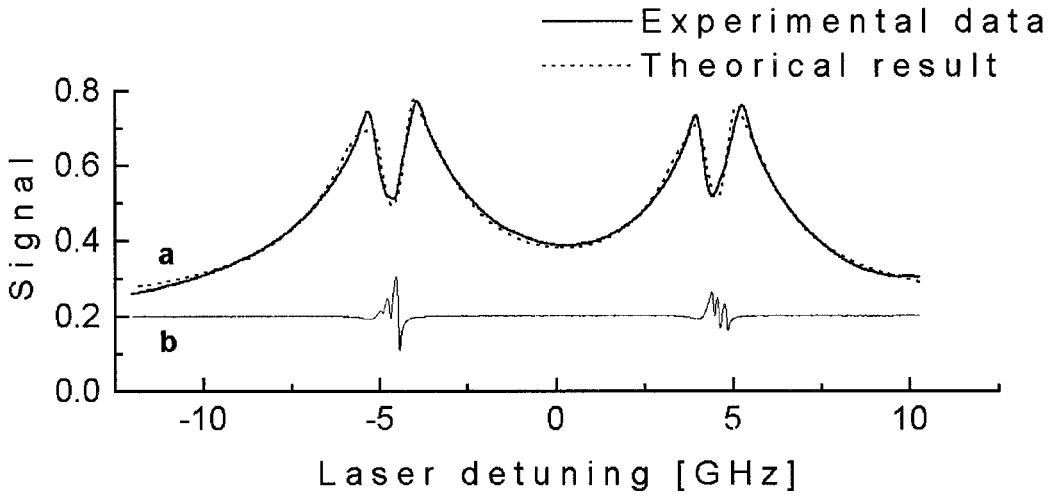


Figure 3.9: (a) Comparison of the normalized integrated retro-fluorescence signal between experimental and theoretical spectra calculated from Eq. (3.23). (b) Corresponding experimental F.M. selective reflection signal [a.u.].

It gives, in our case, a mean ratio of $\tilde{\varepsilon}_{F_g=4} \approx 29$ and $\tilde{\varepsilon}_{F_g=3} \approx 44.6$, $\tilde{\varepsilon}_{F_g}$ being the effective ratio between nonradiative and radiative transfer rate for a transition $J_e - F_g$), depending on the nature of surface. At higher temperatures, parametric fits give a lower value for $\tilde{\varepsilon}_{F_g}$. This variation could be attributed to a shielding effect by excited atoms close to the surface. As the atomic density increases, the dipole in the remote region of the filter cannot completely see the surface. Alternatively, with a constant effective ratio $\tilde{\varepsilon}_{F_g}$ the atoms closest to the surface, the geometrical depth of the filter decreases.

Parametric fits also show that absorption in the near field does not respect the statistical weight rules between hyperfine transitions. Those discrepancies must be clarified, and we need a more extended analysis of these data.

3.7 CONCLUSIONS

An experiment has been carried out with a laser-diode power of 100μW, with a spectral bandwidth less than 10 MHz, tunable throughout the Cs 852.2-nm ($6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$) hyperfine spectrum to study simultaneously retrofluorescence and selective-reflection spectra at the glass–vapor interface. Integrated retrofluorescence has been experimentally characterized for a 852.2-nm resonance line, a 917.2-nm non-resonant line generated by energy-pooling collisions $6^2P - 6^2P$, and Cs_2 molecular spectra at high Cs density between 10^{13} and 10^{15} at.cm^{-3}. An integrated backscattered inhibition signal has been observed when the laser diode is tuned in the center of the 852.2-nm hyperfine lines.

We have examined the processes that can influence the retrofluorescence hyperfine spectrum: self-absorption, the combined effect of radiation and migration of excitation transfer at the interface, and interaction between atomic evanescent waves and the dissipative surface. A simple mathematical model has been developed for the integrated backscattered hyperfine fluorescence. We have considered the boundary as separated into two distinct regions: a wavelength-thickness vapor layer where the excited atoms interact strongly with the

dissipative surface and a more remote region where the atoms are insensitive to the presence of a surface. Experimental results are compared with the prediction made by use of the model. They are consistent and give a value of the effective non-radiative transfer rate in the near field for the excited level $6^2P_{3/2}$ of the order of 1.17×10^9 s^{-1}. It will be interesting to compare this rate with that of $6^2P_{1/2}$ and 7^2P states. A similar study with Rb is planned. We need more theoretical information on nonradiative energy-transfer results from the coupling of a large number of excited atoms to the dissipative surface, particularly to estimate the possibility of a screening effect of a conductive surface.

Other spectroscopic methods for analyzing the annihilation photon in the near-field region may be considered. In particular, a method based on the observation of Cs_2 dimers destruction at the ground state in the presence of an excited $6^2P_{3/2}$ population [Lintz and Bouchiat (1998)] would probably allow characterization of the filtering effect. A second method based on optovoltaic spectroscopy is being explored in order to study this effect at the cell interface. Preliminary results are promising. The sub-Doppler structure observed in the dip of the lines is now being analyzed. We have characterized, for the first time to our knowledge, an original and accurate method for clarifying and understanding an old spectroscopic problem related to the nature of glass — metallic vapor interfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. The expert technical assistance of P.A. Dion and Y. Lemire is gratefully acknowledged. We are grateful to S. Levesque for helpful comments.

REFERENCES OF CHAPTER 3

[Bouchiat *et al.* (1999)]

M.A. Bouchiat, J. Guéna, PH. Jacquier, M. Lintz, and A.V. Papoyan, "Electrical conductivity of glass and sapphire cells exposed to dry cesium vapor," Appl. Phys. B **68,** 1109-1116 (1999).

[Chance *et al.* (1975)]

R. R. Chance, A. Prock, and R. Silberg, "Comments on the classical theory of energy transfer," J. Chem. Phys. **62,** 2245-2253 (1975).

[Chao *et al.* (1997)]

Y. C. Chao, L. S. O. Johansson, and R. I. G. Uhrberg, "Layer growth of Cs on Si(100)$c(4\times2)$ studied with photoelectron spectroscopy," Phys. Rev. B **56,** 15 446-15 451 (1997).

[Chevrollier *et al.* (1991)]

M. Chevrollier, D. Bloch, G. Rahmat, and M. Ducloy, "Van der Waals-induced spectral distorsions in selective-reflection spectroscopy of Cs vapor: the strong atom-surface interaction regime," Optics Lett. **16,** 1879-1881 (1991).

[Cowan and Dieke (1948)]

R. D. Cowan and G. H. Dieke, "Self-absorption of spectrum lines," Rev. Mod. Phys. **20,** 418-455 (1948).

[Fichet *et al.* (1995)]

Fichet, F. Schuller, D. Bloch, and M. Ducloy, "Van der Waals interactions between excited-state atoms and dispersive dielectric surfaces," Phys Rev. A **51,** 1553-1564 (1995).

[Hummer and Kunasz (1976)]

D. G. Hummer and P.B. Kunasz, "Migration of excitation in transfer of spectral line radiation," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **16,** 77-96 (1976).

[Lintz and Bouchiat (1998)]

M. Lintz and M.A. Bouchiat, "Dimer destruction in a Cs vapor by a laser close to atomic resonance," Phys. Rev. Lett. **80,** 2570-2773 (1998).

[Molish *et al.* (1992)]

A. F. Molish, B. P. Oehry, and G. Magerl, "Radiation-trapping in a plane parallel slab," J. Quant. Spectrosc. radiat. Transfer **48,** 377-396 (1992).

[Oria *et al.* (1991)]

M. Oria, M. Chevrollier, D. Bloch, M. Fichet, and M. Ducloy, "Spectral observation of surface-induced Van der Waals attraction on atomic vapour," Europhys. Lett. **14,** 527-532 (1991).

[Sautenkov *et al.* (1989)]

V. A. Sautenkov, A. M. Akul'shin, and V. L. Velichanski, "Selective reflection-method of intradoppler spectroscopy of optically dense gaseous media," J. Appl. Spectr. **50,** 189-192 (1989).

[Schuurmans (1976)]

M. H. Schuurmans, "Spectral narrowing of selective reflection," J. Phys. (France) II **37,** p 469-485 (1976).

[Smith (1970)]

N. V. Smith, "Optical constants of rubidium and cesium from 0.5 to 4.0 eV," Phys. Rev. B **2,** 2840-2849 (1970).

[Sobel'man (1972)]

I.I. Sobel'man, "Introduction to the theory of atomic spectra," p. 297, International series of monographs in natural philosophy, **V. 40**, Pergamon Press, Oxford, 609 pages (1972).

[Taylor and Langmuir (1937)]

J.B. Taylor and I. Langmuir, "Vapour pressure of Caesium by the positive ion method," Phys. Rev, **51**, 753 (1937).

[Vuletic *et al.* (1993)]

V. Vuletic, V.A. Sautenkov, C. Zimmermann, T.W. Hänsch, "Measurement of cesium resonance line self-broadening and shift with doppler-free selective reflection spectroscopy," Optics Comm. **99,** 185-190 (1993).

[Vuletic *et al.* (1994)]

V. Vuletic, V. A. Sautenkov, C. Zimmermann, T. W. Hänsch, "Optical pumping saturation effect in selective reflection," Optics Comm. **108,** 77-83 (1994).

[Wylie and Sipe (1984)]

J. M. Wylie and J. E. Sipe, "Quantum electrodynamics near an interface," Phys. Rev. A **30,** 1185-1193 (1984).

[Zajonc and Phelps (1981)]

A. G. Zajonc and A. V. Phelps, "Nonradiative transport of atomic excitation in Na vapor," Physical Review A **23,** 2479-2487 (1981).

Chapter 4

LASER ENERGY POOLING PROCESSES IN AN OPTICALLY THICK CS-VAPOR NEAR A DISSIPATIVE SURFACE

Jean-Marie Gagné and Karine Le Bris

Laboratoire d'optique et de spectroscopie, Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, CP 6079, succ. Centre Ville, Montréal, (Québec) H3C3A7 Canada

Marie-Claude Gagné

Present adress : Stocker Yale Canada, Inc, 275 Kesmark, Dollard-des-Ormeaux, (Québec) H9B 3J1 Canada

Parue dans *The Journal of Optical Society of America B* , **19** 2852-2862 (2002)

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude des spectres de rétro-fluorescence induit par effet *pooling*. Ces travaux ont a été publié dans le *Journal of Optical society of America B*.

L'effet *pooling* est relié au peuplement d'états de hautes énergies par collisions inélastiques entres deux atomes excités. L'un des deux atomes retourne à l'état fondamental tandis que l'autre accède à un niveau d'énergie correspondant à la somme des énergies internes (d'excitation) et éventuellement des énergies externes (cinétiques) des deux atomes.

Comme il l'a déjà été mentionné, le césium est un atome très intéressant pour analyser cet effet. En effet, la somme des énergies de deux atomes excités en $6^2P_{3/2}$ correspond à l'énergie nécessaire pour peupler un grand nombre de niveaux ($8^2S_{1/2}$, $7^2P_{3/2}$, $7^2P_{1/2}$, $6^2D_{5/2}$, $6^2D_{3/2}$, $4^2F_{7/2}$ et $4^2F_{5/2}$) et est également très proche du seuil d'ionisation. Avec une diode laser à 852.2-nm correspondant à la transition $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$, on est en mesure d'observer la majorité des transitions dipolaires du césium et même d'observer des transitions moléculaires de Cs_2 dont la création dépend d'un processus préalable d'ionisation atomique.

Dans ce chapitre, nous analysons les signaux de rétro-fluorescence intégrée dûs à l'effet *pooling* à partir d'une excitation laser autour de 852.2-nm. Ces travaux ont pour but de mieux comprendre les transferts d'énergie entre atomes excités dans un milieu optiquement épais près d'une surface. Nous reprenons en partie le développement effectué dans le chapitre précédent pour modéliser le signal de rétro-fluorescence intégré en 852.2-nm. Les équations résultantes sont ensuite développées pour caractériser les spectres induits par *pooling*.

La raie test choisie est la raie 455.5-nm correspondant à la transition $7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$. Cette raie à l'avantage d'être représentative des raies induites par *pooling* tout en restant relativement intense même en basse température (aux alentours d'une centaine de degrés dans nos conditions expérimentales). Comme nous devons toujours travailler à de faible intensités laser pour éviter l'apparition d'effets non-linéaires, ces caractéristiques sont déterminantes.

Une comparaison quantitative des spectres de rétro-fluorescence en 852.2-nm et 455.5-nm nous permet de tester la fiabilité de la méthode choisie et de retrouver les valeurs du taux de transfert non-radiatif de l'énergie interne des atomes excités vers la surface obtenue par la théorie du chapitre 3.

RÉSUMÉ

Nous caractérisons, pour la première fois à notre connaissance, les spectres de rétro-fluorescence induite par laser provenant du transfert d'énergie collisionnelle entre atomes de césium, sous forme de vapeur, excités près d'une surface dissipative composée d'îlots de césium déposés par adsorption sur un substrat de verre. Nous résolvons, théoriquement et expérimentalement, le problème spectroscopique des processus "*pooling*" reliées à la nature de l'interface verre–vapeur métallique. Notre travail se concentre sur les spectres de rétro-fluorescence intégrée des raies à 455.5-nm ($7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) et 852.2-nm ($6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) en fonction du balayage laser fréquentiel autour de la raie de pompage résonante 852.2-nm.

Nous présentons un modèle théorique détaillé basé sur les équations du transfert radiatif en tenant compte de l'onde évanescente des dipôles atomiques excités fortement couplés avec la surface dissipative. Nous investiguons expérimentalement, sur une bande spectrale de 420- à 930-nm, la rétro-fluorescence induite par une diode laser centrée sur les ailes ou au centre de la raie résonante de pompage. À partir de nos résultats théoriques et expérimentaux, nous évaluons le taux de transfert non-radiatif effectif des atomes dans l'état excité $6^2P_{3/2}$ situé dans la région de champ proche de la surface de la cellule.

Les valeurs extraites de l'analyse de l'effet *pooling* sont équivalentes à celles

trouvées directement à partir de la raie résonante de rétro-fluorescence à 852.2-nm. Nous montrons que les coefficients effectifs du *pooling* $\tilde{k}_{7^2P_{3/2}}$ et $\tilde{k}_{7^2P_{1/2}}$ sont approximativement égaux. L'accord entre la théorie et l'expérience est remarquablement bon compte tenu de la simplicité du modèle.

ABSTRACT

We characterize, for the first time to our knowledge, the laser-induced backward fluorescence (retrofluorescence) spectra that result from energy-pooling collisions between Cs atoms near a dissipative thin Cs layer on a glass substrate. We resolve, experimentally and theoretically, the laser spectroscopic problem of energy-pooling processes related to the nature of the glass—metallic vapor interface. Our study focused on the integrated laser-induced retrofluorescence spectra for the 455.5-nm ($7^2P_{3/2}$-$6^2S_{1/2}$) and 852.2-nm ($6^2P_{3/2}$-$6^2S_{1/2}$) lines as a function of laser frequency scanning through pumping resonance at the 852.2-nm line.

We experimentally investigate the retrofluorescence from 420-to 930-nm, induced by a diode laser tuned either in the wings or in the center of the pumping resonance line. We present a detailed theoretical model of the retrofluorescence signal based on the radiative transfer equation, taking into account the evanescent wave of the excited atomic dipole strongly coupled with a dissipative surface. Based on theoretical and experimental results, we evaluate the effective nonradiative transfer rate $\bar{A}^f_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ for atoms in the excited $6^2P_{3/2}$ level located in the near-field region of the surface of the cell.

Values extracted from the energy-pooling process analysis are equivalent to those found directly from the 852.2-nm resonance retrofluorescence line. We

show that the effective energy-pooling coefficients $\tilde{k}_{7^2P_{3/2}}$ and $\tilde{k}_{7^2P_{1/2}}$ are approximately equal. The agreement between theory and experiment is remarkably good, considering the simplicity of the model.

4.1 INTRODUCTION

The monochromatic semiconductor tunable laser has been used extensively for both fundamental and applied work on vapor in glass cells. In particular, the linear spectral effects related to laser photon absorption, laser-induced fluorescence, or laser cooling in optically thin vapor are well known. For optically thick vapor, the spectrophysics problems are totally different. Characteristic features of the spectroscopic effects related to laser-light interaction with vapor are often problematic and lead to new challenges. The laser-induced effects in an optically thick vapor are more numerous and richer than those from an optically thin vapor. Obviously, the features are complex because the laser beam and the atoms interact in the close vicinity of the surface cell, which can act as a dissipative surface. This kind of physical environment strongly alters the atomic response to resonance interaction light and spontaneous emission.

The spectroscopic phenomena that result from monochromatic laser irradiation could happen either in a deep vapor volume (far-field region) or in a boundary vapor layer (near-field region) adjacent, in the case of metallic vapor, to a surface that is dissipative because of the adsorption of metallic atoms onto the internal surface of the glass cell. Their interpretation requires our understanding of surface science (atoms lost to the wall through physisorption and chemisorption), of atomic dynamic processes, and of the spontaneous emission and scattering of resonance photons toward the surface. Experimental and theoretical

investigations of these effects continue to be fundamental and important subjects of laser spectrophysics research.

Conventional surface analytic methods and traditional linear laser absorption or laser-induced fluorescence spectroscopy are not suitable for the investigation of laser-induced excited atomic effects in optically thick metallic vapor near a dissipative surface. Many physical aspects must be understood: vapor density of ground-state and excited-state atoms, atomic reactions with the cell surface, photon-trapping effects, and backward radiance from the interface. Physical properties of the surface and the evolution of the laser beam intensity as it penetrates the vapor are most important for determination of the nature of laser-induced effects at the interface. Non-radiative transfer rates, as well as combined effects of radiation and migration of excited atoms, also affect the behavior of the irradiated interface.

Only a few, nonconventional, laser spectroscopy methods are suitable for the investigation of optical properties of a dense excited atomic metallic vapor near a dissipative surface: selective reflection spectroscopy [Chevrollier *et al.* (1992)], evanescent wave spectroscopy [Zhao *et al.* (2001) and Bordo *et al.* (2001)], and laser retrofluorescence spectroscopy [Le Bris *et al.* (2001)] . Each method has its advantages. The selective reflection technique is particularly suitable for the study of long-range atom–wall interactions and collision-induced broadening. Evanescent wave spectroscopy has been used for the investigation of collisional

dynamics of the atoms and for determination of the density of alkali metal vapor in the vicinity of the surface.

In Le Bris *et al.* (2001), laser retrofluorescence spectroscopy was shown to characterize efficiently the nonradiative transfer of the energy of excited atoms to the dissipative surface. In this paper we focus on the characterization of the laser-induced retrofluorescence spectrum related to energy-pooling processes $Cs(6^2P_{3/2})$ + $Cs(6^2P_{3/2})$ stimulated by a tunable diode laser near a dissipative film on a glass substrate. To our knowledge, theoretical and experimental laser retrofluorescence spectra over a large spectral range have not been investigated previously. The interpretation of correlation inhibition effects be-tween resonance and nonresonance retrofluorescence spectra is unknown.

This lack of information motivated us to perform fundamental experimental investigations and a theoretical analysis of this problem. Following the introduction, in section 4.2 we begin by recalling the main properties of energy-pooling processes between two identical excited $Cs(6^2P_{3/2})$ atoms. We then model the laser-induced retrofluorescence spectrum that results from energy-pooling processes, taking into account the evanescent wave of the excited atomic dipoles strongly coupled with a dissipative surface when the excited atom is located in near-field region. In section 4.3 we derive a theoretical expression for the laser-induced retrofluorescence signal. In section 4.4 we present the experimental retro-fluorescence results that we quantitatively compare in section 4.5 with our

theoretical results. We calculate the effective nonradiative transfer rate of the $6^2P_{3/2}$ level in the near-field region. Energy-pooling coefficients are evaluated.

4.2 REVIEW OF THE ENERGY POOLING PROCESSES BETWEEN TWO EXCITED CS ($6^2P_{3/2}$) ATOMS

A major objective of this paper is the investigation of energy-pooling processes under continuous optical pumping with the 852.2-nm line in the linear regime, when the excited atoms are in close proximity to a dissipative film. The aim of this brief review is to give a descriptive summary of the pertinent characteristic properties of energy-pooling collisions of two excited Cs($6^2P_{3/2}$) atoms, leading to the production of highly excited atomic states.

Numerous experiments have been reported about the behavior of Cs metal vapor after irradiation with continuous laser light power of ≈ 500 mW, tuned to the absorption transition Cs($6^2S_{1/2}$) $\rightarrow$ Cs($6^2P_{3/2}$). Pooling effects occur under relatively low vapor density (10^{12}at.cm^{-3}) without interface effects. The reaction is in the form:

$$\text{Cs}\ \left(6^2P_J\right) + \text{Cs}\ \left(6^2P_{J\prime}\right) \rightarrow \text{Cs}\ \left(nl_{J\prime\prime}\right) + \text{Cs}\ \left(6^2S_{1/2}\right) \tag{4.1}$$

where Cs $(nl_{J''})$ denotes a highly excited atom. J and J' are equal to 3/2 or 1/2, n is the total quantum number, l is the angular momentum of the electron in its

orbit and, J'' is the total angular momentum.

This pooling reaction requires the existence of resonance at a value between the total energies (including the kinetic energy) of the interacting partners. Particularly when the partners have the same excitation energy, this requirement leads to doubling the energy of the initial state of one of the partners within the limit of ΔE_c, the difference between the total kinetic energy before and after the collision. In saturated Cs vapor, this process leads to several highly excited states described in reaction (4.1) by the quantum numbers n, l and J''.

To obtain an appropriate quantitative interpretation of the complex retrofluorescence spectra arising from the reactions, a number of simultaneous processes have to be considered. These processes depend on the temperature and atomic density, the laser-light intensity, and the environment of the excited atoms, as we shall see in the next section, in which we introduce a nearby dissipative layer.

When the laser intensity is tuned to the absorption line at 852.2-nm, we inevitably identify three entrance channels for energy-pooling processes: $6^2P_{1/2} + 6^2P_{3/2}$, $6^2P_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ and $6^2P_{3/2} + 6^2P_{3/2}$ since, from the traditional interpretation of sensitized fluorescence (i.e., fluorescence from the 6^2P_J level that is not pumped by the laser), fine-structure changing collisions of the second kind:

$$\text{Cs}\ \left(6^2P_{3/2}\right) + \text{Cs}\ \left(6^2S_{1/2}\right) \leftrightarrow \text{Cs}\ \left(6^2P_{1/2}\right) + \text{Cs}\ \left(6^2S_{1/2}\right), \qquad (4.2)$$

result in the population of both levels. Evidently, in some specific cases determined by the vapor density, we must consider the hyperfine structure $6^2P_{3/2}$ $(F_e = 5,\ 4,\ 3,\ 2)$ and $6^2S_{1/2}$ $(F_g = 4,\ 3)$, where F_e and F_g are quantum numbers. In these cases, we can have a spectral sub-Doppler effect. The large fine structure of the $6^2P_{3/2} - 6^2P_{1/2}$ state and the important hyperfine structure of $6^2P_{3/2}\,(F_e)$ make the study of energy-pooling collisions more complicated. However, the hyperfine structure can be used to characterize the dynamic phenomena and to permit the identification of spontaneous hyperfine transition.

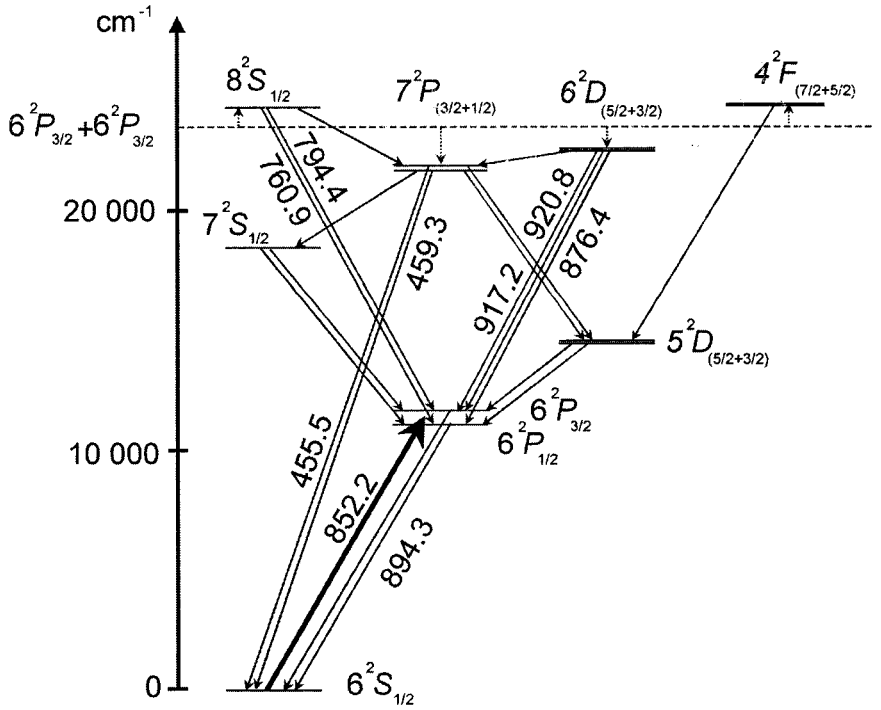


Figure 4.1: Spectrum wavelength and lower excited levels of the cesium atom studied in this work. Wavelengths are given in nm. The populations in the high-lying levels are attributed to excited-atoms-excited atom collisions in which the two atoms pool their internal energy to produce a ground-state atom and one in a more highly excited level. Full downward arrows represent radiative transition and broken arrows represent collisional processes.

Figure 4.1 shows a schematic diagram of the most important Cs energy levels involved in the pooling process: the horizontal dashed line represents a virtual level lying at twice the $6^2P_{3/2}$ level energy. The broken upward arrows $(8^2S_{1/2},\ 4^2F_J)$ show endothermic reactions whereas the broken downward arrows correspond to exothermic collision $(7^2P_J,\ 6^2D_J)$. Solid downward arrows indicate radiative transitions that result from pooling fluorescence levels.

In the fluorescence spectral range between 925- and 450-nm, seven spontaneous emission transitions are classified, if we do not consider the 852.2-nm resonance line and the 894.3-nm sensitized line. The latter is an important special transition that is to be discussed elsewhere because the traditional interpretation of this line does not result from the pooling process. The population density in the excited state 7^2P is proportional to square of the number density of excited 6^2P atom pairs in the vapor volume and the energy-pooling rate coefficient connected to different entrance channels and the effective lifetime of the 7^2P_J state. Since the population of 7^2P_J is governed by the 6^2P_J population density, we must observe an important mutual relationship between them.

The nonradiative energy transfer between excited atoms 6^2P_J and 7^2P_J in the vapor necessarily affects the number density in the excited 7^2P_J atomic level. The fluorescence or retrofluorescence spectra resulting from the energy-pooling collision will have an important link with nonradiative processes. We expect all atomic spectral line intensities that result from energy-pooling collisions to be

strongly influenced by nonradiative processes. Detailed knowledge of the density and spatial distribution of the excited atoms in the volume of the vapor are required for a quantitative interpretation of the fluorescence and retrofluorescence spectra. The rate equation for the population of the 7^2P_J level has been extensively studied by de Tomasi *et al.* (1997). The atomic density in the excited 6^2P_J state has been modeled.

In the next section, we use the preceding information for modeling the retrofluorescence signal dominated by energy pooling of 2Cs $(6^2P_{3/2})$ in an optically thick saturated vapor in the close vicinity of a thin metallic layer.

4.3 MODELING OF THE RETROFLUORESCENCE SIGNAL RELATED TO THE ENERGY POOLING PROCESS CS$(6^2P_{3/2})$ + CS$(6^2P_{3/2})$

In this section we present a simple model of the retrofluorescence signals produced by the energy-pooling collisions at the glass—atomic-vapor interface. We analyze the evolution of a weak, parallel monochromatic laser beam that passes through the near- and the far-field regions of the interface. The interface is composed of an adsorbate-covered surface and a slow penetration of Cs into the glass surface underneath, forming a thin boundary dissipative layer. Between this layer and the reservoir of Cs vapor, we consider a near-field region. In this wavelength thickness layer, the evanescent waves of the excited atomic dipoles are strongly coupled with the metallic surface [Chance *et al.* (1975)]. The

near-field region contains a great number of atoms in the ground state (7.72×10^{13} at.cm^{-3} at 130°C) uniformly distributed over the volume. The surface and the atoms located in the near-field region constitute an efficient resonant dissipative environment with maximum dissipation at the center resonance line. This arrangement and interrelationship is considered to be an elementary transformer of photonic energy into thermal energy. Our model for the retrofluorescence energy-pooling process takes into account the nonradiative phenomena that are due to the elementary mechanism of photonic energy transformation. The spectral signature of the atomic spontaneous emission that is due to this mechanism is indicated by deep dips in the retrofluorescence energy-pooling collision spectra. All the atomic lines related to the energy-pooling process have this nonradiative relaxation signature, particularly at the centerline.

The energy-pooling process in a thick Cs vapor near the dissipative thin layer studied in this section is limited to the reaction:

$$\begin{aligned} 2\text{Cs}\ \left(6^2P_{3/2}\right) &\rightarrow \text{Cs}\ \left(7^2P_J\right) + \text{Cs}\ \left(6^2S_{1/2}\right) \\ &\rightarrow 2\,\text{Cs}\ \left(6^2S_{1/2}\right) + h\nu\ \left(455.5\ \text{nm and}\ 459.3\ \text{nm}\right). \end{aligned} \tag{4.3}$$

This reaction is a good candidate for the modeling and measurement of the retrofluorescence signal because the reaction has been extensively studied by de Tomasi *et al.* (1997) and Jabbour *et al.*(1996), and because the spectral lines at 455.5- and 459.3-nm are easily experimentally observed, as we shall see in the

next section.

In formulating our model, we must consider the hyper-fine structure of the absorbing Cs transition $[6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}]$. Focusing our attention on Eq.(4.3) allows us to eliminate a number of transitions and levels in figure 4.1, to obtain the simplified schematic presented in figure 4.2, which shows a schematization of these hyperfine levels for the Cs $(6^2S_{1/2})$ and Cs $(6^2P_{3/2})$ terms. These atomic terms are composed of two hyperfine Cs $(6^2S_{1/2},\ F_g = 3 \text{ or } 4)$ ground levels energetically isolated from each other by a gap of 9.193 GHz and four excited lying hyperfine Cs ($6^2P_{3/2}$, F_e=2, 3, 4 and 5) levels over a spectral interval of 604 MHz.

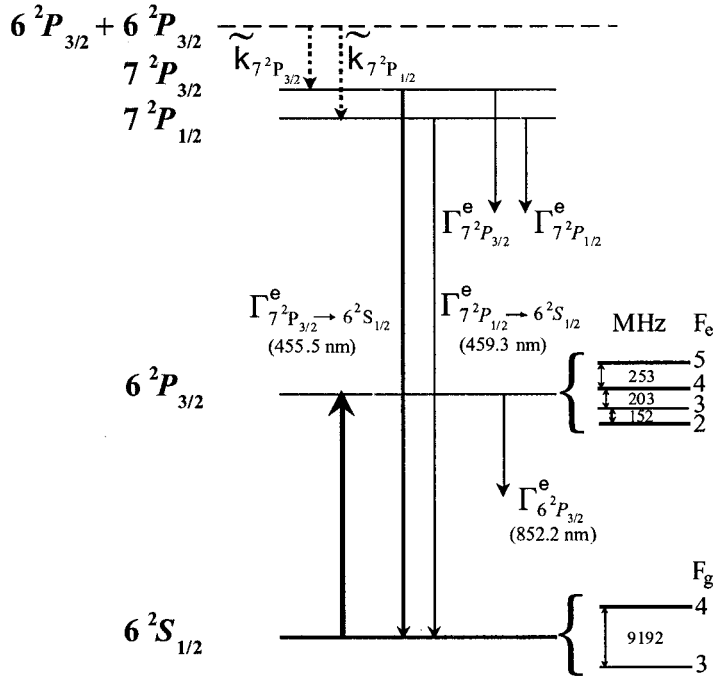


Figure 4.2: Schematics of the energy level diagram of cesium used in this work.

Considering both the collisions and the distribution of the kinetic energy in the saturated vapor, it is reasonable for us to assume a complete redistribution of the excited population. In this representation we limit ourselves to the observation of the signals at 455.5-nm [$7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$] and 459.3-nm [$7^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$] . We neglect fine structure $6^2P_{3/2}$ + $6^2P_{1/2}$ and $6^2P_{1/2}$ + $6^2P_{1/2}$ mixing collisions when the monochromatic laser is tuned to 852.2-nm [$6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$]. The radiative transitions in the far-field region are represented by downward straight arrows. $\Gamma^{e}_{7^2P_J}$ is the sum of the Einstein spontaneous emission rates for transitions to all lower levels in the absence of photon trapping and quenching collisions. $\Gamma^{e}_{7^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}}$ is the effective radiative rate for level 7^2P_J to level $6^2S_{1/2}$. $\tilde{k}_{7^2P_J}$ represents effective energy-pooling coefficients (J = 3/2, 1/2). If the 7^2P_J signals in the 852.2-nm pumping were due to both 6^2D and 8^2S cascades, we would expect to see $7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ fluorescence signals twice as large as the $7^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ signals. Experimentally, this is not the case, as we shall see in the next section. Nevertheless, in the situation in which the 7^2P_J population is due primarily to the $8^2S \rightarrow 7^2P$ cascade, we would have:

$$\tilde{k}_{7^2P_J} = \tilde{k}^{(3/2)}_{7^2P_J} + \frac{\Gamma^{e}_{8^2S_{1/2} \rightarrow 7^2P_J}}{\Gamma^{e}_{8^2S_{1/2}}} \tilde{k}^{(3/2)}_{8^2S_{1/2}}, \tag{4.4}$$

where $\tilde{k}^{(3/2)}_{7^2P_J, 8^2S_{1/2}}$ are the effective rate coefficients for the 7^2P_J and $8^2S_{1/2}$ energy-pooling process levels.

The broken arrows in figure 4.2 represent collision processes, F_e is the hyperfine quantum number for the $6^2P_{3/2}$ excited level and F_g is for the $6^2S_{1/2}$ ground level.

We must also consider collisional mixing among structural and collisional excitation transfer processes such as $6^2D + M \leftrightarrow 7^2P + M$, where M is the ground state of Cs or of an impurity diatomic molecule in the vapor. Such processes can distort the apparent energy-pooling rate coefficients. We can estimate the collisional mixing of the $6^2P_{3/2} + 6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ fine structure by analyzing the ratio of the sensitized fluorescence to the direct fluorescence. The values of the measured ratios cannot be explained only by $6^2P_{3/2} + 6^2S_{1/2}$ collisions, a discrepancy that will be discussed in the next chapter. Nevertheless, figure 4.2 presents a reasonable schematization of the atomic levels when the observation is limited to the retrofluorescence signal related to the $7^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}$ spontaneous emission lines.

In our modeling of the retrofluorescence signal, we used the physical and geometric description of the characteristic region of the cell developed by Le Bris *et al.* (2001) (see figure 4.3). A substantial amount of Cs diffuse inside and adsorbs on glass surface (a). Between this thin metallic layer structure and the reservoir of Cs vapor, we consider a so-called near-field region (b) or a vapor boundary layer. The excited atoms in this boundary layer are especially sensitive to the immediate thin metallic layer surface. This arrangement is described

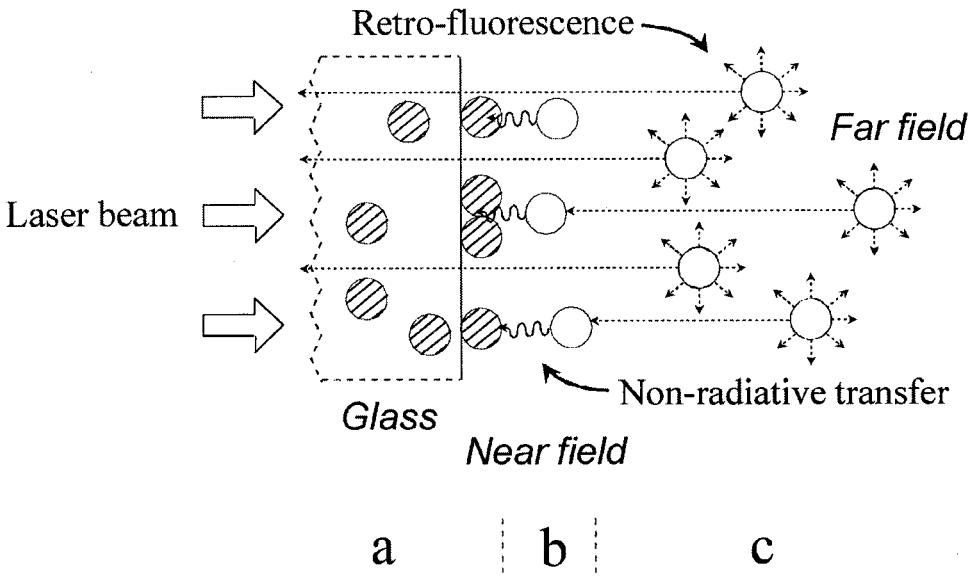


Figure 4.3: Physical description of the characteristic region of the window cell: (a) glass substrate with adsorbed cesium atoms, (b) interface region where Cs atoms interact strongly with the surface, (c) region of free atoms.

as a spectral optical filter. We assume that each laser photon and $7^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}$ emission photon absorbed by an atom located in this region is quickly transformed into thermal energy. The far-field region (c) corresponds to the infinitely extended free atoms adjacent to the near-field structure. In this region, excited $6^2P_J, 7^2P_J, 8^2S_{1/2}, 6^2D_J, \ldots$ atoms do not interact with the thin metallic film. The laser energy - pooling processes are especially important in this region for the generation of line retrofluorescence signals. The far-field region therefore becomes a light source observable through the window in the opposite direction with respect to the laser beam.

The relevant geometric parameters are indicated in figure 4.4. $\overline{x_f}$ is the mean geometric depth of the near-field region adjacent to the thin dissipative layer.

The intensity of the laser beam, $F_{\nu_L}(\mathrm{W/cm^2})$, is sufficiently weak to ensure that the number of excited atoms in $/e>$ remains much less than the number that remains in the ground state, $/g>$. $L^J(\nu_L,\ F_g)$ is the integrated retrofluores- cence radiance associated with the lines from the energy- pooling processes observed at the origin $x = 0$ (entrance window).

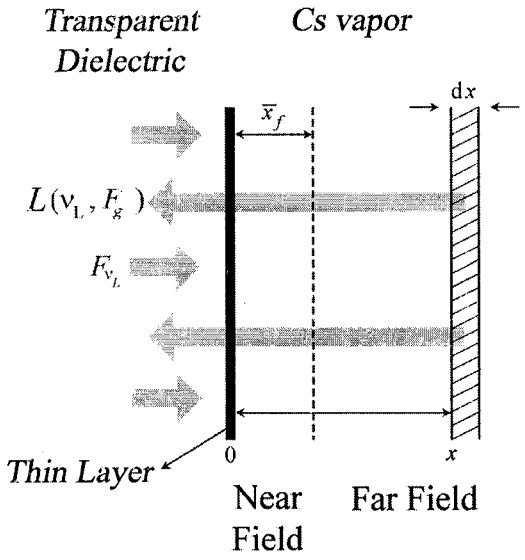


Figure 4.4: Geometric description of the characteristic region of the window cell.

In an elementary slice of vapor of thickness dx located in the far-field region at a distance x from the entrance window, excited atoms at the 7^2P_J level are created only by 2 Cs($6^2P_{3/2}$) energy-pooling collisions. $n_{7^2P_J}(x,\ \nu_L,\ F_g)$, the population density of the 7^2P_J levels, is related to the laser frequency ν_L, the spectral optical filtering effect, the effective energy-pooling coefficients $\tilde{k}_{7^2P_J}$, the effective transition rates, and photon-trapping rate. To simplify the formulation,

we neglect reflection, absorption, and scattering of the energy laser beam in the glass window and on the thin boundary layer on the glass.

The spectral radiance $L^J_{\nu,x}(\nu_L,\ F_g)$ at $x = 0$ that corresponds to the $^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}$ transition from an elementary slice of vapor of thickness $\mathrm{d}x$ located at x, where only the self-absorption process is considered, is given by:

$$L^J_{\nu,x}(\nu_L, F_g) = \frac{h\nu}{4\pi}\Gamma^e_{7^2P_J\rightarrow 6^2S_{1/2}}\alpha^l_{7^2P_J\rightarrow 6^2S_{1/2}}\exp\left[-\bar{\tau}^f_{6^2S_{1/2}\rightarrow 7^2P_J}(\nu)\right] \times n_{7^2P_J}(x,\nu_L,F_g)\exp\left[-\bar{k}^l_{6^2S_{1/2}\rightarrow 7^2P_J}(\nu)\,x\right], \tag{4.5}$$

where $\bar{\tau}^f_{6^2S_{1/2}\rightarrow 7^2P_J}(\nu)$ is the effective spectral optical thickness of the stop-band filter at frequency ν, $\alpha^l_{7^2P_J\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ is the normalized emission shape in the far-field region, $\bar{k}^l_{6^2S_{1/2}\rightarrow 7^2P_J}(\nu)$ is the effective spectral absorption for the $6^2S_{1/2} \rightarrow 7^2P_J$ transition line, and $\Gamma^e_{7^2P_J\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ is the effective radiative rate for the $7^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}$ transition line.

The rate equation for the density in the 7^2P_J level at x populated through the 2Cs($6^2P_{3/2}$) energy-pooling collision is given by:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}n_{7^2P_J}(x,\nu_L,F_g) = \frac{\tilde{k}_{7^2P_J}}{2}n^2_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g) - \Gamma^e_{7^2P_J}n_{7^2P_J}(x,\nu_L,F_g), \tag{4.6}$$

where $n_{6^2P_{3/2}}(x,\ \nu_L,\ F_g)$ is the population density in the $6^2P_{3/2}$ level following

the pumping resonance transition. The steady-state rate equation has the solution:

$$n_{7^2P_J}(x,\ \nu_L, F_g) = \frac{\tilde{k}_{7^2P_J}}{2}\left(\Gamma^e_{7^2P_J}\right)^{-1} n^2_{6^2P_{3/2}}(x,\ \nu_L,\ F_g)\,. \tag{4.7}$$

The rate equation for the density population at the level $6^2P_{3/2}$ level is described by the equation:

$$\frac{\mathrm{d}n_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}F_x(\nu_L)}{h\nu_\mathrm{L}} - \Gamma^e_{6^2P_{3/2}} n_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g)\,, \tag{4.8}$$

where $\mathrm{d}F_x(\nu_L)$) is the rate of laser energy dissipated in an elementary slice of vapor located at x.

For steady pumping we have:

$$n_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g) = \frac{\mathrm{d}F_x(\nu_L)}{h\nu_\mathrm{L}\Gamma^e_{6^2P_{3/2}}}. \tag{4.9}$$

From Le Bris *et al.* (2001), $\mathrm{d}F_x(\nu_L)$ is given by :

$$\begin{aligned}\mathrm{d}F_x(\nu_L) = -F_{\nu_L} \sum_{F_e} \bar{k}^l_{F_g\to F_e}(\nu_L) \exp\left[-\sum_{F_e}\bar{\tau}^f_{F_g\to F_e}(\nu_L)\right] \\ \times \exp\left[-\sum_{F_e}\bar{k}^l_{F_g\to F_e}(\nu_L)\ x\right],\end{aligned} \tag{4.10}$$

where $\bar{k}^l_{F_g\to F_e}(\nu_L)$ is the effective spectral absorption coefficient of the saturated vapor located in the far-field region; $\bar{\tau}^f_{F_g\to F_e}(\nu_L)$ is the effective spectral optical

thickness of the stop-band filter for the atomic hyperfine transition between the ground hyperfine level $/F_g>$ and the excited level $/F_e>$, respectively; and F_e and F_g are the hyperfine quantum numbers of the excited and ground levels.

We related $\bar{k}^l_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)$ and $\bar{\tau}^f_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)$ to the atomic parameters [Le Bris *et al.* (2001)] as:

$$\bar{k}^l_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L) = \frac{\lambda^2}{8\pi}\,\frac{2J_e+1}{2J_g+1}\,A_{J_e\rightarrow J_g}\,\bar{n}_{F_g}\,g_{F_eF_g}\,\alpha^l_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)\,, \tag{4.11}$$

$$\bar{\tau}^f_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L) = \frac{\lambda^2}{8\pi}\,\frac{2J_e+1}{2J_g+1}\,\bar{A}^f_{F_e\rightarrow F_g}\,\bar{n}_{F_g}\,\bar{x}_f\,\alpha^f_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)\,, \tag{4.12}$$

$$\bar{A}^f_{F_e\rightarrow F_g} = A_{J_e\rightarrow J_g}\,\bar{\varepsilon}_{F_g}\,g_{F_eF_g}, \tag{4.13}$$

$$g_{F_eF_g} = \frac{(2F_e+1)\;(2F_g+1)}{(2I+1)}\;\{\;...6j...\;\}^2\,, \tag{4.14}$$

where $\bar{n}_{F_g}$ is the mean number density of the ground hyperfine level $/F_g>$, a well-known function of temperature T [Taylor and Langmuir (1937)], $\alpha^l_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)$ is the normalized absorption shape for each hyperfine line in the far-field region, $A_{J_e\rightarrow J_g}$ is the Einstein spontaneous emission between two degenerate levels whose statistical weights are $(2J_e+1)$ and $(2J_g+1)$, $\bar{A}^f_{F_e\rightarrow F_g}$ is the effective nonradiative transfer rate between $/F_e>\rightarrow\ /F_g>$ levels in the near-field region, I is the nucleus spin, $\{\;...6j...\;\}$ is the symbol $6j$, and $\bar{\varepsilon}_{F_g}$ is the ratio between nonradiative and radiative transfer rates for the $6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}(F_g)$ transition. The effective nonradiative transfer rate between $J_e\rightarrow J_g$ for atoms located in the

near-field region is given by:

$$\bar{A}^{f}_{J_e \to J_g} = \sum_{F_e} \sum_{F_g} \bar{A}^{f}_{F_e \to F_g} = A_{J_e \to J_g} \sum_{F_e} \sum_{F_g} \bar{\varepsilon}_{F_g} g_{F_e F_g}. \tag{4.15}$$

The signal $\phi_J(\nu_L,\ F_g)$ is proportional to the integrated radiance $L^J\ (\nu_L,\ F_g)$ evaluated at $x = 0$:

$$\phi_J(\nu_L,\ F_g) \propto L^J(\nu_L,\ F_g) = \int_{\Delta\nu} \int_{0}^{+\infty} L^J_{\nu,x}\ (\nu_L,\ F_g)\ \mathrm{dx}\ \mathrm{d}\nu. \tag{4.16}$$

Considering Eqs. (4.5), (4.7), (4.9) and (4.10), Eq. (4.16) becomes:

$$\begin{aligned} \phi_J(\nu_L, F_g) \propto & \frac{F^2_{\nu_L} \Gamma^e_{7^2P_J \to 6^2S_{1/2}} \tilde{k}^l_{7^2P_J}}{\left(\Gamma^e_{6^2P_{3/2}}\right)^2 \Gamma^e_{7^2P_J}} \left[\sum_{F_e} \bar{k}^l_{F_g \to F_e}(\nu_L)\right]^2 \\ & \times \exp\left[-2 \sum_{F_e} \bar{\tau}^f_{F_g \to F_e}(\nu_L)\right] \Theta_{7^2P_J \to 6^2S_{1/2}}(\nu_L), \end{aligned} \tag{4.17}$$

where $\Theta_{7^2P_J \to 6^2S_{1/2}}(\nu_L,\ F_g)$ is given by :

$$\Theta_{7^2P_J \to 6^2S_{1/2}}(\nu_L, F_g) = \int_{\Delta\nu} \frac{\alpha^l_{7^2P_J \to 6^2S_{1/2}}(\nu) \exp\left[-\bar{\tau}^f_{6^2S_{1/2} \to 7^2P_J}(\nu)\right]}{\bar{k}^l_{6^2S_{1/2} \to 7^2P_J}(\nu) + 2 \sum_{F_e} \bar{k}^l_{F_g \to F_e}(\nu_L)}\ \mathrm{d}\nu. \tag{4.18}$$

It is clear from Eqs. (4.17) and (4.18) that the signal ϕ_J is principally related to $\bar{k}^l_{F_g \to F_e}(\nu_L)$ and $\bar{\tau}^f_{F_g \to F_e}(\nu_L)$ for the $6^2S_{1/2}(F_g) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F_e)$ resonance transition, and $\Theta_{7^2P_J \to 6^2S_{1/2}}(\nu_L)$ is a function of the atomic parameters for the $6^2S_{1/2}(F_g) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F_e)$ and $7^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}$ resonance transitions. The factor 2 in the transfer

filter function is normal because $n_{7^2P_J} \propto n^2_{6^2P_{3/2}}$.

However, the right-hand side of Eq. (4.17) is still a function complex to analyze analytically. We can simplify it with a reasonable assumption. If we have:

$$\bar{k}^l_{6^2S_{1/2}\rightarrow 7^2P_J}(\nu) << 2\sum_{F_e} \bar{k}^l_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L), \tag{4.19}$$

the normalized $\phi^n_J(\nu_L,\ F_g)$ signal becomes:

$$\phi^n_J(\nu_L,\ F_g) = \sum_{F_e} g_{F_eF_g}\ \alpha^l_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)\ \exp\left[-2\sum_{F_e}\bar{\tau}^f_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)\right]. \tag{4.20}$$

This last equation can be used to obtain a hyperfine analytical normalized signal directly related to the energy-pooling collision process. $\phi^n_J(\nu_L, F_g)$ is determined only by atomic parameters related to the hyperfine structure of the $6^2S_{1/2}(F_g) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F_e)$ transition. When the ground hyperfine levels overlap Eq. (4.20) becomes:

$$\phi^n_J(\nu_L) = \sum_{F_g}\sum_{F_e} g_{F_eF_g}\alpha^l_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)\ \exp\left[-2\sum_{F_g}\sum_{F_e}\bar{\tau}^f_{F_g\rightarrow F_e}(\nu_L)\right]. \tag{4.21}$$

With Eq. (4.20), we could evaluate the nonradiative transfer rate $\bar{A}^f_{F_e\rightarrow F_g}$ or $\bar{\varepsilon}_{F_g}$ between $/F_e> \rightarrow\ /F_g>$ in the near-field region. The same nonradiative transfer rate values are obtained equally from the signal of the 852.2-nm resonance line.

For illustration purposes, we consider the $6^2S_{1/2}(F_g{=}\,4) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F_e{=}\,5, 4, 3)$

transition. In this case, we have:

$$\begin{aligned}\sum_{F_e} g_{F_eF_g}\ \alpha^i_{F_g=4\rightarrow F_e}(\nu_L) = & g_{34}\ \alpha^i_{43}\left(\nu_L,\ \bar{\nu}_{43},\ \gamma^i_G,\ \gamma^i_L\right) \\ & + g_{44}\ \alpha^i_{44}\left(\nu_L,\ \bar{\nu}_{43}-a,\ \gamma^i_G,\ \gamma^i_L\right) \\ & + g_{54}\ \alpha^i_{45}\left(\nu_L,\ \bar{\nu}_{43}-b,\ \gamma^i_G,\ \gamma^i_L\right).\end{aligned} \tag{4.22}$$

$\alpha^i(\ldots)$ is a Voigt general formula where $i = l$ or f, g_{34}= 0.159/2.908, g_{44} = 0.477/2.908, g_{54} = 1/2.908, a = 0.203 GHz, b = 0.456 GHz and γ^i_G is the full width at half-maximum (F.W.H.M.) of the gaussian shape and γ^i_L the F.W.H.M. of the lorentzian shape.

The Doppler effect is dominant for the center of the line and the Lorentz line contribution for the edges. Using a parametric adjustment between experimental signal and theoretical values $\phi^n_J(\nu_L,\ F_g = 4)$, we estimate the important parameter $\bar{\varepsilon}_{F_g=4}$. Repeating this procedure for the $/F_g$ =3>$\rightarrow/F_e$ =4, 3, 2> transition we get the complementary value $\bar{\varepsilon}_{F_g=3}$. Using both values of $\bar{\varepsilon}_{F_g=4}$ or 3, we calculate $\bar{A}^f_{J_e\rightarrow J_g}$ by using the expression:

$$\bar{A}^f_{J_e\rightarrow J_g} = \frac{A_{J_e\rightarrow J_g}}{16}\left(9\bar{\varepsilon}_{F_g=4} + 7\bar{\varepsilon}_{F_g=3}\right) \tag{4.23}$$

The Voigt profile cannot be expressed in a simple form, but must be evaluated by numerical integration.

Evaluation of the ratio of the signals 455.5 and 459.3-nm

When the pumping laser is tuned to $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$, as we have seen, both the 6^2D and 8^2S cascades could contribute to the $7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ and $7^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ signals. We work with a vapor temperature higher than 85 °C, and we measure the $7^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}$ ratio retrofluorescence signals with high precision. This has motivated us to estimate the ratio of the $\phi_{455.5\ nm}(\nu_L)$ and $\phi_{459.3\ nm}(\nu_L)$ signals by use of our model. The value of $\phi_{455.5\,\mathrm{nm}}(\nu_L)/\phi_{459.3\,\mathrm{nm}}(\nu_L)$ is given by:

$$\frac{\phi_{455.5\mathrm{nm}}(\nu_L)}{\phi_{459.3\mathrm{nm}}(\nu_L)} = \frac{\Gamma^e_{7^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}\Gamma^e_{7^2P_{1/2}}\tilde{k}_{7^2P_{3/2}}\Theta_{455.5\mathrm{nm}}}{\Gamma^e_{7^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}\Gamma^e_{7^2P_{3/2}}\tilde{k}_{7^2P_{1/2}}\Theta_{459.3\mathrm{nm}}}, \tag{4.24}$$

where:

$$\frac{\Theta_{455.5\,\mathrm{nm}}}{\Theta_{459.3\,\mathrm{nm}}} = \frac{\int_{\Delta\nu} \alpha^l_{7^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}(\nu)\ \exp\left[-\bar{\tau}^f_{6^2S_{1/2}\rightarrow 7^2P_{3/2}}(\nu)\right]\ \mathrm{d}\nu}{\int_{\Delta\nu} \alpha^l_{7^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}(\nu)\ \exp\left[-\bar{\tau}^f_{6^2S_{1/2}\rightarrow 7^2P_{1/2}}(\nu)\right]\ \mathrm{d}\nu}. \tag{4.25}$$

If cascade effects are negligible, we have $\tilde{k}_{7^2P_{3/2}} \approx \tilde{k}_{7^2P_{1/2}}$ for both lines [de Tomasi *et al.* (1997)] and the $7P_{3/2}$ and $7P_{1/2}$ levels become approximately equally populated. It seems reasonable, at a first approximation, to assume that $\Theta_{455.5}$ nm / $\Theta_{459.3}$ nm ≈ 1. Consequently, the retrofluorescence signal ratio is given by the relative value of the effective branching ratio of the 455.5- and 459.3-nm transitions. The transition probabilities for Cs are known to be $\Gamma^e_{7^2P_{3/2}} = 8.25 \times 10^6\mathrm{s}^{-1}$, $\Gamma^e_{7^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}} = 2.97 \times 10^6\mathrm{s}^{-1}$, $\Gamma^e_{7^2P_{1/2}} = 7.23 \times 10^6\mathrm{s}^{-1}$, and $\Gamma^e_{7^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}} = 2.12 \times 10^6\mathrm{s}^{-1}$. So we have $\phi_{455.5}$ -nm/$\phi_{459.3}$ -nm ≈ 1.22.

In the next section, we compare the theoretical integrated signal generated by the laser energy-pooling processes with the experimental results. We must expect a retrofluorescence signal resulting from pooling processes, which gives us the same information about $\bar{\varepsilon}_{F_g}$ or $\bar{A}^f_{J_e \to J_g}$ as we can obtain from the direct resonance retrofluorescence at 852.2-nm. We now have an appropriate model for the investigation of retrofluorescence characteristics related to the laser energy-pooling collisions near a dissipative thin layer.

4.4 RETROFLUORESCENCE EXPERIMENTAL RESULTS

We divide this section into three parts: the first describes the experimental setup, the second presents measurements of a large spectral range when the laser is tuned to the edges and to the center of the 852.2-nm line, and the last presents the integrated line shapes at 455.5- and 852.2-nm when the laser frequency is scanned through the 852.2-nm resonance line.

4.4.1 Experimental setup

The experimental setup is presented in figure 4.5. The Cs vapor is excited by a frequency-modulated beam of an Environmental Optical Sensors, Inc. laser diode (Model LCU 2001 M) with a smaller than 10-MHz bandwidth. The laser carries out a frequency sweep around this bandwidth and is protected from

the return signal by an isolator. A fraction of the laser beam intensity is directed through a Fabry–Pérot interferometer, which permits scaling of the spectral band explored. To maintain thermal isolation, the Pyrex Cs cell is embedded in a metallic covering, leaving only the windows open. This is placed on a Mirak thermometer (Model HP 72935) at a programmable temperature under a Pyrex cover. We obtained a uniform temperature throughout the cell. The beam is directed toward the entrance cell window at an angle of $\approx 2^\circ$ from

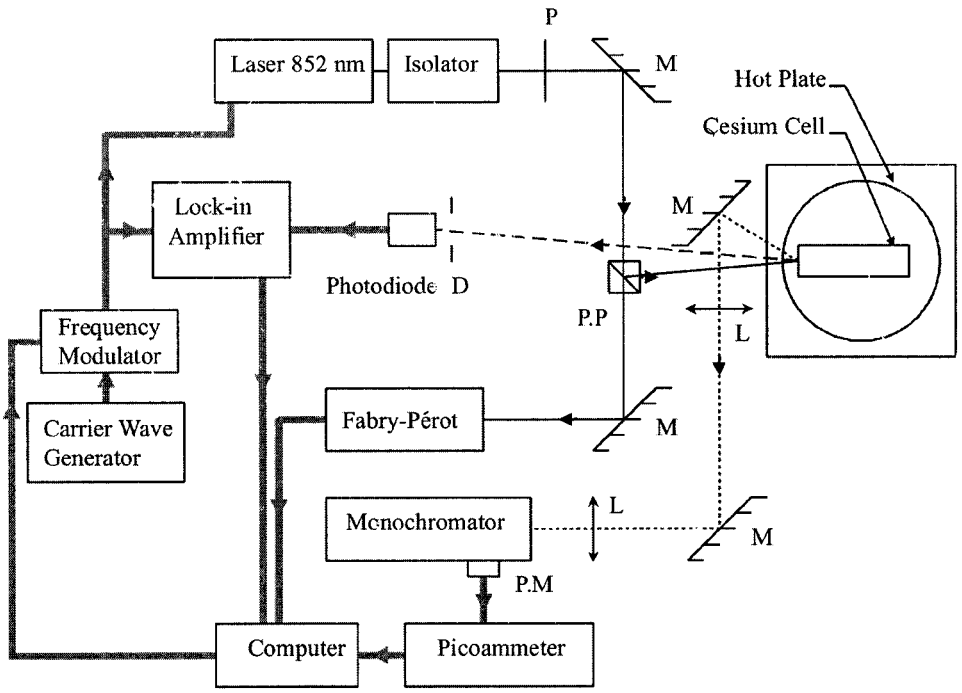


Figure 4.5: Experimental setup - P: Polarization rotator; L: Lens; M: Mirror; P.P.: Polarizing Prism; P.M.: Photomultiplier; D: Spatial Filter.

the normal at the surface. The frequency-modulated selective-reflection spectrum is observed with a Si photodiode. The total backward radiation (backscattered, nonresonance backscattering, and light from energy-pooling collisions),

captured at an angle of $\approx 16^{\circ}$ with reference to the normal, is focused onto the adjustable entrance slit of the monochromator, a (Model 5) Jarrell-Ash spectrometer equipped with a photomultiplier. The spectral retrofluorescence signal from the monochromator exit slit is amplified by a picoammeter (Keithley Instruments). The signals are then digitized and sent to the computer. The spectral sweeping step of the laser is adjustable.

We limited ourselves to weak laser powers for a beam area of ≈ 0.014 cm^2 . At higher laser powers, the retrofluorescence spectrum has spectral properties that differ from those in the linear regime. These spectral properties most likely result from complex nonlinear effects.

4.4.2 Cesium retrofluorescence spectra in the 420- to 930-nm spectral range

To analyze the global influence of the nonradiative transfer of the $6^2P_{3/2}$ state energy toward the dissipative surface on the higher energy levels excited by laser energy-pooling collisions, we first investigated retrofluorescence signals over a large spectral range. The spectra shown in figure 4.6 exhibit the evolution of retrofluorescence intensity signals when the cell temperature is 130 °C. The laser power was maintained at 300μW to ensure that the experiment operates in a linear mode. For higher laser power, the intensities of the pooling retrofluorescence lines are no longer proportional to the square of the laser power. The spectra shown in figure 4.6 have been taken with the wavelength laser tuned

at 852.2-nm, where we observed, the maximum and minimum intensities of the integrated retrofluorescence line at 455.5-nm. Indeed, as predicted by theory, the spectral inhibition signature (deep dips) in retrofluorescence energy-pooling spectrum is much stronger than the inhibition observed at the 852.2-nm resonance line. So, to obtain the best information over the large spectral range, we tuned the laser as a function of the intensity of the 455.5-nm line.

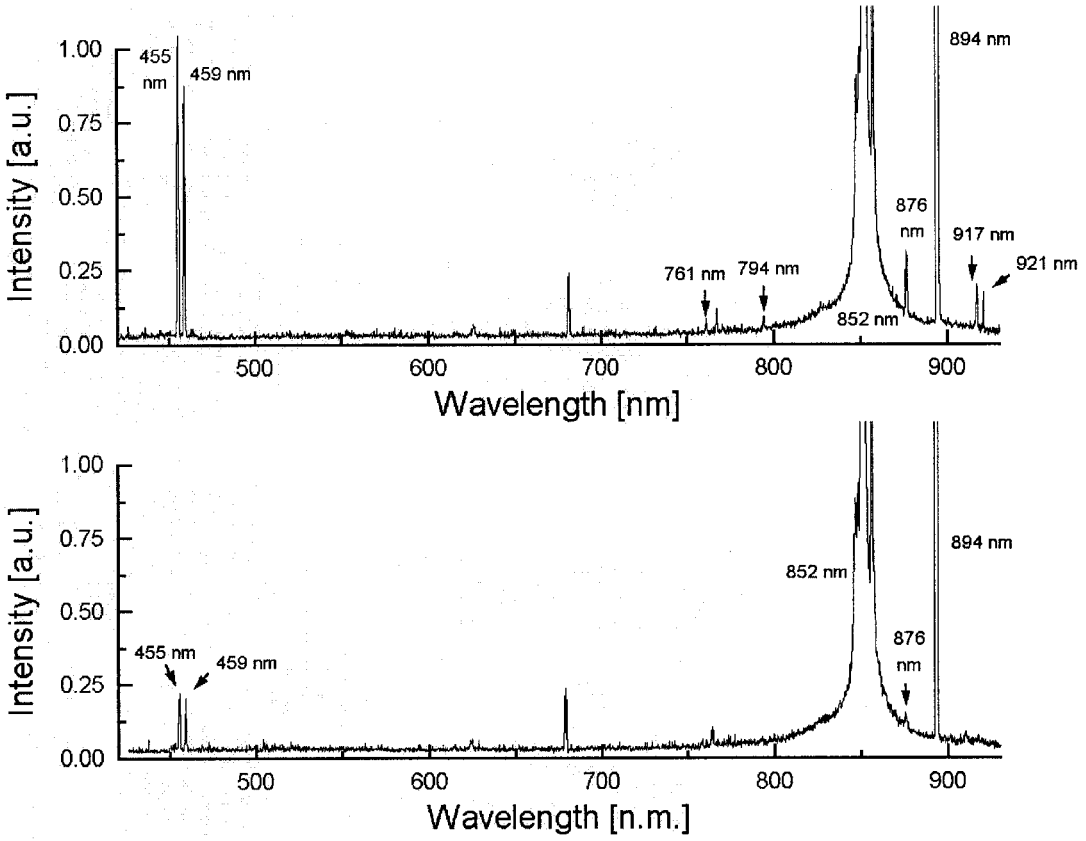


Figure 4.6: Atomic retrofluorescence spectra. Top: the 852.2-nm laser was tuned to the maximum of the 455.5-nm retrofluorescence signal. Bottom: the laser was tuned to the center of the 455.5-nm inhibition. Temperature of the vapor was 129°C.

As predicted in Section 4.3, when the laser is tuned to the maximum 455.5-nm

signal (top spectrum of figure 4.6), we can identify all the other lines associated with the energy-pooling collisions exciting higher levels: the 459.3-nm ($7^2P_{1/2}$–$6^2S_{1/2}$) line around the same intensity as the 455.5-nm line, the 760.9-nm ($8^2S_{1/2}$–$6^2P_{1/2}$) and 794.4-nm ($8^2S_{1/2}$– $6^2P_{3/2}$) lines with equivalent intensity, the 894.3-nm ($6^2P_{1/2}$– $6^2S_{1/2}$) line and the 876.4-nm ($6^2D_{3/2}$– $6^2P_{1/2}$), 917.2-nm ($6^2D_{5/2}$–$6^2P_{3/2}$), and 920.8-nm ($8^2D_{3/2}$– $6^2P_{3/2}$) lines.

The second spectrum in figure 4.6 shows the same spectral range but with the laser tuned to the 852.2-nm wavelength, which corresponds to the minimum resonance retrofluorescence intensity at 455.5-nm that is in the central region of the line. We observed a drastic decrease in the intensity of all the pooling lines, which we assume to be a signature of the nonradiative transfer of the $6^2P_{3/2}$ laser-excited state toward the thin dissipative layer on the surface glass. It is worth noting that two lines (682- and 768-nm) are unaffected when the pumping laser is detuned. It seems that these lines do not correspond to the Cs atomic spectrum. In particular, the 682-nm line is too strong to be identified as the transition ($7^2F_{5/2} \rightarrow 5^2D_{3/2}$), which must have a weaker intensity. We have not identified any atomic lines compatible with these lines. They are, as well, not significantly affected by the cell temperature. We assume that neither is connected to the energy-pooling effect and so they are not considered in our investigation.

The 894.3-nm ($6^2P_{1/2}$– $6^2S_{1/2}$) resonance line is a special case, which is known as a sensitized fluorescence. This fluorescent component has been extensively

studied in the fluorescence cell at low temperatures, where its presence is caused by inelastic collisions between excited $6^2P_{3/2}$ and ground-state atoms [Krause (1975)]. During this excitation, internal and kinetic energies are interconnected. This excitation transfer reaction differs from the laser energy-pooling collisions. However in the central region of this line, the inhibition effect is more of a dip than the central region of the 852.2- and 455.5-nm lines. We believe that the sensitized retrofluorescence line presents an intrinsic interest because the interaction mechanisms involved are not known in detail. The study of this line will be presented in a subsequent paper to characterize these distinctive features.

4.4.3 Integrated retrofluorescence spectral lines at 455.5- and 852.2-nm as a function of laser scanning through the resonance line $6^2S_{1/2}(F_g) \rightarrow 6^2P_{3/2}$

Here we experimentally characterize the shapes of the 455.5- and 852.2-nm retrofluorescence lines. As indicated above, the 455.5-nm line has been selected for many reasons, principally because of its relatively high intensity even at weak pumping laser power, guaranteeing that we are operating in the linear interaction mode. Moreover, the $7^2P_{3/2}$ excited state cannot affect the population of the excited $6^2P_{3/2}$ state by spontaneous emission. In the second set of experimental measurements, the spectrometer is used as a monochromator to isolate a narrowband of the spectrum. It is at the center of the observed spectral

line as the laser scans through the resonance shape of the 852.2-nm line.

Typical experimental results are shown in figure 4.7. For laser power between 20 and 500 μW, we obtained a good retrofluorescence signal in the linear regime. We show two series of experimental results for three vapor temperatures: 107 °C, 130 °C, and 160 °C. As predicted by the model, the inhibition effect within the 455.5-nm line is more pronounced than in the center of the 852.2-nm line. The maximum symmetric intensity of the 455.5-nm line signal is particularly sharp at 130 °C. The spectral properties of the 455.5-nm retrofluorescence line could easily be used for the absolute frequency stabilization of monomode lasers. It would be interesting to investigate the potential of this effect as a metrological tool and compare it with laser frequency stabilization by use of selective-reflection spectroscopy.

The preceding results lead us to consider the retrofluorescence signal related to the energy-pooling collisions as a valid way of studying processes in the boundary layer at a saturated vapor — glass surface interface. In Section 4.5 we consider the quantitative investigation of the theoretical and experimental behavior of the retrofluorescence signal as an optical spectroscopic method to study the dynamics of the $6^2P_{3/2}$ excited state and the energy-pooling process near a dissipative thin layer.

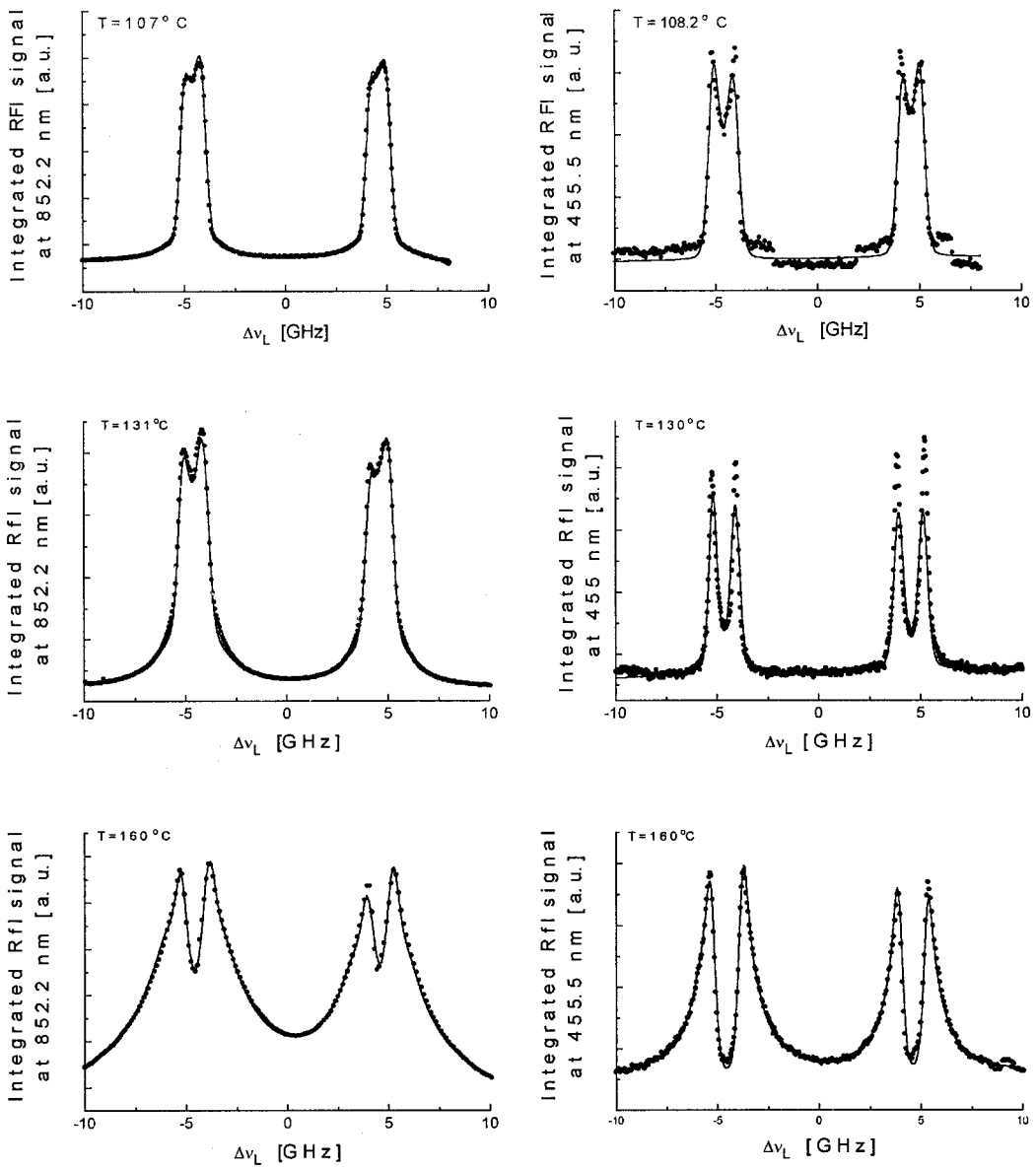


Figure 4.7: Retrofluorescence signal at 852.2-nm (left column) and 455.5-nm (right column) as a function of laser detuning around 852.2-nm for different temperatures. Experimental results, dotted curves and theorical results, solid curves. All observations are in the linear regime.

4.5 PARAMETRIC STUDY AND ANALYSIS OF THE EXPERIMENTAL RESULTS

4.5.1 Introduction

This section is devoted to the experimental investigation of the retrofluorescence signal from the interface by use of the theoretical model developed in Section 4.3. The main purpose of this analysis is to evaluate the effective nonradiative transfer rate $\bar{A}^f_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ of the Cs atoms located in the near-field region.

First, by using a complete parametric method we search for the minimal divergence between theoretical and experimental spectra for the 455.5-nm lines. Complementary investigations are developed when the excited hyperfine structure is disregarded. The $\bar{A}^f_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ values extracted from the analysis of the 455.5-nm retrofluorescence signal are compared with those found when we studied the 852.2-nm resonance of the retrofluorescence signal. We conclude the section by considering the relative intensities of the 455.5- and 459.3-nm spectral lines and by providing a brief evaluation of our model of the nonresonant retrofluorescence.

4.5.2 Investigation on the 455.5 and 852.2-nm lines considering the hyperfine structure of the excited state.

We compare the theoretical values obtained from Eq. (4.20) with the experimental signals shown in figure 4.7. We assume that each hyperfine spectral line of the $6^2P_{3/2}$ fine structure has the same $\alpha^{i=l \text{ or } f}_{F_g \to F_e}(...)$ profile and we regard it as a Voigt function. Nevertheless, $\alpha^i(...)$ differs depending on whether atoms are in the far-field or near-field regions $\left(\gamma^l_{F_g} \neq \gamma^f_{F_g}\right)$. The algorithm used to compute the fitting is based on the Levenberg–Marquardt nonlinear least-squares method as applied in the MFIT program [Zinkin (1997)]. This computer program is well suited for the parametric fitting of complex functions. The fitting results, presented as solid curves on the right-hand side of figure 4.7, are remarkably convincing. They support the model of retrofluorescence signal in the boundary layer of a metal– atomic-vapor—glass interface. To complete this analysis, we used the formalism of the resonance retrofluorescence for the 852.2-nm transition to fit these experimental results. Fitted curves are shown as solid curves on the left-hand side of figure 4.7. We obtained excellent agreement between theoretical and experimental shapes for the spectral lines. The experimental quantities or parameters, which we calculated by using the fitting analysis, are listed in Table 4.1.

The first column indicates the temperature (°C), the second, the atomic density and the third, the wavelength. Next, we present the values of the parameters

T(°C)	n ($\times 10^{13}$cm^{-3})	λ (nm)	$\bar{\varepsilon}_{F_g=4} \times \bar{x}_f$	$\bar{\varepsilon}_{F_g=3} \times \bar{x}_f$	$\frac{A^f_{J_e \to J_g}}{A_{J_e \to J_g}} \times \bar{x}_f$
107	2.2	455.5	$86\lambda_{852.2}$	$139\lambda_{852.2}$	$109\lambda_{852.2}$
		852.2	$86\lambda_{852.2}$	$105\lambda_{852.2}$	$94\lambda_{852.2}$
125	5.9	455.5	$59\lambda_{852.2}$	$91\lambda_{852.2}$	$73\lambda_{852.2}$
		852.2	$62\lambda_{852.2}$	$72\lambda_{852.2}$	$66\lambda_{852.2}$
130	8.0	455.5	$58\lambda_{852.2}$	$72\lambda_{852.2}$	$64\lambda_{852.2}$
		852.2	$49\lambda_{852.2}$	$70\lambda_{852.2}$	$58\lambda_{852.2}$
147	17.8	455.5	$40\lambda_{852.2}$	$58\lambda_{852.2}$	$48\lambda_{852.2}$
		852.2	$32\lambda_{852.2}$	$50\lambda_{852.2}$	$40\lambda_{852.2}$
160	32.3	455.5	$30\lambda_{852.2}$	$43\lambda_{852.2}$	$36\lambda_{852.2}$
		852.2	$22\lambda_{852.2}$	$36\lambda_{852.2}$	$28\lambda_{852.2}$

Table 4.1: Calculated values obtained with hyperfine fitting of the characteristic parameters for retrofluorescence signals 455.5-nm ($7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) and 852.2-nm ($6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$). $\bar{x}_f$ is the effective geometrical depth of the near field region, $A_{J_e \to J_g}$ and $\bar{A}^f_{J_e \to J_g}$ are the Einstein spontaneous emission rate and the effective nonradiative transfer rate in the near field region of $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$, $\bar{\varepsilon}_{F_g}$ the ratio between the effective nonradiative and radiative transfer rate for the $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}(F_g)$ transition and n the atomic density.

defined in section 4.4. We then present the most important new physical constant, $\left(\bar{A}^f_{6^2P_{3/2} \to 6^2S_{1/2}} / A_{6^2P_{3/2} \to 6^2S_{1/2}}\right) \times \bar{x}_f$, the normalized effective nonradiative transfer rate of excited atoms in the near-field layer of the Cs metallic (vapor—glass) interface, multiplied by $\bar{x}_f$ to avoid errors caused by an approximation of the mean geometric depth of the near-field region (currently defined between $\lambda/2\pi$ and λ). The values of the effective rates obtained from an analysis of the 455.5- or 852.2-nm lines for the same saturated vapor temperature agree relatively well, considering that the spectral lines are generated by different processes near the surface.

4.5.3 Summary of data analysis

The curve in figure 4.8 shows the experimental results listed in Table I as a function of temperature. It is seen that the sets of experimental values are not

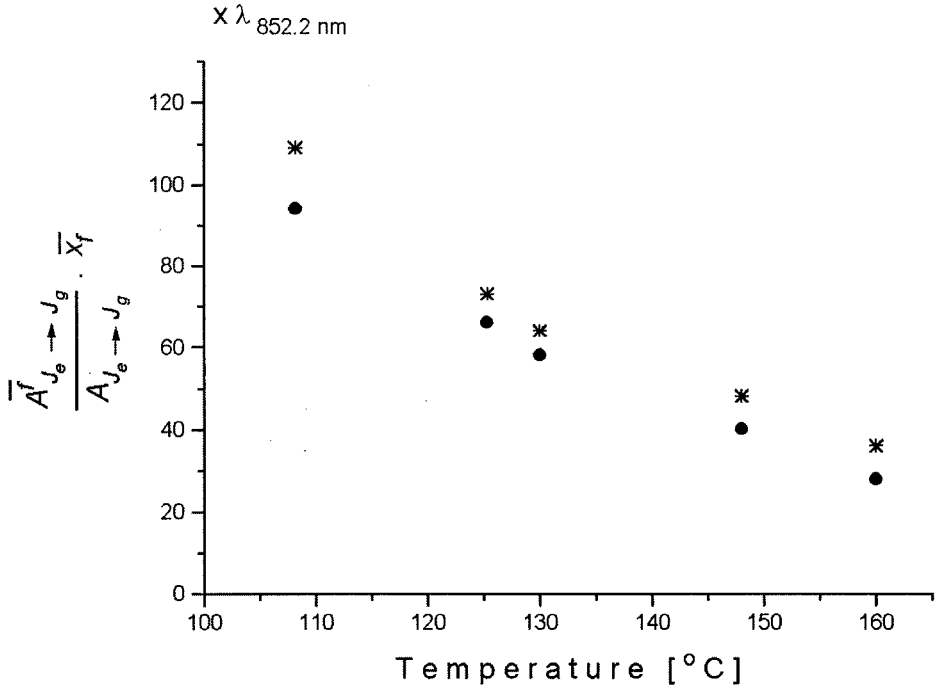


Figure 4.8: Variation of the nonradiative parameter $(A^f_{J_e \to J_g}/A_{J_e \to J_g}) \times \bar{x}_f$ as a function of temperature calculated directly from the integrated resonance retrofluorescence signal at 852.2-nm (•), and from integrated pooling effect-induced retrofluorescence signal at 455.5-nm (∗) with hyperfine structure.

straight lines and that this quantity decreases with an increase in temperature or atomic density of the vapor. This decrement, previously observed in Le Bris *et al.* (2001), can be principally associated with the screening of absorbing atoms that continually pass in and out of the boundary layer. The preceding effect,

together with photon trapping and atomic quenching collisions that involve excited atoms, can contribute to a modification of Doppler broadening in the center of the spectral retrofluorescence signal.

4.5.4 Comparative intensities of the 455.5- and 459.3-nm lines

The large spectral range retrofluorescence signal shown in figure 4.6 permits us to evaluate directly the ratios of the integrated intensities of the retrofluorescence of the 455.5- and 459.3-nm lines. The ratio values at maximal and minimal intensities are 1.21 and 1.14, respectively. The theoretical value estimated in Section 4.3 is 1.22. The small discrepancy between the theoretical and the experimental ratio, less than 6.5%, confirms the validity of the hypothesis used in our model of the retrofluorescence signal.

4.5.5 Discussion and conclusion

We conducted an experimental investigation using a diode laser-induced retrofluorescence method on optically thick Cs vapor in a glass cell. A diode laser with a spectral bandwidth of less than 10 MHz, tunable across the 852.2-nm Cs resonance line profile, was used to stimulate retrofluorescence. We characterized the laser-induced nonresonant retrofluorescence spectrum over the wavelength range from 420- to 930-nm. We theoretically and experimentally examined the processes that can influence the energy-pooling collisions in the vicinity

of a thin dissipative surface on a glass substrate. The nonresonant backscattered laser-induced fluorescence from a dense atomic vapor has been modeled by use of the formulation of resonant retrofluorescence developed by Le Bris *et al.* (2001).

For the first time to our knowledge, we obtained a satisfactory quantitative interpretation of the inhibition effect (depletion) of the energy-pooling collisions and the important signature of the correlation between resonant and nonresonant spectra from the glass–metal vapor interface. The effective value of the $\bar{A}^{f}_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ nonradiative transfer rate for excited Cs atoms located in the near-field region has been estimated by analysis of the 455.5-nm ($7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) and 852.2-nm ($6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) lines.

The 894.4-nm sensitized fluorescence line resulting from the ($6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) transition is well known from optically thin vapor. However, from our preliminary experimental observations of optically thick vapor the sensitized retrofluorescence signal seems to disagree with the predicted value from the classical reaction. We observed a strong inhibition signal that seems to be related to retrofluorescence resulting from energy-pooling processes. This new effect in optically thick vapor is now being analyzed in our laboratory. To this end, we investigated a direct transition from the $6^2P_{3/2} - 6^2P_{3/2}$ configuration of quasimolecule Cs_2 near a dissipative surface to two atoms in the $6^2P_{1/2}$ excited state.

To make progress in our research on laser-induced retrofluorescence spectroscopy, it is important for us to have a quantitative theory that permits estimation of the effective $\bar{A}^{f}_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ nonradiative transfer rate. How the atomic excited energy can transfer from the atom toward the film surface is also a relevant question.

By using two tunable lasers for pumping at 852.2-nm and 760.9- or 794.4-nm, respectively, we provide a powerful spectroscopic method for investigating the growing population by cascade effects of the 7^2P_J levels. These effects can be monitored with the 455.5- or 459.3-nm signal intensities. It seems reasonable to assume that laser-induced retrofluorescence combined with fast modulation techniques (intensity or frequency) is a good method for investigation of laser-induced collisional avalanches in optically thick vapor.

The shape of the retrofluorescence line at 455.5-nm is characterized by two narrow symmetric lines, which, therefore, appears to be a good candidate to frequency lock a diode laser that operates at 852.2-nm in the near-infrared region.

Beyond a few milliwatts of laser power, we observed the reduction of the inhibition of the 852.2-nm line, which we attribute to nonlinear saturation of the $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ transition in the near-field region. The nonradiative transition in this region that results from the elementary transformation of photonic into thermal energy cannot produce a dip in the resonant retrofluorescence spectral line. In the nonlinear regime, we always observe an inhibition effect in the

retrofluorescence spectral line that results from energy-pooling collisions; this result seems to be related to an unknown nonradiative mechanism of energy transfer in the near-field region of the interface. We await more experimental and theoretical information before reaching a conclusion on this hypothesis.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. The expert technical assistance of P. A. Dion is gratefully acknowledged. We are grateful to A. Yelon and P. Desjardins for their helpful comments.

REFERENCES OF CHAPTER 4

[Bordo *et al.* (2001)]

V.G. Bordo, J. Loerke, L. Jozefowski, and H.-G. Rubahn, "Two-photon laser spectroscopy of the gas boundary layer in crossed evanescent and volume waves", Phys. Rev. A, **64**, pp 012903/1-11 (2001).

[Chance *et al.* (1975)]

R. R. Chance, A. Prock, and R. Silberg, "Comments on the classical theory of energy transfer," J. Chem. Phys. **62,** 2245-2253 (1975).

[Chevrollier *et al.* (1992)]

M. Chevrollier, M. Fichet, M. Oria, G. Rahmat, D. Bloch, and M. Ducloy, "High resolution selective reflection spectroscopy as a probe of long-range surface interaction: measurement of the surface van der Waals attraction exerted on excited Cs atoms", J. phys. II France, **2**,pp 631-657 (1992).

[de Tomasi *et al.* (1997)]

F. de Tomasi, S. Milosevic, P. Verkerk, A. Fioretti, M. Allegrini, Z.J. Jabbour, and J. Huennekens, "Experimental study of caesium $6P_J$ $+6P_J \rightarrow 7P_{J'}+ 6S$ energy pooling collisions and modelling of the excited atom density in the presence of optical pumping and radiation trapping", J. Phys. B: At. Mol. Phys. **30**, pp 4991-5008 (1997).

[Jabbour *et al.* (1996)]

Z.J. Jabbour, R.K. Namiatka, J. Huennekens, M. Allegrini, S. Milosevic, and F. de Tomasi, "Energy pooling collisions in cesium: $6P_J$ $+6P_J \rightarrow 6S+ (nl = 7P, 6D, 8S, 4F)$," Phys. Rev. **A54**, pp 1372-1384 (1996).

[Krause (1975)]

L. Krause , "The excited state in chemical physics," edited by J. W. Mc Gowan, Wiley, New York, pp 267-316 (1975).

[Le Bris *et al.* (2001)]

K. Le Bris, J.-M. Gagné, F. Babin, and M.-C. Gagné, "Characterization of the retrofluorescence inhibition at the interface between glass and optically thick Cs vapor", J. Opt. Soc. Am. B **18**, pp 1701-1710 (2001).

[Taylor and Langmuir (1937)]

J.B. Taylor and I. Langmuir, "Vapour pressure of Caesium by the positive ion method," Phys. Rev, **51**, 753 (1937).

[Zhao *et al.* (2001)]

K. Zhao, Z. Wu, and H. M. Lai, "Optical determination of alkali metal vapor number density in the vicinity (10^{-5} cm) of cell surface", J. Opt. Soc. Am. B, **18**, pp 1904-1910 (2001).

[Zinkin (1997)]

M. Zinkin, MFIT version 0.3 (1997) http://www.ill.fr/tas/matlab/.

Chapter 5

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF SENSITIZED-CS $(6^2P_{3/2}$-$6^2P_{1/2})$ -LASER-RETROFLUORESCENCE IN A PURE OPTICALLY THICK VAPOUR NEAR A DISSIPATIVE SURFACE

Karine Le Bris, Claude Kondo Assi, and Jean-Marie Gagné

Laboratoire d'optique et de spectroscopie, Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, CP 6079, succ. Centre Ville, Montréal, (Québec) H3C3A7 Canada

Soumis dans *Canadian Journal of Physics*, mai 2003

Ce cinquième chapitre porte sur l'étude du cas particulier de la raie 894.3-nm correspondant à la transition $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$. Ces travaux ont été soumis dans la revue *Canadian Journal of Physics* en mai 2003.

Nous avons établi dans les deux chapitres précédents une procédure de spectroscopie laser par rétro-fluorescence et une modélisation théorique nous permettant d'accéder aux paramètres physiques d'une vapeur de césium optiquement épaisse près d'une surface. Les résultats expérimentaux et la modélisation s'avèrent très concordants que ce soit dans le cas d'une relaxation directe en 852.2-nm (chapitre 3) ou par émission induite par effet pooling (chapitre 4).

Dans ce dernier chapitre, il a été fait mention du cas particulier de la raie de rétro-fluorescence en 894.3-nm correspondant à la transition $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ dans une vapeur de césium soumis à un faisceau laser incident autour de 852.2-nm. L'origine du peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ à partir du peuplement du niveau $6^2P_{3/2}$ à fait l'objet de nombreuses études en milieu optiquement mince.

Le peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ est principalement attribué aux collisions inélastiques entre les atomes du niveau $6^2P_{3/2}$ et les atomes au niveau fondamental. Durant l'interaction, les énergies interne et cinétique des atomes sont couplées et une partie des atomes excités en $6^2P_{3/2}$ se retrouve en $6^2P_{1/2}$. L'émission $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ qui en découle est appelée fluorescence sensibilisée. Ce processus de peuplement est très différent de l'effet *pooling* qui fait intervenir des collisions inélastiques entre atomes excités et induit le peuplement de niveaux atomiques beaucoup plus élevés.

Suivant la théorie précédente, les spectres autour de 894.3-nm obtenus en rétro-fluorescence à partir d'un balayage laser autour de 852.2-nm devraient être similaires aux spectres de relaxation direct $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$, la population du niveau $6^2P_{1/2}$ étant linéairement liée à la densité de population du niveau $6^2P_{3/2}$ et les atomes à l'état fondamentaux faisant office de réservoir. Néanmoins, les résultats obtenus en 894.3-nm laisse apparaître un profil beaucoup plus proche d'un profil *pooling* que d'un profil issu d'une relaxation directe. Il en ressort qu'en milieu optiquement épais, à proximité d'une surface la relation entre la population des atomes en $6^2P_{1/2}$ et en $6^2P_{3/2}$ n'est pas linéaire.

Dans ce chapitre, nous tenterons de caractériser les spectres de rétro-fluorescence correspondant à la transition $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$. Nous présentons un rappel bibliographique des théories de peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ du césium en milieu optiquement mince à partir d'une excitation laser en 852.2-nm. A fin

de comparaison, les résultats expérimentaux des raies 852.2-, 455.5- et 894.3-nm sont présentés. Nous étudions deux mécanismes possibles de peuplement, le mécanisme conventionnel associé à la fluorescence sensibilisé et le peuplement par *pooling* associé à des collisions en cascades entre atomes excités. Nous démontrons, ensuite, qu'aucun de ces mécanismes ne peut, à lui seul, expliquer les profils spectraux obtenus en rétro-fluorescence. Cette ambiguïté laisse entrevoir la possibilité d'un autre mécanisme de peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ agissant à proximité d'une surface en milieu optiquement épais

RÉSUMÉ

Une diode-laser monochromatique accordable, de faible puissance, est utilisée pour peupler sélectivement les niveaux de la structure hyperfine $6^2P_{3/2}$ ($F_e = 2,\ 3,\ 4,\ 5$) du césium dans une vapeur pure, optiquement épaisse et en présence d'une surface dissipative. Les intensités intégrées de rétro-fluorescence des raies 852.2-nm $\left(6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$, 894.3-nm $\left(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ et 455.5-nm $\left(7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ ont été mesurées et analysées. Lorsque le laser balaye la raie de résonance hyperfine $\left[6^2S_{1/2}\,(F_g) \rightarrow 6^2P_{3/2}\,(F_e)\right]$, le signal spectral de rétro-fluorescence sensibilisée correspondant à la raie 894.3-nm, a un profil différent de celui de la raie 852.2-nm, et plutôt similaire aux profils des raies associées au processus *energy-pooling collisions*. Le peuplement du niveau atomique $6^2P_{1/2}$ dans une vapeur optiquement épaisse ne peut pas être expliqué uniquement par le processus de transfert d'excitation entre les niveaux fins $\left[\mathrm{Cs}\left(6^2P_{3/2}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2S_{1/2}\right) \leftrightarrow \mathrm{Cs}\left(6^2P_{1/2}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2S_{1/2}\right)\right]$ habituellement admis dans une vapeur optiquement mince. Il découle de notre étude que, dans une vapeur optiquement épaisse, des collisions en cascade peuvent jouer un rôle dans le mécanisme de peuplement dominant du niveau $6^2P_{1/2}$. En effet, bien que l'analyse et la modélisation conventionnelles de la fluorescence sensibilisée expliquent la dépendance linéaire du signal de rétro-fluorescence sensibilisée en fonction de l'intensité laser, elles ne rendent pas compte de la distorsion de la raie expérimentale.

ABSTRACT

A low-power, monochromatic, tunable diode laser is used to selectively populate the cesium $6^2P_{3/2}$ ($F_e = 2,\ 3,\ 4,\ 5$) hyperfine-structure levels in a pure optically thick vapour in the presence of a dissipative surface. The integrated retrofluorescence intensities for the 852.2-nm $\left(6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$, 894.3-nm $\left(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ and 455.5-nm $\left(7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ lines have been measured and analyzed. When the laser frequency is scanned through the $\left[6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}\right]$ hyperfine resonance line, the sensitized retrofluorescence spectral signal corresponding to the 894.3-nm line has a profile significantly different from the retrofluorescence signal at the 852.2-nm line, but rather similar to the profiles of the lines associated with the energy-pooling collisions. The population of the $6^2P_{1/2}$ atomic level in an optically thick vapour cannot be explained only by the fine-structure excitation transfer process $\left[\mathrm{Cs}\left(6^2P_{3/2}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2S_{1/2}\right) \leftrightarrow \mathrm{Cs}\left(6^2P_{1/2}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2S_{1/2}\right)\right]$ usually accepted in an optically thin vapour. We have investigated the cascade collisions role in populating mechanism of the $6^2P_{1/2}$ level. It appears from our experimental and theoretical investigations that neither the conventional and cascade inelastic collisions do explain the spectral properties of the laser-induced sensitized Cs 894-nm retro-fluorescence in a pure optically thick vapour near a dissipative surface. The satisfactory interpreting of this discrepancy is an open atomic spectral question.

5.1 INTRODUCTION

Recently, in Le Bris *et al.* (2001) and Gagné *et al.* (2002), a new laser-induced retrofluorescence spectroscopy (LRS) experiment at the glass–optically thick Cs vapour interface was reported. LRS technique consists of measuring the light emitted by excited atoms in the direction opposite to the exciting laser beam (backscattered fluorescence). This technique is efficient for the characterization of atomic processes in an optically thick vapour at the boundary of a dissipative surface. In these works, it was shown that surface effects play a key role in atomic excitation transfer at the interface between glass and Cs vapour. Near a dissipative surface at a distance of the order of wavelength, the $1/r^2$ and $1/r^3$ components of electromagnetic field (atomic evanescent wave or evanescent photon emission) generated by atomic dipole interact strongly interacts strongly with the surface, leading to the loss of its excitation energy by a non-radiative channel. This effect is observed without migration of excited atoms and atomic reflection at the surface. When the interval between an excited atom and the surface is a fraction of wavelength, the excited atom has a non-radiative decay rate greater than the spontaneous emission decay. This fact makes the glass–Cs metal vapour interface a specific, non-negligible structure in the study of atomic excitation non-radiative transfer.

In a saturated Cs vapour irradiated by a laser beam, where the excited $6^2P_{3/2}$

level is selectively optically pumped, an important retrofluorescence at 894.3-nm, corresponding to the $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ transition, occurs, in addition to the resonant retrofluorescence 852.2-nm ($6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$). This phenomenon is designated here-in as the sensitized retrofluorescence at 894.3-nm. In the case of an optically thin vapour, the population of the $6^2P_{1/2}$ level is traditionally attributed to the following collisional excitation transfer reaction [Krause (1966)]:

$$\mathrm{Cs}\left(6^2P_{3/2}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2S_{1/2}\right) \leftrightarrow \mathrm{Cs}\left(6^2P_{1/2}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2S_{1/2}\right). \tag{5.1}$$

In an optically thick vapour (more complex), where energy-pooling collisions occur and where physical effects due to the internal surface of the cell are not negligible, the population of the $6^2\mathrm{P}_{1/2}$ level can not be attributed to only reaction (5.1). Energy-pooling processes are collisions between excited atoms during which the two atoms pool their internal energy to produce one atom in the ground state and the other one at a highly excited level. In the case of the selective excitation of one level of the atomic 6^2P term, the energy-pooling reaction is of the following form: $\mathrm{Cs}\left(6^2P_J\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2P_{J'}\right) \rightarrow \mathrm{Cs}\left(nl_{J''}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2S_{1/2}\right)$, where $nl_{J''}$ is a highly excited level. The $2\mathrm{Cs}\left(6^2P_{3/2}\right)$ energy-pooling collisions have been extensively studied theoretically and experimentally by Klyucharev and Lazarenko (1972), Borodin and Komarov (1974), Jabbour *et al.* (1996), Vadla *et al.* (1996), Vadla (1998), de Tomasi *et al.* (1997): the more efficient reaction is the one

that produces 6^2D excited state [Jabbour *et al.* (1996)].

To our knowledge, no theoretical or experimental spectroscopic works have yet been published describing a thorough study of the population of $6^2P_{1/2}$ level at the interface between a dissipative surface and an optically thick Cs vapour, in a regime of selective pumping of $6^2P_{3/2}$. This lack of information motivated us to perform fundamental theoretical and experimental investigations of this spectroscopic problem. The present work is a continuation of the previous ones in chapter 3 and 4. We report here new experimental results on the investigation of the populating of the $6^2P_{1/2}$ level when the $6^2P_{3/2}$ level is selectively optically pumped, in the linear regime, with a monochromatic diode laser.

This paper is organized as follows. In section 5.2, we describe the experimental setup of the laser-induced retrofluorescence spectroscopy. The measurement results are presented in section 5.3. A brief theoretical analysis and discussion of the possible populating mechanisms of the $6^2P_{1/2}$ level is given in section 5.4.

5.2 RETROFLUORESCENCE EXPERIMENTAL SETUP

The experimental setup employed in this work is illustrated in figure 5.1. The Cs cell is embedded in an aluminium block and heated to a programmed temperature (between 90°C and 180°C), controlled by a MIRAK thermometer (model HP72935). A diode laser from Environmental Optical Sensors, Inc.(model LCU 2001), with a bandwidth below 10MHz, is used to excite the cesium atomic

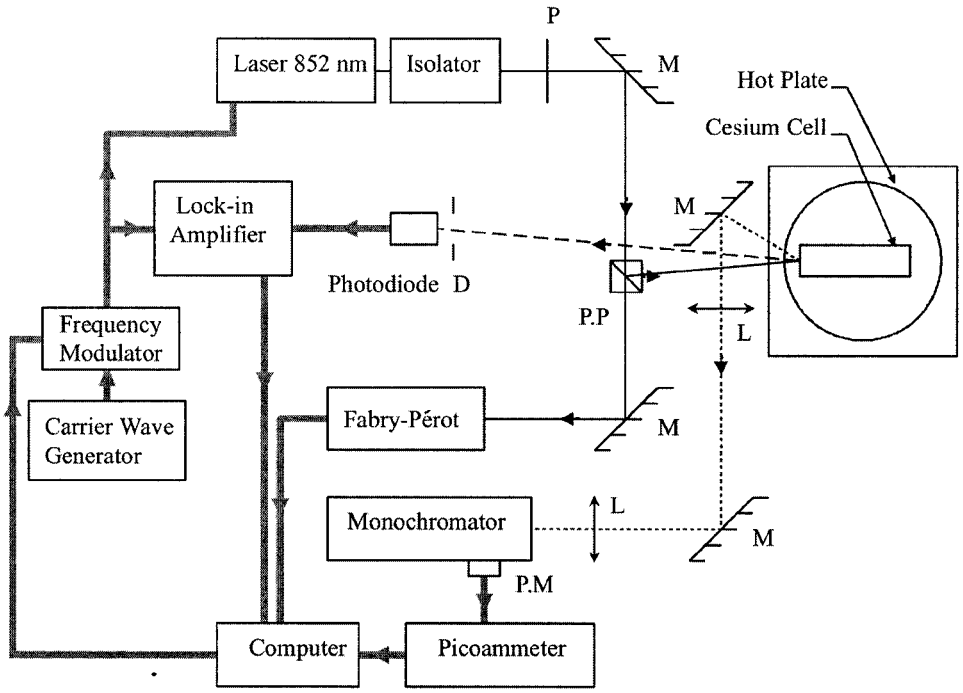


Figure 5.1: Schematic of the experimental setup (P: Polarization rotator; L: Lens; M: Mirror; P.P: Polarizing prism; P.M: Photomultiplier; D: Spatial filter).

vapour around the 852.2-nm resonance line. We limited ourselves to weak laser powers (between 20 and 570μW, for a beam area of $\approx$0.014 cm^2) to avoid nonlinear effects. The calibration is carried out by using a Fabry-Pérot interferometer, by directing a fraction of the exciting laser beam to it. The main laser beam is directed to the cylindrical Cs cell along the cell axis, at an angle of incidence of $\approx 2^\circ$ with respect to the normal of the entrance window surface. The fluorescence emitted backward, at an angle of $\approx 16^\circ$ with respect to the normal of the surface, is captured by a Jarell-Ash spectrometer (model 5) equipped with a photomultiplier. The retrofluorescence signals are amplified by a picoammeter (Keithley Instruments), and are then digitized and recorded by a computer.

Frequency-modulated selective-reflection spectroscopy signals are simultaneously collected by a Si photodiode.

For studies at high resolution, related to the hyperfine structures of the cesium ground state, covering a bandwidth of 20 GHz, we used a piezo-electric device, having a resolution of a few MHz, to ensure the spectral stepping of the laser sweep.

5.3 EXPERIMENTAL RESULTS

The retrofluorescence signals were recorded as a function of laser detuning $\Delta\nu_L$ from the $6^2S_{1/2}$-$6^2P_{3/2}$ line center. Figure 5.2 shows the measurements of the signals emitted at 852.2-, 894.3- and 455.5-nm at temperatures of 91, 107, 126 and 148°C. The profiles correspond to the case of selective pumping, coupling the laser radiation with the particular $6^2S_{1/2}(F_g = 4)$ ground hyperfine structure level.

At 91°C, the signal at 894.3-nm exhibits a dip (a minimum centered at zero detuning and two maxima at $\Delta\nu_L \neq 0$) while the signals at 852.2-nm and 455.5-nm do not. Beyond 100°C, all three signals (at 852.2-, 894.3- and 455.5-nm) have an inhibition dip situated at the center. The depth of the dip becomes more prominent when the temperature (and, thus, the density of atoms) of the cell is increased; the dipping is more pronounced for the 894.3-nm and 455.5-nm lines than the 852.2-nm line at a given temperature. The 894.3-nm and 455.5-nm

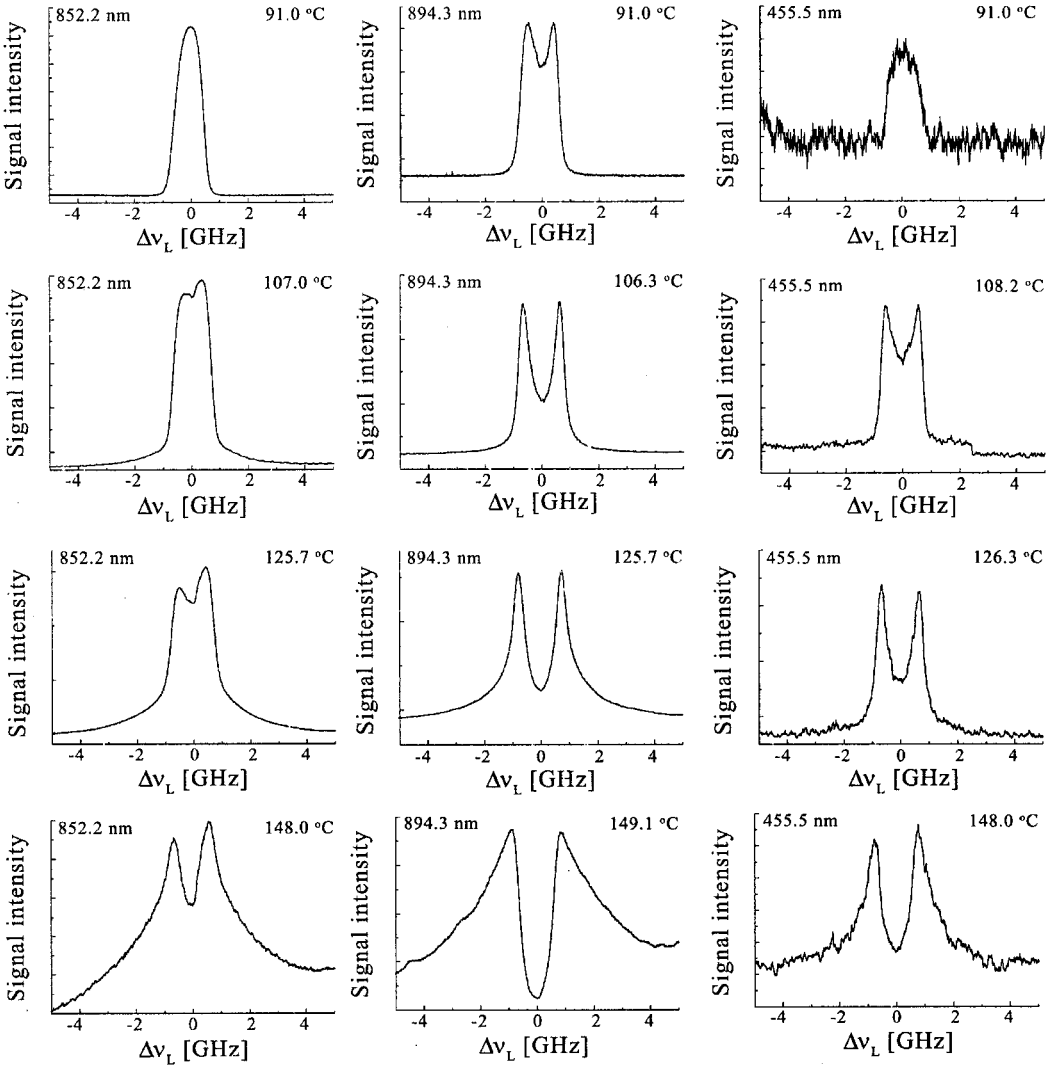


Figure 5.2: Integrated retrofluorescence signal as a function of laser detuning $\Delta\nu_L$ from the resonant 852.2-nm $\left(6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}\right)$ line center. The column on the left is for the emission at the 852.2-nm $\left(6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ line, the central column is for 894.3-nm $\left(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$, and the column on the right hand side is for emission at the 455.5-nm $\left(7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ line, for various temperatures.

profiles have numerous similarities: the two peaks of the signals at 894.3-nm and at 455.5-nm are narrower than the peaks of the signal at 852.2-nm; moreover the peaks of the two lines (894.3-nm and 455.5-nm) are symmetric (i.e., the maxima of the two peaks have the same magnitude) while those of the 852.2-nm line are asymmetric. The profile of the dip of the signal at 894.3-nm is similar to the one at 455.5-nm; however, the signal at 894.3-nm has an inhibition a little deeper at the center.

At 148°C, we note that the signal at the line center for 894.3-nm is lower than the magnitude of the signal at the wings of the profile while, for the 852.2-nm and 455.5-nm lines, the signal at the center still remains higher compared to the signal at the wings. We also note an enlargement of the signal base and an intensity increase at the wings of the integrated retrofluorescence profiles, which is more apparent at 852.2-nm and 894.3-nm than at 455.5-nm. We have not identified the origin of this behaviour. This could be due to a modification of the properties of the optical filter at the glass–vapour interface. The behaviour of the profiles, at 148°C (and higher), strongly suggests that, in this temperature range, some more complex processes occur which have not been investigated here.

Figure 5.3 shows the experimental integrated retrofluorescent signal ratio $\eta_{\text{exp}} = \phi_{894.3}/\phi_{852.2}$ corresponding to the optical pumping excitation $6^2S_{1/2}$ $(F_g = 4)$ – $6^2P_{3/2}$ $(F_e = 3,\ 4,\ 5)$, as a function of the laser frequency, at T = 107 °C (F_e and

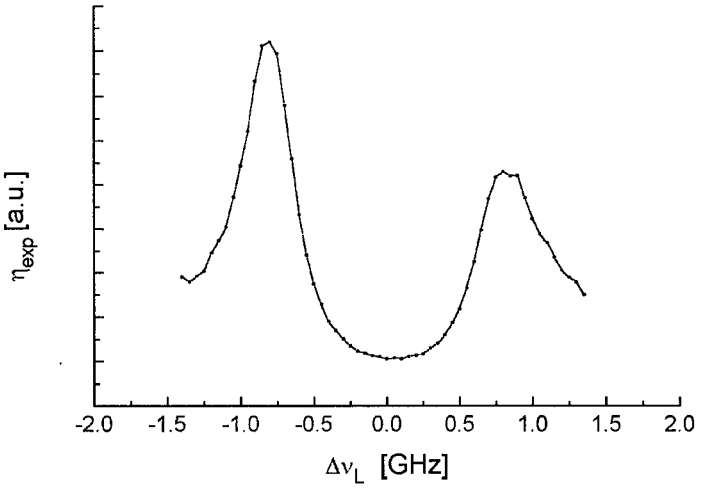


Figure 5.3: Experimental ratio η_{exp} between the 894.3- and 852.2-nm retrofluorescence intensities as a function of laser detuning, at $T \approx 107$°C.

F_g being the hyperfine structure quantum numbers). The value of the ratio η_{exp} is strongly distorted into the absorption band of the line. From the experimental retrofluorescent spectral signal in optically thick vapour near a dissipative surface, an elaborate correction is required for the determination of the true collision cross section $Q\left(6^2P_{3/2} - 6^2P_{1/2}\right)$, contrary to the case of optically thin vapour. As mentioned in Le Bris *et al.* (2001), the trapping of resonance radiation may not play a dominant role in our experimental results.

5.4 THEORETICAL ANALYSIS AND DISCUSSION OF THE POPULATING MECHANISMS OF THE CS $(6^2P_{1/2})$ LEVEL

5.4.1 Description of the geometry and the physical processes at the glass window – Cs vapour interface

In this subsection, we briefly describe the geometrical and physical properties of the interface between the glass and the optically thick saturated Cs vapour irradiated with a laser; we recall the description of the cell window – vapour interface as developed in Le Bris *et al.* (2001), to this end see the figure 5.4.

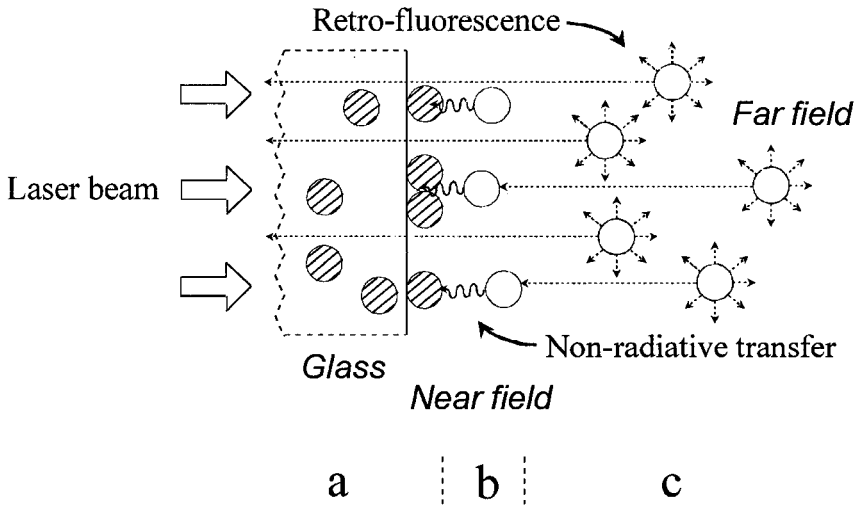


Figure 5.4: Retrofluorescence cell irradiated by a laser beam: geometrical and physical model of the interface between the glass and the vapour. (a) Glass surface with adsorbed Cs atoms (and a low implantation of atoms into the surface underneath); (b) Region of the cell where Cs atoms strongly interact with the glass surface (near-field region); (c) Region where Cs atoms interact weakly (or not at all) with the glass surface thin metallic film (far-field region).

The interface is composed of the internal surface of the glass cell window

covered by adsorbates and a slow penetration of Cs atoms into the glass surface underneath, thus forming a thin boundary dissipative layer (a). Between this metallic layer structure and the Cs vapour reservoir, we consider a so-called near-field region (b) or vapour boundary layer. In this wavelength thickness layer, the excited-atomic-states evanescent waves are highly coupled with the metallic surface [Chance *et al.* (1975)] leading to a non-radiative loss of the internal energy of the excited atoms. This near-field region contains a large number of atoms in the ground state (7.72×10^{13} at.cm^{-3} at 130°C), uniformly distributed in the volume. The surface and the atoms located in the near-field region constitute a frequency dissipative environment with maximum dissipation situated at the center of the resonance lines. This arrangement is described as a frequency-dissipative optical filter, which partially stops the frequencies contained in a bandwidth centered on the resonance lines. We suppose that each photon (of the laser or of a spontaneous emission of an excited atom) absorbed by an atom located in this region is transformed into thermal energy. Adjacent to the near-field structure is a region of infinite extension containing free atoms that we designate by far-field region (c). In this region, the excited atoms do not (or very weakly) interact with the thin metallic surface. It is particularly in this region that the physical processes that produce the generation of retrofluorescence lines and collisional excitation transfers are important. The far-field region thus

becomes a source of light, observable through the window of the cell, propagating in the opposite direction with respect to the laser beam. The cesium vapour reservoir also assumes the role of a thermostat, particularly for the population of hyperfine levels of the ground state.

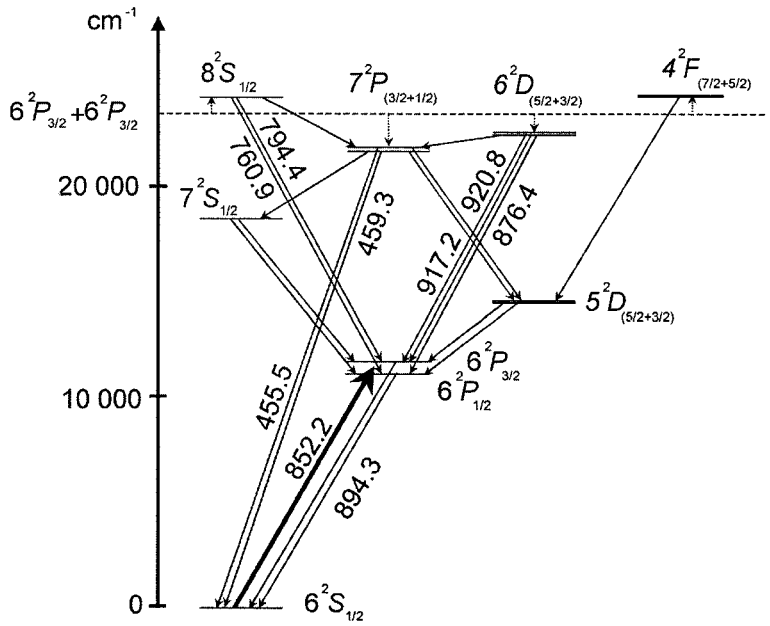


Figure 5.5: Diagram of energy levels of cesium. The horizontal dashed line is located at twice the value of the excited $6^2P_{3/2}$ level energy. The populations of 8^2S, 7^2P, 6^2D and 4^2F levels are produced by energy-pooling collisions ($6^2P_{3/2}$ + $6^2P_{3/2}$). The upward bold arrow represents the laser excitation of the $6^2P_{3/2}$ state. The downward straight arrows represent radiative transitions and the dotted ones are collisional processes. The wavelengths of the transitions are given in nanometers.

When the laser is tuned to the 852.2-nm absorption line, we must consider three entrance channels for the energy-pooling collision process: $6^2P_{3/2}$+ $6^2P_{3/2}$, $6^2P_{3/2}$ + $6^2P_{1/2}$ and $6^2P_{1/2}$ + $6^2P_{1/2}$, because the two levels coexist in the vapour. Figure 5.5 shows a schematic diagram of the most important energy levels of Cs

involved in the 2 Cs($6^2P_{3/2}$) energy-pooling collisions. The horizontal dashed line represents a virtual level located at twice the energy of the $6^2P_{3/2}$ level; the upward dotted arrows ($8^2S_{1/2}$, $4^2F_{5/2,7/2}$) represent endothermic reactions while the downward dotted arrows correspond to exothermic collisions ($7^2P_{1/2,3/2}$, $6^2D_{3/2,5/2}$); the downward straight arrows indicate radiative transitions from the excited levels. Wavelengths are indicated in nanometers. The work of Jabbour *et al.* (1996) indicates that, in Cs vapour resonantly excited at $6^2P_{3/2}$, 6^2D is the excited state predominantly produced during energy-pooling process (the cross section is at least 10 times larger than the other processes). The reaction 6^2P + $6^2P \rightarrow 6^2D + 6^2S$ in a Cs vapour has been extensively investigated both theoretically and experimentally [Klyucharev and Lazarenko (1972), Borodin and Komarov (1974)], Jabbour *et al.* (1996), Vadla *et al.* (1996); Vadla (1998)]. The investigation of the $6^2P_{3/2}$ and $7^2P_{1/2,3/2}$ levels by retrofluorescence spectroscopy was considered in previous papers by Le Bris *et al.* (2001), Gagné *et al*(2002).

In order to obtain a quantitative representation of the population of the $6^2P_{1/2}$ level, a number of cascade processes must be considered. Besides reaction (5.1) possibly observable in the vapour, the $6^2D + 6^2S \rightarrow 6^2P + 6^2P$ inverse reaction of the energy-pooling collision has been reported by Yabuzaki *et al.* (1978), using an approach different from ours. This reaction populates the two fine-structure levels $6^2P_{1/2}$ and $6^2P_{3/2}$ in an optically thick vapour. We consider the following

reaction:

$$\begin{aligned} \mathrm{Cs}\left(6^2P_{3/2}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2P_{3/2}\right) &\rightarrow \mathrm{Cs}\left(6^2D\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2S_{1/2}\right) \\ &\rightarrow \mathrm{Cs}\left(6^2P_{3/2,1/2}\right) + \mathrm{Cs}\left(6^2P_{1/2}\right), \end{aligned} \tag{5.2}$$

as one possible reaction in the populating of the $6^2P_{1/2}$ level.

In focusing our attention on reactions (5.1) and (5.2), we can neglect a number of energy levels and transitions in figure 5.5. Figure 5.6 schematically rep-

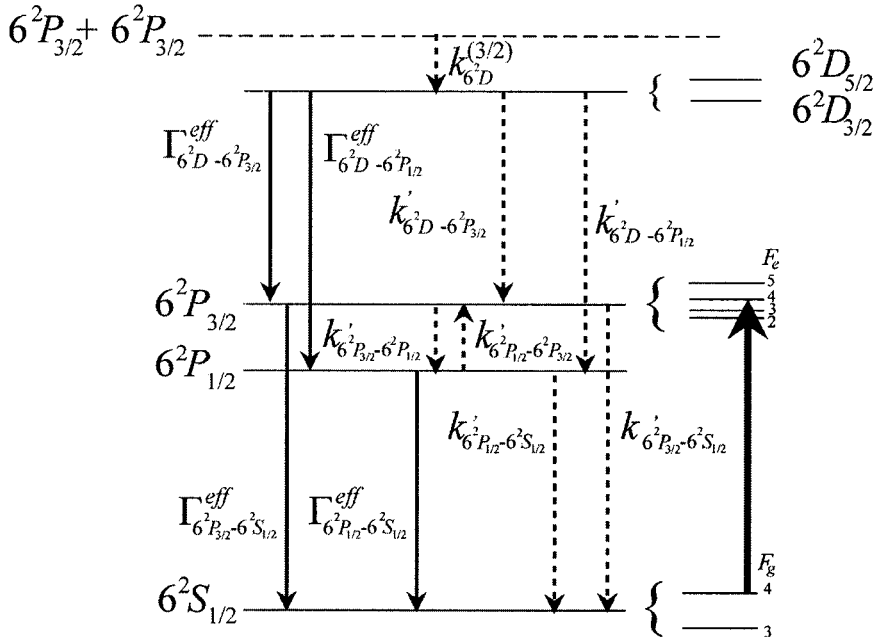


Figure 5.6: Schematic representation of the energy levels and the mechanisms involved in the populating of the $6^2P_{1/2}$ level. F_g and F_e are the hyperfine structure quantum numbers of the ground and excited state, respectively. Collisional processes are represented in dashed arrows and radiative processes in downward solid arrows. The $6^2P_{3/2}$ level is selectively populated by laser (bold upward arrow coupling $6^2S_{1/2}$ (F_g) to $6^2P_{3/2}$ (F_e)). The 6^2D levels are produced by $6^2P_{3/2}$ + $6^2P_{3/2}$ energy-pooling collision. The mechanisms in competition in the populating of $6^2P_{1/2}$ level are: (i) collision $6^2P_{3/2}$ + $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$ + $6^2S_{1/2}$ and (ii) the populating channel starting from 6^2D levels.

resents the energy levels and processes that we retain for interpreting the population of the $6^2P_{1/2}$ level. The atomic terms are composed of two hyperfine $\mathrm{Cs}(6^2S_{1/2},\ F_g = 3 \text{ or } 4)$ ground levels energetically separated by a gap of 9.192 GHz and four hyperfine $\mathrm{Cs}(6^2P_{3/2},\ F_e = 2,\ 3,\ 4 \text{ and } 5)$ excited levels covering an interval of 604 MHz. We can consider, in our case, that the two levels, F_g = 3 and 4, are energetically sufficiently separated to ensure that the laser is coupled with only one particular hyperfine level F_g of the ground state. In considering both collisions and kinetic energy distribution in the saturated vapour, it is reasonable in first approximation to suppose that a complete redistribution of the population of the excited state occurs in our case. The intensity of the laser beam is sufficiently weak to ensure that the number of excited atoms remains much less than the number of atoms in the ground level. In this case, the population density of atoms in the ground state is considered practically constant and uniform in all the volume of the cell. The radiative transitions in the far-field region are represented by downward straight arrows in figure 5.6; $\Gamma^{eff}_{6^2D\rightarrow 6^2P_J}$ is the effective radiative rate for the $6^2D \rightarrow 6^2P_J$ transition, and $\Gamma^{eff}_{6^2P_J\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ is the effective radiative rate for the $6^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}$ transition. The broken arrows represent collisional processes in the far-field region; $k^{(3/2)}_{6^2D}$ is the energy-pooling coefficient for the 6^2D levels, $k'_{6^2D\rightarrow 6^2P_J}$ is the collisional rate between the 6^2D state and the ground state for the production of 6^2P atoms. $k'_{6^2P_J\rightarrow 6^2P_{J'}}$ designates

the fine structure changing rate, and $k'_{6^2P_J \rightarrow 6^2S_{1/2}}$ is the collisional quenching decay rate for the 6^2P_J levels. The $\mathrm{Cs}(6^2P_{3/2})$ atomic level is selectively excited by diode laser. The 6^2D levels are essentially populated by $2\mathrm{Cs}(6^2P_{3/2})$ energy-pooling collisions. The relaxation of the 6^2D levels populates the $6^2P_{1/2}$ level (either by the radiative channel or by collision with atoms in the ground state). Our schematization of the atomic levels is reasonable, when we limit ourselves to the consideration of the populating mechanisms of the $6^2P_{1/2}$ level.

On the basis of the physical description given in this subsection, we will discuss, in subsection 5.4.2, the possible dominant mechanisms of $6^2P_{1/2}$ populating, by exploiting the experimental measurement results of LRS.

5.4.2 Populating mechanisms of the Cs $(6^2P_{1/2})$ level

We discuss here two possible mechanisms of $6^2P_{1/2}$ populating in the cell. For each one of the possible mechanisms considered, we give the theoretical formulation of the retrofluorescence integrated signal associated to 894.3-nm $(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2})$, which is compared with experiment. We employed the same mathematical formalism that has been successfully used for the 852.2- and 455.5-nm lines, obtained under the same experimental conditions, to investigate the case of the 894.3-nm line. Details of the modelling of the 852.2-nm and 455.5-nm retrofluorescence line are given respectively in Le Bris *et al.* (2001) and Gagné *et al.* (2002). Two important characteristic aspects of retrofluorescence

spectra must be taken into account when dealing with retrofluorescence signals for atomic process investigation: the retrofluorescence intensity dependence on laser power and the sensitized laser retrofluorescence line shapes. A model of the atomic excitation transfer mechanism in vapour is acceptable if the theoretical fluorescence signal (derived from the transfer mechanism) is compatible with both characteristic aspects of the experimental spectra. We take these two aspects into account when discussing here the different possible mechanisms of $6^2P_{1/2}$ populating.

5.4.2.1 *Mechanism (5.1) : collisions* $Cs\left(6^2P_{3/2}\right) + Cs\left(6^2S_{1/2}\right) \rightarrow Cs\left(6^2P_{1/2}\right) + Cs\left(6^2S_{1/2}\right)$

Reaction (5.1) is usually admitted to explain the population of $6^2P_{1/2}$ level in a thin cesium vapour selectively optically pumped in $6^2P_{3/2}$. If we consider (5.1) as dominant in our case, then, neglecting the depopulation of $6^2P_{1/2}$ level due to the migration of excited atoms and assuming a full thermalization of the excited level, the population density of $6^2P_{1/2}$ should be given by the following rate equation:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g)}{\mathrm{d}t} = & k'_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2P_{1/2}} n_{6^2S_{1/2}} n_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g) \\ & - k'_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2P_{3/2}} n_{6^2S_{1/2}} n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g) \\ & - k'_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}} n_{6^2S_{1/2}} n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g) \\ & - \Gamma^{eff}_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}} n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g)\,,\end{aligned} \tag{5.3}$$

where $n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g)$, $n_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g)$ and $n_{6^2S_{1/2}}$ are, respectively, the population densities of the $6^2P_{1/2}$, $6^2P_{3/2}$ and $6^2S_{1/2}$ levels at a distance x from the internal surface of the cell window, for an excitation laser frequency ν_L, when the atoms are pumped from the particular ground hyperfine level F_g. In the stationary regime, we have:

$$\begin{aligned}n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g) = & \frac{k'_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2P_{1/2}}}{k'_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2P_{3/2}} + k'_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}} + \dfrac{\Gamma^{eff}_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}}{n_{6^2S_{1/2}}}} \\ & \times n_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g)\,.\end{aligned} \tag{5.4}$$

Details of the expression of the population density of $6^2P_{3/2}$ level are given in Gagné *et al.* (2002). Note that from this interpretation, $n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g)$ and $n_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g)$ are linearly related. According to this viewpoint and neglecting radiation- trapping effects in the vapour, the simplified forms of the normalized retrofluorescence signals for the 852.2-, 894.3- and 455.5-nm lines are given, for

qualitative illustration and comparison, by (see Appendix B):

$$\phi_{852.2}\left(\nu_L, F_g\right) \propto F_{\nu_L} \frac{1}{K_0 + \bar{k}_T^l\left(\nu_L\right)} \bar{k}_T^l\left(\nu_L\right) \exp\left[-\bar{\tau}_T^f\left(\nu_L\right)\right], \tag{5.5}$$

$$\phi_{894.3}\left(\nu_L, F_g\right) \propto F_{\nu_L} \frac{1}{K_0' + \bar{k}_T^l\left(\nu_L\right)} \bar{k}_T^l\left(\nu_L\right) \exp\left[-\bar{\tau}_T^f\left(\nu_L\right)\right], \tag{5.6}$$

$$\phi_{455.5}\left(\nu_L, F_g\right) \propto F_{\nu_L}^2 \bar{k}_T^l\left(\nu_L\right) \exp\left[-2\bar{\tau}_T^f\left(\nu_L\right)\right], \tag{5.7}$$

where F_{ν_L} is the intensity of the laser beam at the cell entrance window, $\bar{k}_T^l\left(\nu_L\right)$ and $\bar{\tau}_T^f\left(\nu_L\right)$ are, respectively, the total effective spectral absorption coefficient of the saturated vapour located in the far-field region, and the total effective optical thickness of the stop-band filter summed over all the sublevels transitions $|F_g = 4\rangle \rightarrow |F_e = 5, 4, 3\rangle$, and K_0 and K_0' are constants. The coefficients $\bar{k}_T^l\left(\nu_L\right)$ and $\bar{\tau}_T^f\left(\nu_L\right)$ are related to the atomic parameters by Le Bris *et al.* (2001):

$$\bar{k}_T^l\left(\nu_L\right) = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{2J_e + 1}{2J_g + 1} A_{J_e \rightarrow J_g} \bar{n}_{F_g} \sum_{F_e} g_{F_e F_g} \alpha_{F_g \rightarrow F_e}^l\left(\nu_L\right), \tag{5.8}$$

$$\bar{\tau}_T^f\left(\nu_L\right) = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{2J_e + 1}{2J_g + 1} \bar{A}_{J_e \rightarrow J_g}^f \bar{n}_{F_g} \bar{x}_f \sum_{F_e} g_{F_e F_g} \alpha_{F_g \rightarrow F_e}^f\left(\nu_L\right), \tag{5.9}$$

$$g_{F_eF_g} = \frac{(2F_e+1)(2F_g+1)}{(2I+1)} \{...6j...\}^2, \tag{5.10}$$

where $\bar{n}_{F_g}$ is the mean number density of the ground hyperfine level $|F_g\rangle$, a well-known function of temperature T, $\alpha^l_{F_g \to F_e}(\nu_L)$ and $\alpha^f_{F_g \to F_e}(\nu_L)$ are, respectively, the normalized absorption profile in the far-field region, and in the near-field region for each hyperfine line $6^2S_{1/2}(F_g) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F_e)$, $A_{J_e \to J_g}$ is the Einstein coefficient for spontaneous emission between the two degenerate levels $6^2P_{3/2}$ and $6^2S_{1/2}$ whose statistical weights are (2J_e+1) and (2J_g+1), respectively, $\bar{A}^f_{J_e \to J_g}$ is the effective $\left(6^2P_{3/2} \dashrightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ non-radiative transfer rate in the near-field region, I is the atomic nucleus spin, and $\{...6j...\}$ is the well-known $6j$ symbol. The effective non-radiative transfer rate between $\backslash J_e >$ and $\backslash J_g >$ states for atoms located in the near-field region is given by:

$$\bar{A}^f_{J_e \to J_g} = \sum_{F_e} \sum_{F_g} \bar{A}^f_{F_e \to F_g} = A_{J_e \to J_g} \sum_{F_e} \sum_{F_g} \bar{\varepsilon}_{F_g}\, g_{F_eF_g}, \tag{5.11}$$

where $\bar{\varepsilon}_{F_g}$ is the ratio between the non-radiative and radiative transfer rates for the $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}(F_g)$ transition. Considering equations (5.5), (5.6) and (5.7), one expects to have the 894.3-nm line profile similar to the one at 852.2-nm and different from 455.5-nm. This is not the case regarding the experimental retrofluorescent spectral signals (figure 5.2). Even though mechanism (5.1) follows the linear dependence of intensity with respect to the laser power, it does not explain

the spectra profiles at 894.3-nm. However, the experimental measurements exhibit similarities with 455.5-nm.

In the following subsection, we consider the other above-mentioned mechanism, having a contribution to the populating of $6^2P_{1/2}$ level in the vapour irradiated by a laser tuned to the resonance 852.2-nm $\left(6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}\right)$ line.

5.4.2.2 *Mechanism (5.2): collisions* Cs (6^2D) + Cs $(6^2S) \rightarrow$ Cs(6^2P) + Cs(6^2P)

The similarities between the experimental profiles of the 894.3- and 455.5-nm lines reasonably suggest considering a $6^2P_{1/2}$ populating process, with the participation of atoms excited by energy-pooling collisions, as a dominant contribution. Let us consider that $6^2P_{1/2}$ level is populated starting from the 6^2D level and let us also consider reaction (5.2) as a dominant process; then, in the stationary regime, the population density of the $6^2P_{1/2}$ level would be given by (see Appendix A for details):

$$n_{6^2P_{1/2}}\left(x,\nu_L,F_g\right) = \frac{k'_{6^2D\rightarrow 6^2P_{1/2}}\, n_{6^2S_{1/2}}}{\Gamma^{eff}_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}} \times n_{6^2D}\left(x,\nu_L,F_g\right), \tag{5.12}$$

where

$$n_{6^2D}\left(x,\nu_L,F_g\right) = \frac{1}{2}\, k^{(3/2)}_{6^2D}\, \tau^{eff}_{6^2D}\, n^2_{6^2P_{3/2}}\left(x,\nu_L,F_g\right), \tag{5.13}$$

and $\tau^{eff}_{6^2D}$ is the effective lifetime of 6^2D term in the gas. For qualitative illustration and comparison, by neglecting radiation-trapping effects in the vapour, the

simplified form of the 894.3-nm line normalized retrofluorescence signal derived from mechanism (5.2) is given by:

$$\phi_{894.3}(\nu_L, F_g) \propto \frac{\bar{k}_T^l(\nu_L)}{K_0'' + 2\bar{k}_T^l(\nu_L)} \times F_{\nu_L}^2 \, \bar{k}_T^l(\nu_L) \exp\left[-2\bar{\tau}_T^f(\nu_L)\right], \tag{5.14}$$

where K_0'' is a constant (for details see Appendix B).

One may note that the retrofluorescence signal, in the three cases, is principally determined by the coefficients $\bar{k}_T^l(\nu_L)$ and $\bar{\tau}_T^f(\nu_L)$ associated with the $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ transition. The factor 2 appearing in the transfer filter for the 455.5- and 894.3-nm lines is due to the fact that $n_{7^2P_{3/2}}$and $n_{6^2P_{1/2}} \propto n^2_{6^2P_{3/2}}$(if mechanism (5.2) is considered dominant). Equation (5.14) shows that the signal at the 894.3-nm line is dominated by the term $\bar{k}_T^l(\nu_L) \exp\left[-2\bar{\tau}_T^f(\nu_L)\right]$, which is the same as $\phi_{455.5}(\nu_L, F_g)$. The multiplicative factor $\bar{k}_T^l(\nu_L)/\left[K_0'' + 2\bar{k}_T^l(\nu_L)\right]$ in (5.14) is a slowly varying term in the vicinity of zero detuning and is less than 1/2. Considering the expressions (5.5), (5.7) and (5.14), it is clear that we expect to have a retrofluorescence signal profile at 894.3-nm closer to the profile at 455.5-nm rather than to the profile at 852.2-nm. The theoretical difference between the signals at 894.3-nm and 455.5-nm is due to the factor $\bar{k}_T^l(\nu_L)/\left[K_0'' + 2\bar{k}_T^l(\nu_L)\right]$; i.e, we have:

$$\phi_{894.3}(\nu_L, F_g) \propto \phi_{455.5}(\nu_L, F_g) \times \frac{\bar{k}_T^l(\nu_L)}{\left[K_0'' + 2\bar{k}_T^l(\nu_L)\right]}. \tag{5.15}$$

This factor may contribute to a slightly more pronounced dipping of the 894.3-nm profile compared to the 455.5-nm profile.

Let us consider the theoretical ratio $\eta_{tr} = \phi_{894.3}/\phi_{852.2}$ between the 894.3- and 852.2-nm integrated retrofluorescence signals for the two mechanisms referred to here. From equations (5.5) and (5.6) derived from mechanism (5.1), the integrated retrofluorescence ratio is:

$$\eta_{tr} = \frac{\phi_{894.3}}{\phi_{852.2}} \propto \frac{K_0 + \bar{k}_T^l(\nu_L)}{K_0' + \bar{k}_T^l(\nu_L)}. \tag{5.16}$$

This theoretical result is not in agreement with the observed value shown in figure 5.3. Now, considering mechanism (5.2), we have, from equations (5.5) and (5.14):

$$\eta_{tr} \propto F_{\nu_L} \bar{k}_T^l(\nu_L) \exp\left[-\bar{\tau}_T^f(\nu_L)\right] \frac{K_0 + \bar{k}_T^l(\nu_L)}{K_0'' + 2\bar{k}_T^l(\nu_L)}. \tag{5.17}$$

Contrary to (5.16), at a constant value of F_{ν_L}, relation (5.17) is compatible with the experimental result for the sensitized integrated retrofluorescence signal ratio.

A theoretical fit (c) of the experimental spectra (a), based on mechanism (5.2) for temperature T = 106.3°C, is presented in figure 5.7. The calculation of the 894.3-nm retrofluorescence profile derived from mechanism (5.1) is also reported in figure 5.7 (b), for comparison with the experimental result. The computation has been carried out using the complete equation of the retrofluorescence signal

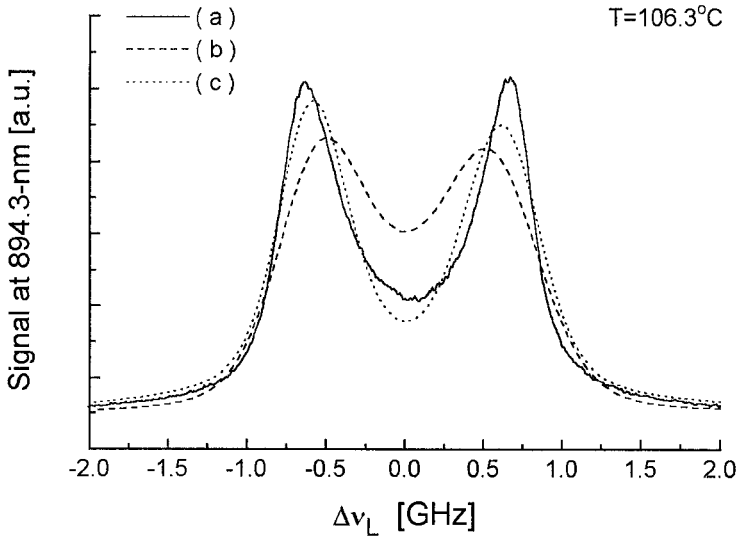


Figure 5.7: Comparison between the measured (a) and the calculated 894.3-nm ($6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) retrofluorescence signals for temperature T= 106.3°C with (b), the theoretical curve based on mechanism (5.1) and (c), the theoretical curve based on mechanism (5.2).

given in Appendix B (equation 5.27). The absorption shape of each component of the hyperfine structure $\alpha^{l,f}_{F_g \rightarrow F'_e}(\nu)$ (l for far-field and f for near-field) is taken into account, F'_e being the quantum number of the hyperfine structure of the $6^2P_{1/2}$ level. The shapes of the absorption lines $\alpha^{l,f}_{F_g \rightarrow F'_e}(\nu)$ are of the Voigt type. The values of the atomic parameters (atomic line shapes $\alpha^{l,f}_{F_g \rightarrow F'_e}(\nu)$ FWHM and the effective ratio between the non-radiative and the radiative transfer rates $\bar{\varepsilon}'_{F_g}$) of the $\left(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ transition used in the calculation of the effective spectral absorption coefficient $\bar{k}^l_{F_g \rightarrow F'_e}(\nu)$ and the effective optical thickness $\bar{\tau}^f_{F_g \rightarrow F'_e}(\nu)$ were taken to be equal to those found for the $\left(6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}\right)$ transition in Le Bris *et al.* (2001) and Gagné *et al.* (2002). This numerical approximation has

no significant effect on the profile of the calculated spectra because, as we are only concerned here with the laser frequency (ν_L) dependence of the retrofluorescence intensity, the theoretical normalized signal shape is mainly dominated by the optical coefficients $\bar{k}_T^l(\nu_L)$ and $\bar{\tau}_T^f(\nu_L)$ related to the laser frequency tuned to the $(6^2S_{1/2}$ - $6^2P_{3/2})$ resonance. This approximation is also justified by the second mean value theorem applied to equation (5.27) in Appendix B. According to the theorem, an error in the exact values of $\alpha^{l,f}_{F_g \to F'_e}(\nu)$ and $\bar{\varepsilon}'_{F_g}$ will result in a modification of only the value of the constant K''_0 in equation (5.14), and the profile of the signal will be preserved. Choosing the same values as the $(6^2P_{3/2} \to 6^2S_{1/2})$ transition is a reasonable numerical approximation.

The other parameters for the computation are $\lambda' = 894.3$ nm, $J'_e = 1/2$, $J_g = 1/2$, $\bar{n}_{F_g}(T = 106.3°C) = 2.1 \times 10^{13}\text{cm}^{-3}$, and $A_{J'_e \to J_g} = 2.8 \times 10^7 s^{-1}$ (J'_e and J_g being the total angular momentum quantum number of $6^2P_{1/2}$ and $6^2S_{1/2}$ levels, respectively). There is fair agreement between the calculated profile (c) and the experimental signal (a). Mechanism (5.2) is compatible with the similarities between the experimental retrofluorescence profiles at 894.3-nm and 455.5-nm but does not predict the correct dependence of fluorescence intensity on the laser power. According to the model, the 894.3-nm retrofluorescence intensity may vary proportionally to the square of the laser intensity, at small power. An experimental check (not presented here) reveals a linear dependence of 894.3-nm line fluorescence intensity with respect to the incident laser power.

5.5 CONCLUSIONS

We have performed sensitized laser retrofluorescence spectroscopic experiments in order to investigate the signal associated with the 894.3-nm $\left(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ line in an optically thick cesium vapour excited by a weakly powered (between 20 and 570 μW for a beam area $\approx$ 0.014 cm^2), 10MHz bandwidth diode laser tuned to the 852.2-nm $\left(6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}\right)$ resonance line. The cesium $\left[6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}\,(F_e = 3,\ 4,\ 5)\right]$ hyperfine structures were selectively excited and the retrofluorescence signals associated with the $6^2P_{3/2}$ (852.2-nm), $6^2P_{1/2}$ (894.3-nm) and $7^2P_{3/2}$ (455.5-nm) levels have been measured. The experimental results reveal similarities between the 894.3- and 455.5-nm lines profiles and major differences between the 894.3- and 852.2-nm lines. Two populating mechanisms of the $6^2P_{1/2}$ level have been theoretically analyzed on the basis of the retrofluorescence model developed in Le Bris *et al.* (2001) and Gagné *et al.* (2002). Each one of the processes is compatible with only one characteristic aspect, as a function of the laser power or line shape of the experimentally obtained integrated retrofluorescence signals . We have pointed out that mechanism (5.1) gives the linear dependence of the retrofluorescence as a function of laser power but does not explain the spectrum profile, while mechanism (5.2) reproduces the 894.3-nm spectra profile but does not indicate the dependence of the retrofluorescence on laser power. There is an inconsistency between experimental and theoretical results that suggests that other mechanisms must be

taken into consideration to elucidate the line shapes of sensitized retrofluorescence near a dissipative surface. From the experimental observations, the collision number corresponding to process (5.1) cannot be estimated directly by the experimentally determined intensity ratios of both lines $\phi_{894.3}$ and $\phi_{852.2}$, because the ratio is a function of the laser frequency. It would be interesting to complement this analysis with similar experiments in which the $6^2P_{1/2}$ level is optically pumped with a laser tuned to the 894.3-nm $\left(6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}\right)$ resonance line. Such measurements may provide quantitative information on the non-radiative de-excitation coefficient $\bar{A}^f_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ of the $6^2P_{1/2}$ level near the dissipative surface of the glass cell. It would also be interesting to depopulate the 6^2D level, by using a second laser, and evaluate its effect on the retrofluorescence signal at 894.3-nm. It would also be useful to perform such experiments on other alkali metal vapours such as Rubidium vapour.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We are grateful to Oleg Volkov for helpful comments.

REFERENCES OF CHAPTER 5

[Borodin and Komarov (1974)]

V.M. Borodin and I.V. Komarov, "Doubling of excitation in the case of thermal collision of resonantly excited cesium atoms," Opt. Spectrosc. **36** 145-149 (1974).

[Chance *et al.* (1975)]

R. R. Chance, A. Prock, and R. Silberg, "Comments on the classical theory of energy transfer," J. Chem. Phys. **62,** 2245-2253 (1975).

[de Tomasi *et al.* (1997)]

F. de Tomasi, S. Milosevic, P. Verkerk, A. Fioretti, M. Allegrini, Z.J. Jabbour, and J. Huennekens, "Experimental study of caesium $6P_J$ $+6P_J \rightarrow 7P_{J'}+ 6S$ energy pooling collisions and modelling of the excited atom density in the presence of optical pumping and radiation trapping", J. Phys. B: At. Mol. Phys. **30,** pp 4991-5008 (1997).

[Gagné *et al.* (2002)]

J.-M. Gagné, K. Le Bris,and M.-C. Gagné, "Laser energy pooling processes in an optically thick Cs-vapor near a dissipative surface", . Opt. Soc. Am. B **19** 2852-2862 (2002).

[Jabbour *et al.* (1996)]

Z.J. Jabbour, R.K. Namiatka, J. Huennekens, M. Allegrini, S. Milosevic, and F. de Tomasi, "Energy pooling collisions in cesium: $6P_J$ $+6P_J \rightarrow 6S+ (nl = 7P, 6D, 8S, 4F)$," Phys. Rev. **A54**, pp 1372-1384 (1996).

[Klyucharev and Lazarenko (1972)]

A.N. Klyucharev and A.V. Lazarenko, "Study of the fluorescence spectrum of cesium vapor excited by the light of 852.1-894.3-nm resonance lines," Opt. Spectrosc. **32** 576-577 (1972).

[Krause (1975)]

L. Krause , "The excited state in chemical physics," edited by J. W. Mc Gowan, Wiley, New York, pp 267-316 (1975).

[Le Bris *et al.* (2001)]

K. Le Bris, J.-M. Gagné, F. Babin, and M.-C. Gagné, "Characterization of the retrofluorescence inhibition at the interface between glass and optically thick Cs vapor", J. Opt. Soc. Am. B **18**, pp 1701-1710 (2001).

[Vadla (1998)]

C. Vadla, "Energy pooling in caesium vapour: Cs*($6P_J$)+Cs*($6P_{J'}$) to Cs($6S$)+Cs**($6D$)," Eur. Phys. J. D **1** 259-64 (1998).

[Vadla *et al.* (1996)]

C. Vadla, K. Niemax,and J. Brust, "Energy pooling in cesium vapor," Z. Phys. D **37** 241-247 (1996).

[Yabuzaki *et al.* (1978)]

T. Yabuzaki, A.C. Tam, M. Hou, W. Happer, and S.M. Curry,"Preferential excitation transfer in Cs*(6D32/)-Cs(6S12/) collisions ," Opt. Commun. **24** 305 (1978).

APPENDIX A: POPULATION DENSITY OF THE 6^2D AND $6^2P_{1/2}$ ATOMIC LEVELS ASSOCIATED WITH MECHANISM (5.2)

In order to quantitatively treat the population densities of the 6^2D and $6^2P_{1/2}$ atomic levels, we make a number of approximations. We do not consider the fine-structure of the 6^2D $\left(= 6^2D_{3/2+5/2}\right)$ atomic term. In our case, there is no (or very weak) radiative contribution to the population of 6^2D levels from higher lying levels. We also ignore the $6^2P_{3/2}$+ $6^2P_{1/2}$ and $6^2P_{1/2}$ + $6^2P_{1/2}$ collisional mixing when the monochromatic laser is tuned to the absorbing 852.2-nm $\left(6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}\right)$ line. We neglect the contributions of reaction (5.1) to the population of the $6^2P_{1/2}$ level in comparison to the contributions from the 6^2D level. The $\left(6^2D \rightarrow 6^2P_{1/2}\right)$ radiative contributions to the population of $6^2P_{1/2}$ is considered negligible compared to the collisional contribution $(6^2D + 6^2S \rightarrow 6^2P + 6^2P)$.

With these approximations, the rate equations for the 6^2D and $6^2P_{1/2}$ levels resulting from reaction (5.2) are:

$$\frac{\mathrm{d}n_{6^2D}\left(x,\nu_L,F_g\right)}{\mathrm{d}t} = k_{6^2D}^{(3/2)}\,\frac{n_{6^2P_{3/2}}^2\left(x,\nu_L,F_g\right)}{2} - \frac{n_{6^2D}\left(x,\nu_L,F_g\right)}{\tau_{6^2D}^{eff}}, \tag{5.18}$$

and

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g)}{\mathrm{d}t} =& k'_{6^2D\rightarrow 6^2P_{1/2}}\, n_{6^2S_{1/2}}\, n_{6^2D}\left(x,\nu_L,F_g\right) \\ &- \Gamma^{eff}_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}\, n_{6^2P_{1/2}}\left(x,\nu_L,F_g\right),\end{aligned} \tag{5.19}$$

where:

$$\frac{1}{\tau_{6^2D}^{eff}} = \left[\sum_J k'_{6^2D\rightarrow 6^2P_J} n_{6^2S_{1/2}} + \sum_J \Gamma^{eff}_{6^2D\rightarrow 6^2P_J} + \sum_{J''} \Gamma^{eff}_{6^2D\rightarrow 7^2P_{J''}}\right], \tag{5.20}$$

and $\tau_{6^2D}^{eff}$ is the effective lifetime of the 6^2D level in the gas. $n_{6^2D}\left(x,\nu_L,F_g\right)$ and $n_{6^2P_{1/2}}\left(x,\nu_L,F_g\right)$ are, respectively, the population density of the 6^2D and $6^2P_{1/2}$ levels at position x when the laser of frequency ν_L selectively pumps the $6^2P_{3/2}$ state from the particular ground hyperfine level F_g. $\Gamma^{eff}_{6^2D\rightarrow 7^2P_{J''}}$ is the effective radiative rate for the $(6^2D \rightarrow 7^2P_{J''})$ transition; this coefficient appears in $\tau_{6^2D}^{eff}$ as the radiative relaxation of the 6^2D level which also populates the 7^2P levels.

In the steady state regime, equations (5.18) and (5.19) have the solutions:

$$n_{6^2D}\left(x,\nu_L,F_g\right) = \frac{1}{2}\, k_{6^2D}^{(3/2)}\, \tau_{6^2D}^{eff}\, n_{6^2P_{3/2}}^2\left(x,\nu_L,F_g\right), \tag{5.21}$$

and

$$n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g) = \frac{k'_{6^2D\rightarrow 6^2P_{1/2}}\, n_{6^2S_{1/2}}}{\Gamma^{eff}_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}} \times n_{6^2D}(x,\nu_L,F_g)\,. \tag{5.22}$$

Using the equation from Gagné *et al.* (2002):

$$n_{6^2P_{3/2}}(x,\nu_L,F_g) = \frac{F_{\nu_L}}{h\nu_L\Gamma^{eff}_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}}\,\bar{k}^l_T(\nu_L)\exp\left[-\bar{\tau}^f_T(\nu_L)\right]\exp\left[-\bar{k}^l_T(\nu_L)x\right], \tag{5.23}$$

where F_{ν_L} is the laser beam intensity at the cell entrance window, we have the following expression of $6^2P_{1/2}$ population density:

$$\begin{aligned} n_{6^2P_{1/2}}(x,\nu_L,F_g) =& \frac{1}{2}\,\frac{F^2_{\nu_L}}{\left(h\nu_L\Gamma^{eff}_{6^2P_{3/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}\right)^2}\, k^{(3/2)}_{6^2D}\, k'_{6^2D\rightarrow 6^2P_{1/2}}\, n_{6^2S_{1/2}}\, \tau^{eff}_{6^2D} \\ &\times\left[\bar{k}^l_T(\nu_L)\right]^2\exp\left[-2\bar{\tau}^f_T(\nu_L)\right]\exp\left[-2\bar{k}^l_T(\nu_L)x\right]. \end{aligned} \tag{5.24}$$

APPENDIX B: MODELLING OF THE 894.3-NM $\left(6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ RETROFLUORESCENCE SIGNAL

The objective of this appendix is to present a simple model of the retrofluorescence signal produced by atoms excited in the $6^2P_{1/2}$ state due to mechanism ((5.2)). The procedure can be straightforwardly applied to the case of $6^2P_{1/2}$ populated by mechanism ((5.1)). Our modeling of the retrofluorescence signal takes into account the non-radiative phenomenon of photonic energy transformation

near a dissipative surface. We also consider the hyperfine structures of the absorbing Cs $\left(6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}\right)$ transition and the Cs $\left(6^2P_{1/2} \leftrightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ transitions. We use the physical and geometrical descriptions of the characteristic region of the cell schematically represented in figure 5.8. The corresponding geometric pa-

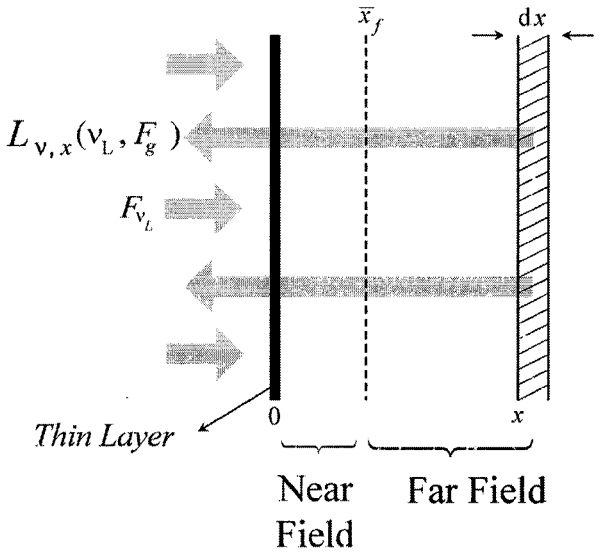


Figure 5.8: Backward radiance of a slice of vapour in a cell irradiated by a laser beam. Part of the incident laser energy is dissipated by the optical filter (at entrance). The fluorescent light emitted by the vapour of thickness dx located at distance x from the cell window passes through a filter of the same type when escaping the cell.

rameters are indicated. $\bar{x}_f$ is the mean geometrical depth of the near-field region ($\approx \lambda$). $L^{nl_J}(\nu_L, F_g)$ designates the integrated retrofluorescence radiance associated with the excited level (nl_J) evaluated at the origin x = 0 (at the entrance window) for a laser frequency ν_L, when the atoms are selectively pumped from the particular ground hyperfine level F_g. For simplification of the formulation, we neglect the reflection, absorption and diffusion of the laser beam energy into

the glass window and on the thin boundary layer on the glass.

The spectral radiance $L_{\nu,x}^{6^2P_{1/2}}(\nu_L, F_g)$ at $x = 0$, corresponding to the 894.3-nm $\left(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ transition, emitted by an elementary slab of vapour of thickness $\mathrm{d}x$ located at x (where only self-absorption processes are considered), is given by:

$$L_{\nu,x}^{6^2P_{1/2}}(\nu_L, F_g) \propto \Gamma^{eff}_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}\, n_{6^2P_{1/2}}(x, \nu_L, F_g) \times \sum_{F_g}\sum_{F'_e} g_{F'_eF_g}\alpha^l_{F'_e\rightarrow F_g}(\nu) \exp\left[-\sum_{F_g}\sum_{F'_e}\bar{\tau}^f_{F_g\rightarrow F'_e}(\nu)\right] \times \exp\left[-\sum_{F_g}\sum_{F'_e}\bar{k}^l_{F_g\rightarrow F'_e}(\nu)\, x\right], \tag{5.25}$$

where $\Gamma^{eff}_{6^2P_{1/2}\rightarrow 6^2S_{1/2}}$ is the effective radiative rate for the $\left(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\right)$ transition, $\bar{\tau}^f_{F_g\rightarrow F'_e}(\nu)$ is the effective optical spectral thickness of the stop-band filter at frequency ν, $\alpha^l_{F'_e\rightarrow F_g}(\nu)$ is the normalized emission profile in the far-field region and $\bar{k}^l_{F_g\rightarrow F'_e}(\nu)$ is the effective spectral absorption coefficient for the $\left[6^2S_{1/2}\,(F_g) \rightarrow 6^2P_{1/2}\,(F'_e)\right]$ transition line with F'_e, the quantum number of the $6^2P_{1/2}$ level hyperfine structure (F'_e = 3 or 4). The coefficients $\bar{k}^l_{F_g\rightarrow F'_e}(\nu)$, $\bar{\tau}^f_{F_g\rightarrow F'_e}(\nu)$ and $g_{F'_eF_g}$ are given by relations identical to (5.8), (5.9) and (5.10) on replacing the atomic parameters by those corresponding to the $6^2S_{1/2}(F_g) \rightarrow 6^2P_{1/2}(F'_e)$ transition. The 894.3-nm line signal $\phi_{894.3}(\nu_L, F_g)$ is proportional to the integrated radiance

$L^{6^2P_{1/2}}(\nu_L, F_g)$ evaluated at $x = 0$:

$$\phi_{894.3}(\nu_L, F_g) \propto L^{6^2P_{1/2}}(\nu_L, F_g) = \int_{\Delta\nu} \int_0^{\infty} L_{\nu,x}^{6^2P_{1/2}}(\nu_L, F_g)\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}\nu. \tag{5.26}$$

Considering equations (5.24) and (5.25), equation (5.26) becomes:

$$\begin{aligned}\phi_{894.3}(\nu_L, F_g) \propto & F_{\nu_L}^2 \left[\bar{k}_T^l(\nu_L)\right]^2 \exp\left[-2\bar{\tau}_T^f(\nu_L)\right] \\ & \times \int \frac{\bar{\alpha}_{894.3}^l(\nu) \exp\left[-\bar{\tau}_{894.3}^f(\nu)\right]}{\bar{k}_{894.3}^l(\nu) + 2\bar{k}_T^l(\nu_L)}\ \mathrm{d}\nu,\end{aligned} \tag{5.27}$$

where

$$\bar{\alpha}_{894.3}^l(\nu) = \sum_{F_g} \sum_{F_e'} g_{F_e'F_g}\ \alpha_{F_e' \to F_j}^l(\nu), \tag{5.28}$$

$$\bar{\tau}_{894.3}^f(\nu) = \sum_{F_g} \sum_{F_e'} \bar{\tau}_{F_g \to F_e'}^f(\nu) \tag{5.29}$$

and

$$\bar{k}_{894.3}^l(\nu) = \sum_{F_g} \sum_{F_e'} \bar{k}_{F_g \to F_e'}^l(\nu). \tag{5.30}$$

By applying the second mean value theorem for integrals to equation (5.27), the theoretical signal $\phi_{894.3}(\nu_L, F_g)$ takes the simpler form :

$$\phi_{894.3}(\nu_L, F_g) \propto \frac{\bar{k}_T^l(\nu_L)}{K_0'' + 2\bar{k}_T^l(\nu_L)} \times F_{\nu_L}^2\ \bar{k}_T^l(\nu_L) \exp\left[-2\bar{\tau}_T^f(\nu_L)\right], \tag{5.31}$$

where K_0'' is a constant parameter associated with the mean value theorem.

Chapitre 6

RÉTRO-FLUORESCENCE SUB-DOPPLER À L'INTERFACE D'UN VERRE ET D'UNE VAPEUR DE CS IRRADIÉE PAR UNE ONDE LASER MONOCHROMATIQUE

Nous nous sommes attachés dans ce chapitre à l'étude des structures sub-Doppler apparaissant dans l'inhibition de la rétro-fluorescence à la résonance autour de 130°C. Un modèle phénoménologique est proposé qui attribue ces structures à la contribution des atomes excités d'énergie interne non-thermalisée au signal de rétro-fluorescence. Ce modèle introduit le mouvement translatif de ces atomes excités qui, allié à la présence d'une surface dissipative, induit une sélection sur les classes d'atomes susceptible d'émettre près de la paroi.

6.1 INTRODUCTION

Il a été démontré dans le chapitre 3 que les atomes de césium excités près d'une surface à caractère métallique perdent leur énergie interne par un transfert non-radiatif vers la surface. Ce transfert intervient quand l'atome se trouve à une distance inférieure à la longueur d'onde de la surface dans la zone dite de champ proche. Une théorie a été établie permettant d'analyser le spectre de rétro-fluorescence intégrée et d'en retirer une approximation du taux de transfert non-radiatif effectif. Dans cette approche, les interactions laser-atomes ont été considérées comme locales c'est à dire que le mouvement translatif des atomes excités a été négligé. Cet aspect statique de la théorie est justifié par une thermalisation très forte des populations excitées par pompage optique dans ce type de milieu [Huennekens *et al.* (1995)].

Néanmoins, comme il a été également été mentionné dans le chapitre 3, des structures sub-Doppler peuvent être observées en rétro-fluorescence sous certaines conditions de température ($\approx$130°C). Ces structures sont aussi observées en réflexion sélective. Si l'affinement sub-Doppler est un phénomène bien connu en réflexion sélective [Ducloy and Fichet (1991)] , il n'en est pas de même pour la rétro-fluorescence. En effet, les processus physiques générant la réflexion sélective et la rétro-fluorescence sont fondamentalement différents, la réflexion sélective faisant intervenir des relations de phase entre l'onde incidente et réfléchie, ce qui n'est évidemment pas le cas en rétro-fluorescence.

Nous allons montrer que les structures sub-Doppler observées en rétro-fluorescence se justifient par la dissymétrie spatiale engendrée par la zone de champ proche et la surface dissipative sur les atomes excités. Cette dissymétrie n'a d'effet que pour les atomes excités par le faisceau laser se trouvant en vol libre, c'est à dire non-thermalisés.

6.2 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Nous commençons cette étude en présentant un exemple de spectres de rétro-fluorescence présentant un affinement sub-Doppler. Le montage expérimental est le même que décrit dans les chapitres 3, 4 et 5.

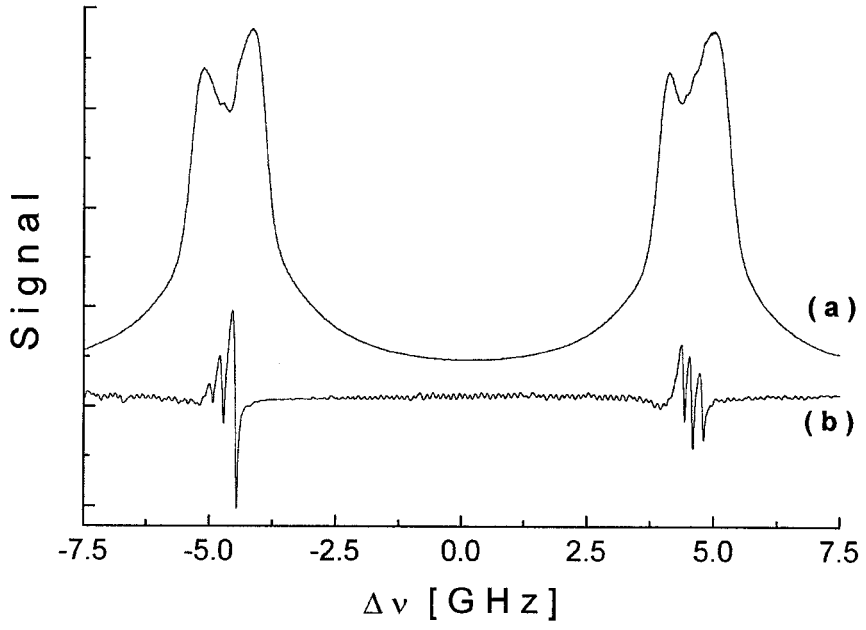


FIG. 6.1 – (a) Rétro-fluorescence intégrée du césium à T = 130^{0}C en fonction de la fréquence du laser de puissance 50μW ; (b) réflexion sélective prise simultanément en FM.

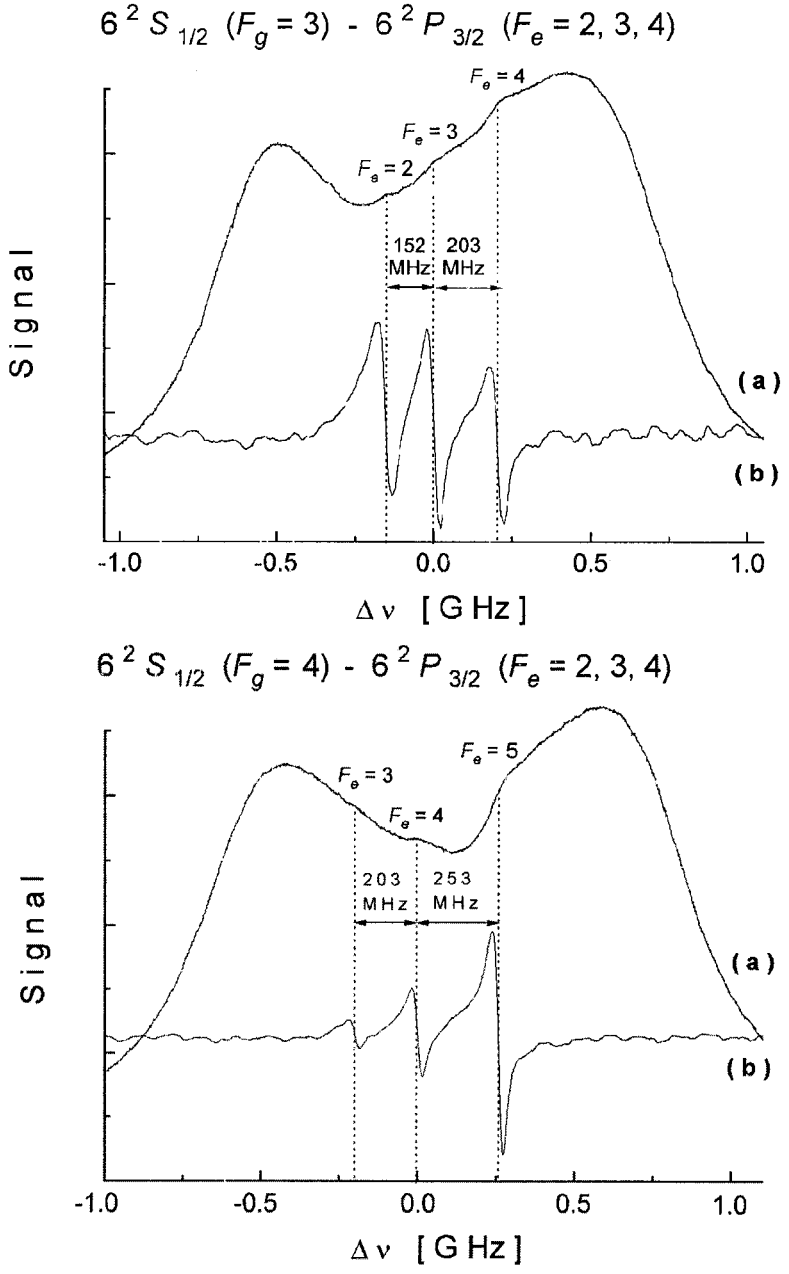


FIG. 6.2 – Étude rapprochée des deux transitions $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ à 135°C en fonction de la fréquence du laser de puissance 5wμW avec (a) : rétro-fluorescence intégrée et (b) : réflexion sélective en modulation de fréquence.

Les spectres de la figure 6.1. ont été relevés à 130°C. A cette température, l'élargissement des niveaux dû à l'effet Doppler est très supérieur à l'élargissement dû aux collisions. Nous notons la présence à faible densité de structures sub-Doppler à la fois dans le spectre de réflexion sélective dérivée et dans le spectre de rétro-fluorescence intégrée. Ces structures apparaissent dans ce dernier comme des "modulations" à l'intérieur de l'inhibition.

La figure 6.2 présente un agrandissement des régions situées autour des résonance des deux structures hyperfines du niveau fondamental. Les spectres présentés en rétro-fluorescence laissent apparaître des structures sub-Doppler sous la forme de pics d'émission à l'intérieur de la raie noire. Une mesure simultanée de la réflexion sélective en modulation de fréquence nous montre que ces structures sub-Doppler correspondent à la signature, en rétro-fluorescence, des structures hyperfines du niveau excité $6^2P_{3/2}$.

La section suivante présente une interprétation phénoménologique de ce phénomène.

6.3 EFFET SPECTRAL SUB-DOPPLER ASSOCIÉ À LA MIGRATION D'ATOMES EXCITÉS

6.3.1 Présence d'atomes excités non-thermalisés dans la vapeur

Huenekens *et al.* (1995) ont montré dans leur article que la principale cause de thermalisation des atomes excités dans la vapeur est due au piégeage (réabsorption et émission multiple d'un photon) et aux échanges collisionnels résonants (transfert d'énergie d'un atome excité vers un atome à l'état fondamental). Le mécanisme de changement de vitesse par collision (changement de direction de l'atome excité par collision élastique avec un autre atome) reste toujours négligeable sous nos conditions expérimentales.

Dans le cas des spectres de rétro-fluorescence, le piégeage reste minoritaire. En effet, comme il l'a déjà été explicité dans le chapitre 3, la spectroscopie de rétro-fluorescence détecte seulement les photons émis dans les premières couches de vapeur et dans la direction opposée au faisceau laser. Le taux d'auto-absorption et par conséquent le taux de piégeage restent limités. Le piégeage étant le composant principal du processus de thermalisation, nous pouvons nous attendre à ce que, près de la surface, aux températures où l'élargissement Doppler est dominant par rapport à l'élargissement lorentzien, une partie du rayonnement émis provienne d'atomes excités directement par le faisceau laser. Ces atomes excités non-thermalisés parcourant une certaine distance en vol libre

avant d'être en mesure d'émettre leur photon et sont confrontés à la dissymétrie engendré par la zone de champ proche.

Dans cette section, nous allons voir quelle est l'influence de cette dissymétrie dans le profil d'émission des atomes non-thermalisés et dans quelle mesure elle peut engendrer, sous certaines conditions de températures, des structures sub-Doppler.

6.3.2 Description qualitative de la sélectivité engendrée par le mouvement translatif des atomes excités non-thermalisés

Un faisceau laser monochromatique centré autour d'une résonance atomique va sélectivement exciter un certain nombre d'atomes de vitesse V_x centré sur $\overline{V_x} = \Delta\nu_L\lambda_0$ où $\Delta\nu_L$ représente l'écart entre la fréquence du faisceau laser et la fréquence de transition à la résonance, λ_0 la longueur d'onde et $\overline{V_x}$ la vitesse moyenne des atomes par rapport à l'axe x de propagation du faisceau laser (la perpendiculaire à la surface). La classe d'atomes susceptible d'être excitée va dépendre uniquement de la largeur naturelle de la transition et de l'élargissement causé par des collisions durant l'absorption. Ces atomes excités vont se déplacer dans la cellule et perdre leur énergie interne soit par échange collisionnel résonant soit par émission spontanée. Dans le cas d'un échange collisionnel résonant, la sélection sur les vitesses disparaît. On simplifie alors le problème en posant l'interaction laser – atomes comme local en moyenne, ce qui a été fait

dans le chapitre 3. Dans le cas où l'atome relaxe par émission spontanée, la sélection sur les vitesses reste présente. L'aspect non-local de la relation laser–atomes doit alors être prise en considération.

La présence de la paroi entraînant une rupture dans la distribution spatiale des atomes excités, on doit distinguer deux types d'atomes, les atomes se propageant dans la direction du faisceau laser, c'est à dire quittant la surface de la cellule après collisions avec la paroi et les atomes se propageant dans la direction opposée au faisceau laser et se dirigeant vers la paroi.

- *Atomes quittant la zone de champ proche* : Suivant la théorie introduite dans le chapitre 3 , un atome quittant la surface se trouve forcément à l'état fondamental, son éventuelle énergie interne s'étant dissipée vers la surface durant son passage dans la zone de champ proche juste avant la collision. A cause de la durée de vie de l'état excité (30.55 ns pour le niveau $6^2P_{3/2}$ du césium), la majorité des atomes ayant une vitesse importante V_x par rapport à l'axe x (la perpendiculaire à la surface), ne pourra émettre que dans les couches profondes de la vapeur (voir figure 6.3). Dans ces couches, le piégeage devient prépondérant et la probabilité d'observer les photons émis diminue rapidement.
- *Atomes volant vers la surface* : Un atome excité dans la zone de champ lointain et se dirigeant vers la surface à une vitesse V_x importante entrera dans la zone de champ proche et perdra son énergie interne par un transfert non

radiatif ou par collision inélastique avec la surface avant d'avoir pu contribuer au signal de rétro-fluorescence (voir figure 6.3). Seuls les atomes se dirigeant vers la surface à une vitesse V_x réduite pourront contribuer à l'émission.

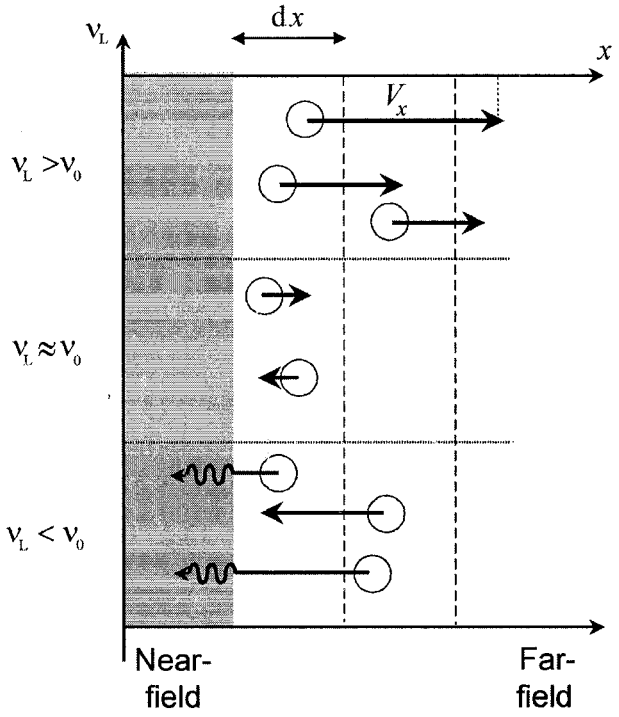


FIG. 6.3 – Représentation de la sélection sur les vitesses des atomes émetteurs induite par le champ proche et la surface.

La principale différence entre les atomes quittant la surface et les atomes volant vers la surface est que dans le premier cas, l'énergie interne des atomes rapides est simplement transportée dans les couches profondes de la cellule et peut, dans une certaine mesure, contribuer au signal de rétro-fluorescence alors que, dans le second cas, cette énergie est définitivement perdue dans la zone de

champ proche.

Comme le montre la figure 6.3, les seuls atomes non-thermalisés pouvant émettre près de la surface sont les atomes de vitesse V_x réduite, c'est à dire les atomes excités quand le faisceau laser se trouve centré sur une résonance. Or, en spectroscopie de rétro-fluorescence, ce sont justement les atomes situés dans cette zone près de la surface qui contribuent majoritairement au signal. On peut donc s'attendre à observer la signature de ces atomes sous forme d'un pic d'émission qui se détachera du fond dominé, à la résonance, par la large raie d'inhibition du filtre du champ proche. Une modélisation du signal de rétro-fluorescence basée sur ce modèle est proposée à titre d'illustration en appendice.

6.4 DISCUSSION ET CONCLUSION

Nous avons vu que la présence d'une surface introduit une sélection en fonction de la vitesse sur les atomes non-thermalisés susceptible d'émettre près de la région de champ proche. Cette sélection peut, sous certaines conditions, induire un affinement sub-Doppler parmettant d'observer les raies hyperfines de la transition $6^2P_{3/2}(F_e) \rightarrow 6^2S_{1/2}(F_g)$ dans le spectre de rétro-fluorescence intégrée.

On pourrait s'inquiéter du fait que les pics sub-Doppler apparaissent dans une zone fréquentielle où la majorité des atomes excités se trouvent dans la région de champ proche. Néanmoins, il faut se rappeler que cette région est très

inhomogène [Wylie et Sipe (1984)], l'influence du champ proche sur les atomes variant énormenent avec la distance à la paroi. Il existe donc dans une région périphérique toujours soumise aux effets de surface une compétition entre les deux modes de désexcitation qui serait suffisante pour justifier les pics hyperfins.

Les structures sub-Doppler ne sont observables dans une vapeur de césium que sur une échelle de température relativement réduite. Pour de faibles températures, le nombre d'atomes non-thermalisés est plus important mais, le milieu étant beaucoup plus optiquement mince, on n'observe pas d'inversion de raie dans le signal de rétro-fluorescence. Il n'est donc pas possible d'accéder, par contraste sur le large fond d'inhibition, aux structures sub-Doppler. Quand les températures deviennent plus élevées, le nombre d'atomes excités non-thermalisés devient trop faible pour permettre leur observation.

Nous avons montrée que la spectroscopie de rétro-fluorescence peut, sous certaines conditions, être considérée comme une méthode de spectroscopie de haute résolution. Cette technique, contrairement à la spectroscopie d'absorption dans les cellules minces [Briaudeau *et al.* (1999)], peut s'appliquer à n'importe quel type de cellule et en milieu optiquement épais. Le relevé de spectres de rétro-fluorescence en modulation de fréquence permettra, le cas échéant, d'analyser plus en détail ces structures.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 6

[Briaudeau *et al.* (1999)]

S.Briaudeau, D. Bloch, and M. Ducloy "Sub-Doppler spectroscopy in a thin film of resonant vapor," Physical Review A **59**, 3723-3735 (1999).

[Ducloy and Fichet (1991)]

M. Ducloy and M. Fichet," General Theory of frequency modulated selective reflection. Influence of atom surface interaction", J. Phys. II **1**, p 1429-1446 (1991).

[Huennekens *et al.* (1995)]

J. Huennekens, R.K. Namiotka, J. Sagle, Z. J. Jabbour, and M. ALLEGRINI "Thermalization of velocity-selected excited-state polulations by resonance exchange collisions and radiation trapping", Physical Review A **51**, 4472-4482 (1995).

[Wylie and Sipe (1984)]

J. M. Wylie and J. E. Sipe, "Quantum electrodynamics near an interface," Phys. Rev. A **30,** 1185-1193 (1984).

APPENDICE : INTERPRÉTATION THÉORIQUE

Cette appendice présente une modélisation théorique dans un repère lagrangien du modèle présenté. Elle vise à démontrer qu'il est possible d'obtenir en spectroscopie laser de rétro-fluorescence, un affinement spectral dans les couches de vapeur proche de la surface en tenant compte de l'impact de la surface sur les atomes non-thermalisés.

La température de la vapeur et de la surface ne présentant pas un gradient important, les collisions atomiques à la surface de la cellule ne modifient pas la distribution des vitesses. Pour simplifier la présentation, nous négligeons le piégeage photonique : chaque photon ré-absorbé est considéré comme perdu. Le faisceau laser incident étant de faible intensité, nous ne prenons pas en compte l'émission stimulée.

Il convient de rappeler ici que le champ proche n'est pas homogène. Dans les chapitres 3, 4 et 5, où nous ne tenions pas compte du mouvement des atomes, nous avions posé une profondeur effective $\overline{x_f}$ en considérant que tout les atomes excités se trouvant entre la surface et $\overline{x_f}$ perdaient leur énergie interne par un transfert non radiatif vers la paroi et que, au delà de $\overline{x_f}$, l'influence de la surface ne se faisait plus sentir. Cette approximation n'est plus parfaitement valable dans le cadre d'un modèle dynamique tenant compte du déplacement des atomes. Néanmoins, le but de l'étude étant de présenter un modèle très simple permettant de vérifier l'affinement sub-Doppler, nous caractérisons également le

champ proche en fonction de la même profondeur effective $\overline{x_f}$ et plaçons comme origine de l'axe x l'intersection entre la zone de champ proche et la zone de champ lointain situé à la distance $\overline{x_f}$ de la surface dans la direction du faisceau laser.

Le choix d'un référentiel mobile (lagrangien) en mouvement avec l'écoulement moyen des atomes excités nous permet d'éliminer des équations le terme de flux.

L'équation, en régime stationnaire, de la distribution de la population d'atomes excités de vitesse V_x, à la distance x_a de la zone de champ proche, notée $n_e(\nu_L, V_x, x_a)$, est :

$$\frac{F_L(\nu_L, x_a)}{h\nu} K_{ge}(\nu_L, V_x) = k_{RE}\, n_g\, n_e(\nu_L, V_x, x_a) + A_{eg}\, n_e(\nu_L, V_x, x_a)\,. \qquad (6.1)$$

Le premier terme de cette équation représente le taux d'absorption de photons laser par unité de volume localisé en x_a, par les atomes de vitesse V_x, $F_L(\nu_L, x_a)$ étant l'intensité laser résiduel à la distance x_a. En tenant compte du modèle de l'interface, on a :

$$F_L(\nu_L, x_a) = F_L^0\, \mathrm{e}^{-\overline{\tau}^f_{ge}(\nu_L)}\, \mathrm{e}^{-k_{ge}(\nu_L)x_a}, \qquad (6.2)$$

F_L^0 étant l'intensité du faisceau laser à l'entrée de la cellule. Les deux exponentiels représente respectivement la probabilité d'absorption dans la zone de champ proche et la probabilité d'absorption dans le champ lointain jusqu'à x_a.

La distribution du coefficient d'absorption des atomes de vitesse V_x pour une fréquence laser ν_L est donnée par :

$$K_{ge}\left(\nu_L, V_x\right) = \frac{\lambda_0^2\, n_g\, A_{eg}}{8\pi}\frac{g_e}{g_g}\frac{\Delta\nu_c}{2\pi\sqrt{\pi}V_0}\frac{\exp\left[-\left(V_x/V_0\right)^2\right]}{\left(\nu_L - \nu_0 - V_x/\lambda_0\right)^2 + \left(\Delta\nu_c/2\right)^2}\,, \tag{6.3}$$

tel que :

$$k_{ge}\left(\nu_L\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} K_{ge}\left(\nu_L, V_x\right)\,\mathrm{d}V_x\,. \tag{6.4}$$

Le deuxième terme de l'équation (6.1) représente la proportion d'atomes excités thermalisés par le processus de collision, k_{RE} étant le coefficient de *resonance exchange collisions*. Le troisième terme représente le taux d'évolution de $n_e\left(\nu_L, V_x, x_a\right)$ dû à l'émission spontanée où A_{eg} représente le coefficient d'Einstein associé à la transition.

L'équation (6.1) permet d'écrire :

$$n_e\left(\nu_L, V_x, x_a\right) = \frac{1}{k_{RE}\, n_g\, + A_{eg}}\frac{F_L\left(\nu_L, x_a\right)}{h\nu}K_{ge}\left(\nu_L, V_x\right)\,. \tag{6.5}$$

Les atomes excités se propagent suivant l'axe du faisceau laser en relaxant soit par échange collisionnel résonant, soit par émission spontanée. À la coordonnée x_e la distribution $n_e\left(\nu_L, V_x, x_a\right)$ résiduelle est :

$$n_e\left(\nu_L, V_x, x_a, x_e\right) = n_e\left(\nu_L, V_x, x_a\right)\,\exp\left\{-\frac{\left(k_{RE}\, n_g + A_{eg}\right)}{V_x}\left|x_e - x_a\right|\right\}. \tag{6.6}$$

où l'exponentielle est la probabilité pour qu'un atome excité franchissant l'intervalle $|x_e - x_a|$ ne subisse ni collision, ni émission spontanée.

On déduit des équations précédentes que la désexcitation de $n_e(\nu_L, V_x, x_a, x_e)$ dûe uniquement au processus d'émission spontanée sur l'intervalle $\mathrm{d}x_e$ est égale à :

$$\begin{aligned}\left[\frac{\mathrm{d}n_e(\nu_L, V_x, x_a, x_e)}{\mathrm{d}x_e}\right]_{\mathrm{sp}} &= \frac{A_{eg}}{(k_{RE}\, n_g + A_{eg})\, V_x} \frac{F_L(x_a)}{h\nu} K_{ge}(\nu_L, V_x) \\ &\quad \times \exp\left\{-\frac{(k_{RE}\, n_g + A_{eg})}{V_x}\, |x_e - x_a|\right\} \\ &= \frac{\tau}{\tau_{sp} V_x} \frac{F_L(x_a)}{h\nu} K_{ge}(\nu_L, V_x) \exp\left\{-\frac{|x_e - x_a|}{\tau V_x}\right\},\end{aligned} \tag{6.7}$$

où :

- $\tau_{sp} = \dfrac{1}{A_{eg}}$ représente la durée de vie lié à l'émission spontanée,
- $\tau = \dfrac{1}{(k_{RE}\, n_g + A_{eg})}$ représente la durée de vie totale de l'état excité.

Nous allons utiliser cette équation pour calculer la radiance du rayonnement rétro-fluorescent généré par les atomes excités d'énergie non-thermalisés.

Le signal rétro-fluorescent associé au mouvement des atomes excités d'une classe de vitesse V_x est proportionnel à la radiance du rayonnement émergent à la fenêtre, que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\Theta(\nu_L) \propto L(\nu_L) = \int_{\nu} \int_{V_x} \int_{x_a} \int_{x_e}^{x_a} L_{\nu, V_x, x_a, x_e}(\nu_L)\, \mathrm{d}\nu \mathrm{d}V_x \mathrm{d}x_a \mathrm{d}x_e, \tag{6.8}$$

où la distribution de la radiance spectrale $L_{\nu,V_x,x_a,x_e}(\nu_L)$ est égale à :

$$L_{\nu,V_x,x_a,x_e}(\nu_L) = h\nu A_{eg}\left[\frac{\mathrm{d}n_e(\nu_L,V_x,x_a,x_e)}{\mathrm{d}x_e}\right]_{\mathrm{sp}} P(\nu,\nu_L,-\overrightarrow{n}_L)\,\mathrm{e}^{-k_{ge}(\nu)x_e}\mathrm{e}^{-\overline{\tau}^f_{ge}(\nu)}, \tag{6.9}$$

$P(\nu,\nu_L,-\overrightarrow{n}_L)$ étant la probabilité conditionnelle d'émission d'un photon de fréquence ν par unité d'angle solide dans le sens opposé du rayon laser. On suppose que $P(\nu,\nu_L,-\overrightarrow{n}_L)$ a la forme suivante :

$$P(\nu,\nu_L,-\overrightarrow{n}_L) = Y_{eg}\,\Gamma(\overrightarrow{n}_L)\,\alpha_{Lor}(\nu,\nu_L)\,. \tag{6.10}$$

Y_{eg} et $\Gamma(\overrightarrow{n}_L)$ désigne respectivement le rendement quantique et la probabilité que le photon soit émis dans la direction opposé au faisceau laser, $\alpha_{Lor}(\nu,\nu_L)$ est le profil de redistribution lorentzien centré autour de ν_L. Les deux exponentiels de l'équation représente respectivement la probabilité d'auto-absorption dans le champ lointain et dans la zone de champ proche.

Quand on s'éloigne de la résonance, le milieu devient optiquement mince et l'angle solide de la détection n'est plus constant. Le milieu étant inhomogène, le rendement quantique qui tient compte des pertes par pooling et par piégeage est lui aussi variable. Ce coefficient est difficile à quantifier car dépendant, entre autres, de la distance à parcourir et de la densité des atomes excités. Néanmoins, comme la rétro-fluorescence privilégie surtout le signal provenant des atomes

émettant près de la surface, nous pouvons nous limiter au profil d'émission produit dans une tranche de vapeur de profondeur L située derrière la zone de champ proche. A l'intérieur de cette tranche, $\Gamma(\overrightarrow{n}_L)$ et $Y_{J_eF_g}$ peuvent être considéré comme constant.

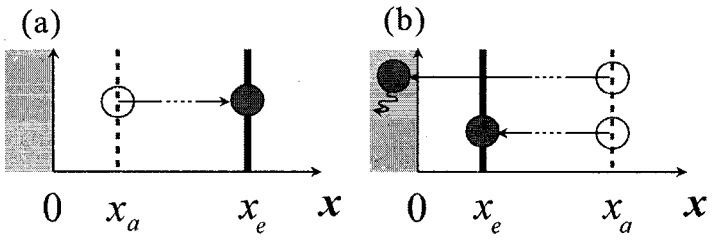


FIG. 6.4 – Représentation schématique du mouvement des atomes excités : (a) $V_x \geq 0$ et (b) $V_x < 0$. Les ronds blancs représentent des atomes excité au temps initial dans le plan x_a. Les ronds gris représentent ces mêmes atomes non-thermalisés à un temps ultérieur émettant en x_e ou perdant leur énergie interne dans la zone de champ proche (en gris).

Nous allons maintenant calculer à l'aide des équations (6.8) et (6.9) la radiance totale associé à la tranche de vapeur d'épaisseur L. D'après la figure 6.4, et comme mentionné précédemment, nous devons distinguer deux cas :

– *Les atomes quittent la zone de champ proche* ($V_x \geq 0$) : les bornes d'intégration sur l'axe des x sont $x_e \in [x_a, L]$ et $x_a \in [0, L]$. L'équation (6.8) devient :

$$\begin{aligned} L_+(\nu_L) =& Y_{eg}\,\Gamma(\overrightarrow{n}_L)\,F_L^0 A_{eg} \mathrm{e}^{-\overline{\tau}^f_{ge}(\nu_L)} \frac{\tau^2}{\tau_{sp}} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{Lor}(\nu, \nu_L) \mathrm{e}^{-\overline{\tau}^f_{ge}(\nu)} \\ & \times \left\{ \int_0^{+\infty} K_{ge}(\nu_L, V_x \geq 0)\,\Psi_+(\nu_L, \nu, V_x \geq 0)\,\mathrm{d}V_x \right\} \mathrm{d}\nu, \end{aligned} \tag{6.11}$$

avec :

$$\Psi_+(\nu_L,\nu,V_x\geq 0)=\frac{1}{[k_{ge}(\nu)+k_{ge}(\nu_L)]\,[\tau V_x k_{ge}(\nu)+1]}$$

$$+\frac{\exp\{-[k_{ge}(\nu)+k_{ge}(\nu_L)]\,L\}}{[\tau V_x k_{ge}(\nu_L)-1]\,[k_{ge}(\nu)+k_{ge}(\nu_L)]} \tag{6.12}$$

$$-\frac{\tau V_x \exp\left\{-\left[k_{ge}(\nu)+\frac{1}{V_x\tau}\right]L\right\}}{[\tau V_x k_{ge}(\nu)+1]\,[\tau V_x k_{ge}(\nu_L)-1]}.$$

– *Les atomes pénétrant la zone de camp proche* ($V_x<0$) : les bornes d'intégration sur l'axe des x sont $x_e\in[0,x_a]$ et $x_a\in[0,L]$. Tous les atomes excités en x_a n'ayant pas émis en $x=0$ vont perdre leur énergie interne dans la zone de champ proche par transfert non-radiatif.

L'équation (6.9) devient :

$$L_-(\nu_L)=Y_{eg}\,\Gamma(\overrightarrow{n}_L)\,F_L^0 A_{eg}\,\mathrm{e}^{-\overline{\tau}^f_{ge}(\nu_L)}\frac{\tau^2}{\tau_{sp}}\int_{-\infty}^{+\infty}\alpha_L or(\nu,\nu_L)\,\mathrm{e}^{-\overline{\tau}^f_{ge}(\nu)}$$
$$\times\left\{\int_{-\infty}^{0}K_{ge}(\nu_L,V_x<0)\;\Psi_-(\nu_L,\nu,V_x<0)\,\mathrm{d}V_x\right\}\mathrm{d}\nu, \tag{6.13}$$

avec :

$$\Psi_{-}\left(\nu_L, \nu, V_x < 0\right) = \frac{1}{\left[k_{ge}\left(\nu\right) + k_{ge}\left(\nu_L\right)\right]\left[\tau\left|V_x\right|\ k_{ge}\left(\nu_L\right) + 1\right]}$$

$$+ \frac{\exp\left\{-\left[k_{ge}\left(\nu\right) + k_{ge}\left(\nu_L\right)\right] L\right\}}{\left[\tau\left|V_x\right|\ k_{ge}\left(\nu\right) - 1\right]\left[k_{ge}\left(\nu\right) + k_{ge}\left(\nu_L\right)\right]} \qquad (6.14)$$

$$- \frac{\tau\left|V_x\right| \exp\left\{-\left[k_{ge}\left(\nu_L\right) + \frac{1}{\tau\left|V_x\right|}\right] L\right\}}{\left[\tau\left|V_x\right| k_{ge}\left(\nu\right) - 1\right] \tau\left|V_x\right| \left[k_{ge}\left(\nu_L\right) + 1\right]}.$$

Pour fin de discussion, nous allons simplifier ces équations afin d'en dégager quelques considérations physiques.

Nous pouvons remarquer que, dans les conditions qui nous intéresse, l'élargissement lorentzien est toujours très inférieur à l'élargissement Doppler. Comme les fonctions $k_{ge}\left(\nu\right)$ et $\mathrm{e}^{-\overline{\tau}^{f}_{ge}(\nu)}$ varient très lentement par rapport à $\alpha_L or\left(\nu, \nu_L\right)$, on peut remplacer la fonction de redistribution par une distribution de Dirac centré sur ν_L. Les autres termes dépendant de ν sont sortis de l'intégrale à leur valeurs en ν_L. Dans ces conditions, l'équation (6.12) se simplifie en :

$$\begin{aligned}\Psi_+(\nu_L, V_x \geq 0) =& \frac{1}{2k_{ge}(\nu_L)\left[\tau V_x k_{ge}(\nu_L)+1\right]} \\ &+ \frac{\exp\left\{-2k_{ge}(\nu_L)L\right\}}{2k_{ge}(\nu_L)\left[\tau V_x k_{ge}(\nu_L)-1\right]} \\ &- \frac{\tau V_x \exp\left\{-\left[k_{ge}(\nu_L)+\frac{1}{V_x\tau}\right]L\right\}}{\left[\tau V_x k_{ge}(\nu_L)\right]^2-1} \\ =& \Psi_-(\nu_L, V_x < 0).\end{aligned} \tag{6.15}$$

L'équation totale de la radiance non-thermalisée est obtenue en sommant les contributions particulières de toutes les classes d'atomes d'énergie interne non-thermalisée contribuant au signal de rétro-fluorescence :

$$\begin{aligned}L_T(\nu_L) =& Y_{eg}\,\Gamma(\overrightarrow{n}_L)\,Y_{eg}F_L^0 A_{eg}\,\mathrm{e}^{-2\overline{\tau}^f_{ge}(\nu_L)}\frac{\tau^2}{\tau_{sp}} \\ &\times \int_0^{+\infty}\left[K_{ge}(\nu_L, V_x \geq 0) + K_{ge}(\nu_L, V_x < 0)\right]\,\Psi_+(\nu_L, \nu, |V_x|)\,\mathrm{d}V_x.\end{aligned} \tag{6.16}$$

On constate que si la distribution des vitesses est symétrique (c'est à dire en l'absence de gradient de température important entre la vapeur et la surface de la cellule), le profil d'émission des atomes venant vers la surface est le même que le profil d'émission des atomes quittant la surface. Le pic sub-Doppler est donc

principalement due à la rupture de symétrie sur la distribution des vitesses imposée par la paroi et non pas aux pertes induites dans la zone de champ proche par les atomes se dirigeant vers la surface. Il est intéressant de noter que, bien que la technique soit différente, cette conclusion rejoint celle de Ducloy et Fichet (1991) dans leur étude du signal de réflexion sélective.

Nous allons maintenant illustrer ces équations par un exemple réel dans le cas d'un système ouvert.

La figure 6.5 présente le profil en rétro-fluorescence des trois structures hyperfines issues des transitions : $6^2P_{3/2}\,(F_e = 5) \rightarrow 6^2S_{1/2}\,(F_g = 4)$, $6^2P_{3/2}\,(F_e = 4) \rightarrow 6^2S_{1/2}\,(F_g = 4)$ et $6^2P_{3/2}\,(F_e = 3) \rightarrow 6^2S_{1/2}\,(F_g = 4)$ pour $L = \lambda_0$. Pour le calcul de l'effet filtre, de l'absorption et de l'auto-absorption, nous devons tenir compte du chevauchement due aux raies $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}\,(F_e = 4)$ et $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}\,(F_e = 3)$. Les niveaux fondamentaux $(F_g = 4)$ et $(F_g = 3)$ sont suffisamment éloignés l'un de l'autre (9.196 GHz) pour qu'à ces températures, il n'y ait pas de chevauchement.

La profondeur optique dans la zone de champ proche à la fréquence laser ν_L devient :

$$\overline{\tau}^f_{F_g J_e}(\nu_L) = \sum_{F_e} \overline{\tau}^f_{F_g F_e}(\nu_L), \tag{6.17}$$

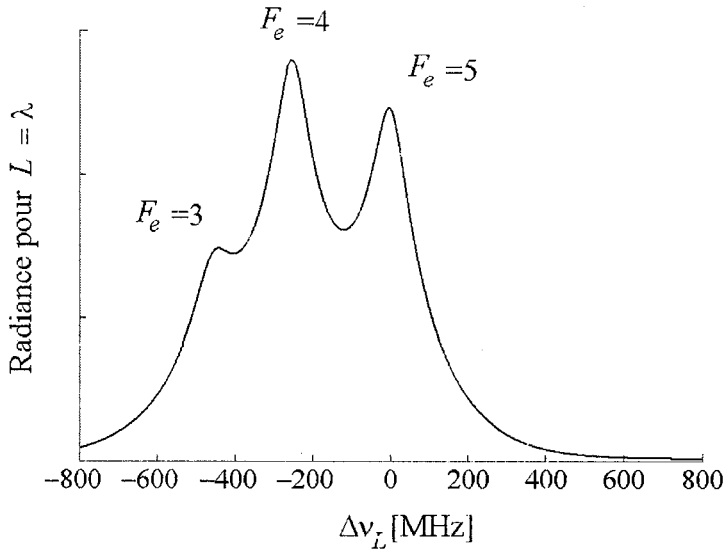


FIG. 6.5 – Profil d'émission des trois composantes hyperfines $6^2P_{3/2}$ ($F_e = 3, 4, 5$) $\rightarrow$ $6^2S_{1/2}(F_g = 4)$ provenant des atomes excités non-thermalisés émettant dans la tranche d'épaisseur géométrique $L = \lambda_0$.

et le profil d'absorption :

$$k_{F_g J_e}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_{F_e} K_{F_g F_e}(\nu_L, V_x) \right] \mathrm{d}V_x. \tag{6.18}$$

A 130°C, $n_g \approx 8.10^{13}$ at.cm^{-1}, $\tau_{sp} = 30.55$ ns, $k_{RE} = 6.53.10^{-7}$cm^{3}s^{-1}, $\Delta\nu_{lor} =$ 40 MHz, $V_0 = 224.6$ m.s^{-1}. Comme mentionné plus haut, $\Gamma(\vec{n}_L)$ et $Y_{J_e F_g}$ sont pris constant sur L.

On constate que, comme prévu, près de la surface, le profil d'émission en rétro-fluorescence est très affiné. Seul les atomes de vitesses $V_x \approx 0$ contribuent au signal étant donnée que se sont les seuls qui restent suffisamment longtemps

dans cette tranche pour pouvoir émettre.

Le signal réel de rétro-fluorescence que nous obtenons va être la somme de la radiance émise par les atomes d'énergie interne non-thermalisés et de la radiance provenant de la thermalisation. Près de la résonance, le pic des atomes non-thermalisés va se superposer avec le maximum d'inhibition des atomes thermalisés. Comme la largeur de cette raie d'inhibition est très supérieure à l'élargissement des pics sub-Doppler, on doit être en mesure, par contraste, d'observer ces pics même si la proportion d'atomes non–thermalisés dans la vapeur est faible.

Chapitre 7

DÉVELOPPEMENTS EN COURS

Dans ce dernier chapitre, nous aborderons de nouvelles recherches envisagées pour caractériser les vapeurs optiquement épaisses. Bien que les travaux présentés dans les chapitres précédents ait permis d'éclaircir certains aspects de ces milieux tels que le transfert non-radiatif de l'énergie interne des atomes excités vers la surface, l'effet *pooling* dans la vapeur, le rôle des atomes excités non-thermalisés à proximité de la paroi,... de nombreuses autres particularités de ces environnements restent encore inconnues. En particulier, on sait très peu de chose sur les propriétés des atomes en milieu optiquement épais soumis à un faisceau laser saturant près d'une surface. Les études sur les effets photovoltaïques, linéaires et non-linéaires, induit par laser dans une vapeur métallique optiquement épaisses sont également très incomplètes.

C'est dans cette optique que nous présentons ici les travaux préliminaires effectués sur ces sujets dans notre laboratoire. Ces travaux sont, pour l'instant,

essentiellement de nature expérimentale. La première partie dévoile les expériences effectuées en spectroscopie laser de rétro-fluorescence en régime non-linéaire. Une introduction à la spectroscopie en milieu saturée est d'abord présentée suivi par les résultats expérimentaux obtenus en rétro-fluorescence. Dans une deuxième partie, nous aborderons l'étude des effets spectraux photo-voltaïques dans une vapeur de césium optiquement épaisse. Cette étude sera effectuée en spectroscopie laser photo-voltaïque utilisée conjointement avec la spectroscopie laser de rétro-fluorescence. Le montage expérimental est décrit. Des résultats expérimentaux originaux ont été obtenus.

7.1 SPECTROSCOPIE DE RÉTRO-FLUORESCENCE EN RÉGIME SATURÉ

Toutes les études réalisées jusqu'ici en rétro-fluorescence l'ont été sous intensité laser suffisamment faible pour éviter la saturation. Néanmoins, des mesures prises à plus fortes puissances laser laissent apparaître, sous certaines conditions de températures, des structures singulières qu'il nous semble intéressant de présenter. Nous procédons dans un premier temps à un rappel des caractéristiques des milieux saturés optiquement mince. Puis nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie de rétro-fluorescence intégrée en régime saturée. Une brève analyse est présentée.

7.1.1 Spectroscopie de saturation

En pompage optique de faible intensité, nous avons toujours pu, dans le cas du césium, faire abstraction du dépeuplement possible du niveau fondamental hyperfin résonant par pompage et relaxation sur le deuxième niveau fondamental. Cette approximation était justifiée par le fait que le nombre d'atomes excités était toujours très inférieur au nombre d'atomes à l'état fondamental qui font office de réservoir. Dans le cas d'un pompage optique de forte intensité, cette approximation n'est plus valable et l'on doit tenir compte du pompage des deux niveaux fondamentaux hyperfins par le biais d'un système à trois niveaux ouvert.

7.1.1.1 Saturation de populations

Supposons un système à trois niveaux et notons g, le niveau fondamental hyperfin sur lequel se fait le pompage optique, e, le niveau excité et k, le deuxième niveau fondamental hyperfin. Ce système est schématisé dans la figure 7.1. Dans le cas de la transition $D2$ du césium, e correspond au niveau $6^2P_{3/2}$, g et k correspondent respectivement au niveau $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4)$ et $6^2S_{1/2}\,(F_g = 3)$ [ou $6^2S_{1/2}\,(F_g = 3)$ et $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4)$, dépendamment du niveau sur lequel le laser est couplé].

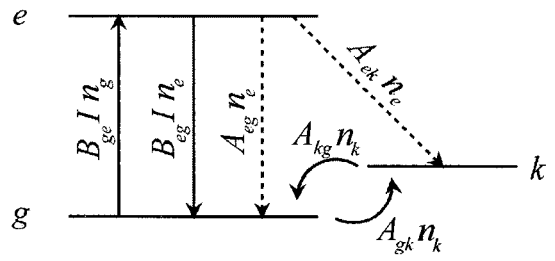


FIG. 7.1 – Représentation d'un système à trois niveaux.

À l'équilibre, les équations de peuplement des niveaux sont [Sagle *et al.* (1996)] :

$$\begin{aligned}
\frac{dn_g}{dt} =& B_{eg} I \left(n_e - \frac{g_e}{g_g} n_g \right) - A_{gk} n_g + A_{eg} n_e + A_{kg} n_k = 0, \\
\frac{dn_e}{dt} =& - B_{eg} I \left(n_e - \frac{g_e}{g_g} n_g \right) - \left(A_{eg} + A_{ek} \right) n_e = 0, \\
\frac{dn_k}{dt} =& A_{gk} n_g + A_{ek} n_e - A_{kg} n_k = 0, \\
N =& n_g + n_e + n_k,
\end{aligned} \tag{7.1}$$

où n_g, n_k et n_e représentent les densités de populations des niveaux g, k et e. B_{eg} est le coefficient d'Einstein, I est l'intensité du laser incident. A_{eg}, A_{ek}, A_{gk} et A_{kg} représentent les taux de relaxation entre $e \rightarrow g$, $e \rightarrow k$, $g \rightarrow k$ et $k \rightarrow g$. On néglige les fuites par effet *pooling* vers d'autres niveaux.

À la résonance, le coefficient d'absorption est :

$$\begin{aligned}
k_s \left(\nu_0 \right) =& \frac{hc}{\lambda_0} \left(\frac{g_e}{g_g} n_g - n_e \right) B_{eg} \\
=& \frac{\lambda_0^2 A_{eg}}{4\pi \Delta\nu} \left(\frac{g_e}{g_g} n_g - n_e \right).
\end{aligned} \tag{7.2}$$

En résolvant l'équation (7.1) et en appliquant les résultats dans l'équation (7.2),

le coefficient d'absorption devient :

$$k_s(\nu_0) = \frac{k_0}{1 + I/I_{\text{sat}}} = \frac{k_0}{1 + S_0}, \tag{7.3}$$

où k_0 est le coefficient d'absorption à la résonance en régime linéaire, c'est à dire pour $n_e << n_g$, $S_0 = I/I_{\text{sat}}$ est le paramètre de saturation à la résonance et I_{sat} est l'intensité de saturation définit par :

$$I_{sat} = \frac{4\pi\, h\, c\, \Delta\nu\, A_b\, A_t}{\lambda_0^3\, A_{eg}\, [A_t + (g_e/g_g)\, (A_{kg} + A_{ek})]}. \tag{7.4}$$

$A_b = A_{eg} + A_{ek}$ représente le taux de relaxation de la fluorescence. Dans le cas de la transition D_2 du césium et en négligeant l'élargissement due au collisions et aux quenching, $A_b = 3.276 \times 10^7\ \text{s}^{-1}$. $A_t = A_{kg} + A_{gk}$ représente le taux de relaxation total du transit (*transit relaxation rate*), c'est à dire le taux de renouvellement des atomes à l'état fondamental. Ce taux est basé sur le calcul du temps de séjour moyen de l'atome dans le faisceau laser. En effet, si ce temps de séjour est très long par rapport à la durée de vie de l'état excité ($A_t << A_b$) et si l'intensité du faisceau laser est suffisante, on assiste à un dépeuplement du niveau e au profit de k. Si ce temps de séjour est court ($A_t >> A_b$) , on peut considérer que le rapport des populations des niveaux à l'état fondamental reste constant. Le calcul du taux de relaxation du transit sur le césium a fait l'objet de nombreux travaux dont l'un des plus récent est celui de Sagle *et al.* (1996) qui obtiennent

un taux de $A_t = (1.13 \pm 0.20)\, V_m/D$, V_m étant la vitesse moyenne des atomes sur le plan parallèle au faisceau laser et D la largeur de ce faisceau. Ce calcul ne tient néanmoins pas compte des collisions élastiques entre atomes, des collisions avec transfert d'energie résonante ou du piégeage qui peuvent augmenter considérablement le taux de séjour de l'atome dans le champ.

7.1.1.2 Profil d'émission en milieu non-linéaire

Quand le faisceau laser se trouve hors résonance, on doit, dans un premier temps, tenir compte de la largeur naturelle et collisionnel de la raie dans l'équation (7.3).

La probabilité d'absorption suivant un profil lorenztien $\alpha_{eg}(\nu, \Delta\nu_{lor})$, nous devons introduire un paramètre de saturation dépendant de la fréquence :

$$S_{eg}(\nu) = S_0\, \alpha_{eg}(\nu, \Delta\nu_{lor})\,. \tag{7.5}$$

L'équation (7.3) devient alors :

$$k_s(\nu) = \frac{k_{eg}(\nu)}{1 + S_{eg}(\nu)}, \tag{7.6}$$

où $k_{eg}(\nu)$ représente le coefficient d'absorption en l'absence de saturation. $k_s(\nu)$

conserve un profil lorentzien mais de largeur :

$$\Delta\nu_s = \Delta\nu_{lor}\sqrt{1+S_0} \tag{7.7}$$

L'équation (7.6) nous montre que la saturation a également pour effet de réduire le coefficient d'absorption d'un facteur $[1+S_{eg}(\nu)]^{-1}$.

En introduisant une distribution des vitesses maxwellienne dans la vapeur, le coefficient d'absorption prend la forme d'un profil de Voigt :

$$k(\nu) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(V_x/V_0)^2}}{\left(\nu-\nu_0-\frac{V_x}{\lambda_0}\right)^2+\left(\frac{\Delta\nu_s}{2}\right)^2}\,dV_x. \tag{7.8}$$

De ce calcul, on peut déduire que bien qu'un faisceau laser incident de forte intensité puisse induire un dépeuplement dans la distribution des vitesses du niveau fondamental g, ce trou ne peut pas être détecté par un simple balayage laser autour de la fréquence de résonance. La spectroscopie de saturation va donc en générale utiliser deux lasers. Le premier, le laser pompe saturant de fréquence fixe, va dépeupler une classe d'atomes du niveau fondamental. Le deuxième, le laser sonde non saturant (de faible intensité) va balayer en fréquence autour de la résonance. Quand la fréquence du faisceau sonde va passer près de la fréquence du faisceau pompe, le profil d'absorption va se creuser et laissé apparaître un trou de Lamb.

Dans la section suivante, nous allons cependant voir qu'un balayage en fréquence d'un laser à haute intensité sur une vapeur de césium optiquement épaisse près d'une surface donne des profils très spécifiques de rétro-fluorescence .

7.1.2 Résultats expérimentaux et analyse préliminaire

Les spectres présentés dans cette section ont été observés dans les mêmes conditions expérimentales et dans la même gamme de températures que dans les chapitres précédents. Seule l'intensité du laser incident a été augmentée. Nous nous sommes concentrés sur les spectres des raies étudiés dans les chapitres précédents soient la raie à 852.2-nm correspondant à la relaxation directe $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$, la raie à 455.5-nm correspondant à la relaxation *pooling* $7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ et la raie à 894.3 nm correspondant à l'émission sensibilisée $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$. Les signaux de la figure 7.2 ont été pris à une température autour de 134^{0}C, ceux de la figure 7.3 ont été pris autour de 154^{0}C et ceux de la figure 7.4 autour de 172°C.

Il ressort immédiatement de ces figures quelques constatations. Jusqu'à des puissances laser autour de 10 mW, le profil de rétro-fluorescence intégrée de la raie 852.2-nm ne présente pas de différences importantes par rapport au profil en régime non-saturée (100 μW) à part une diminution de l'inhibition à la résonance que l'on peut attribuer à la saturation du filtre. En revanche, à partir de 15 mW, on voit apparaître un plateau au-dessus duquel émerge une raie amincie de

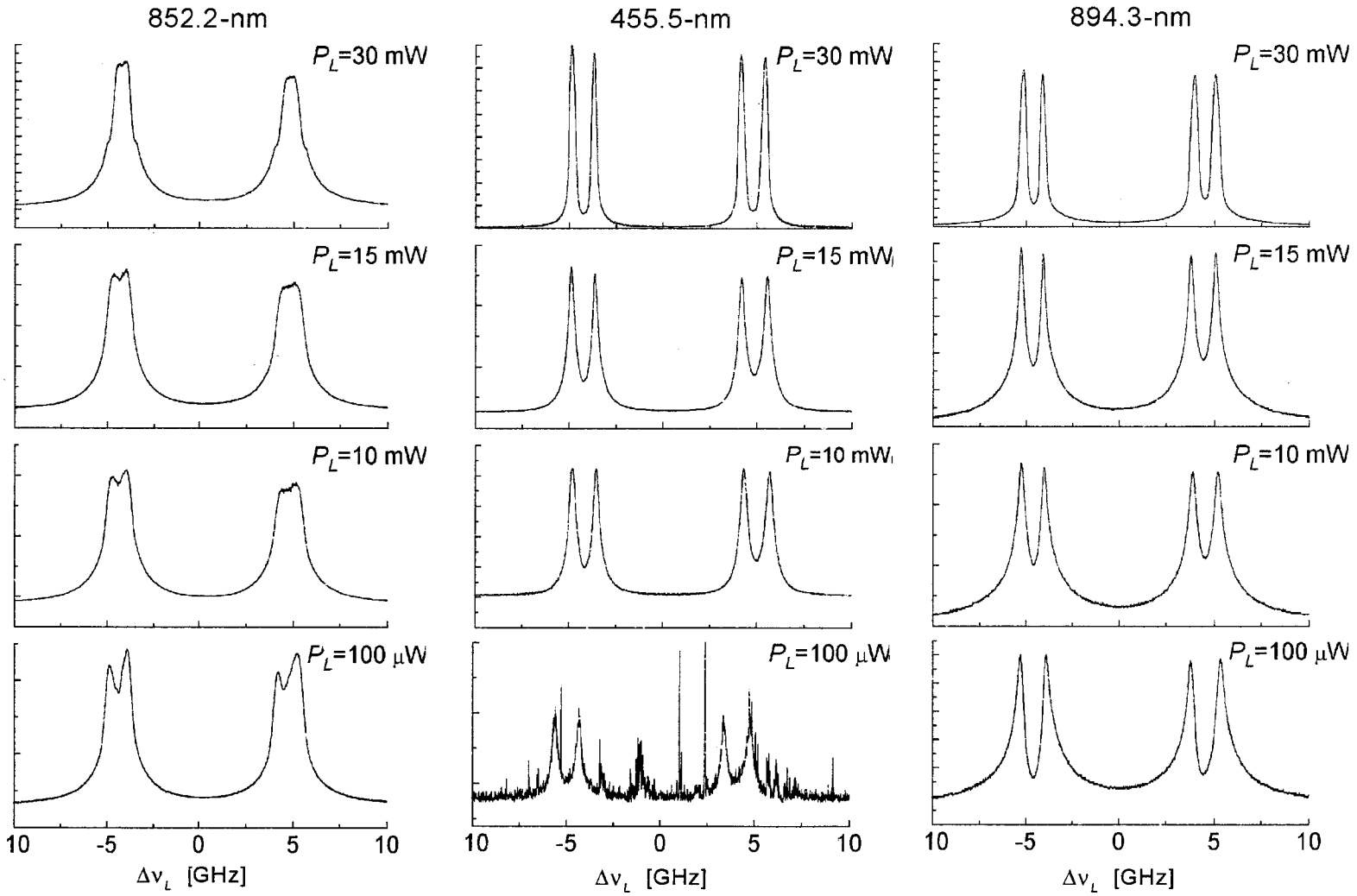


FIG. 7.2 – Spectre de rétrofluorescence à 134°C induit par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$.

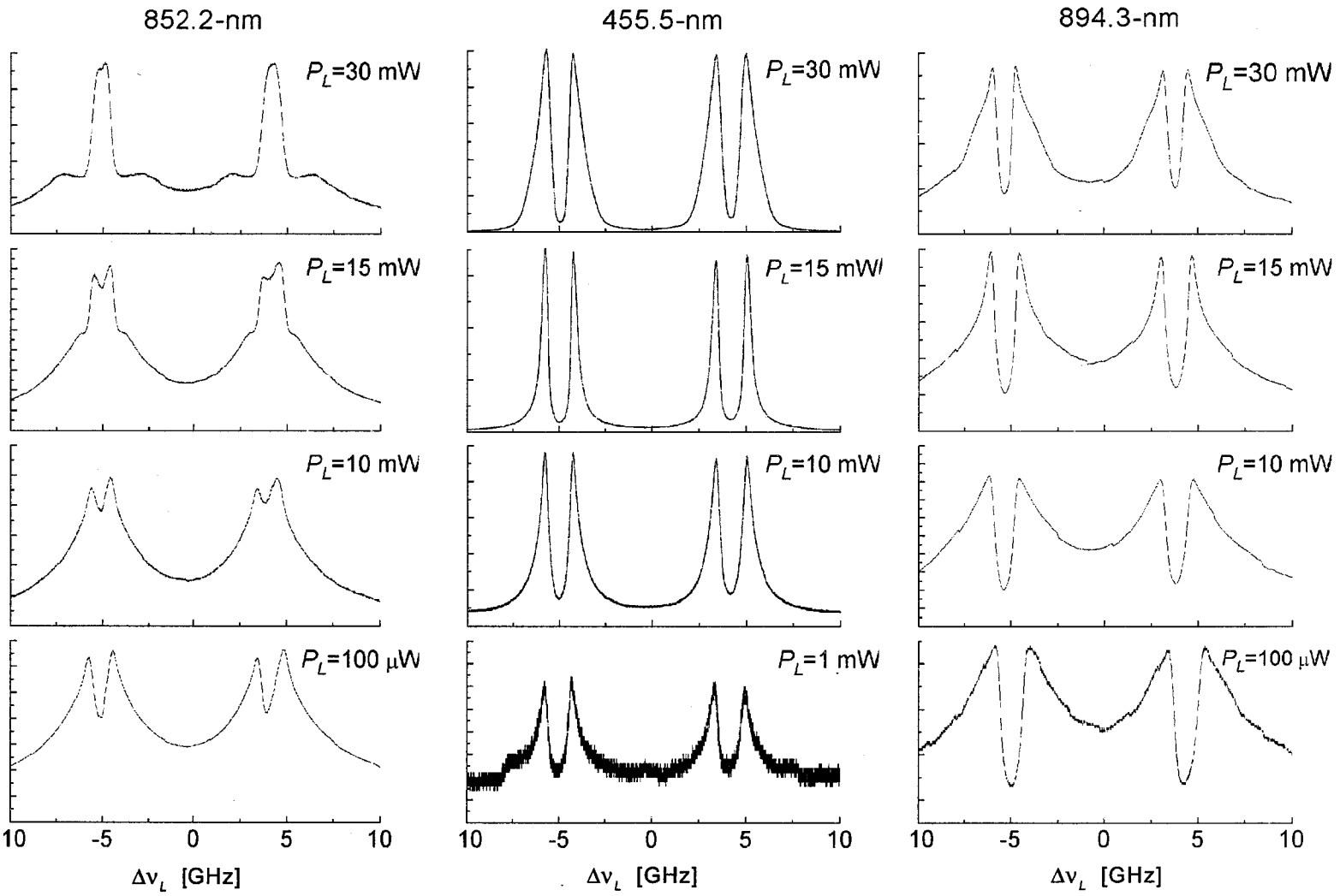


FIG. 7.3 – Spectre de rétrofluorescence à 156°C induit par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$.

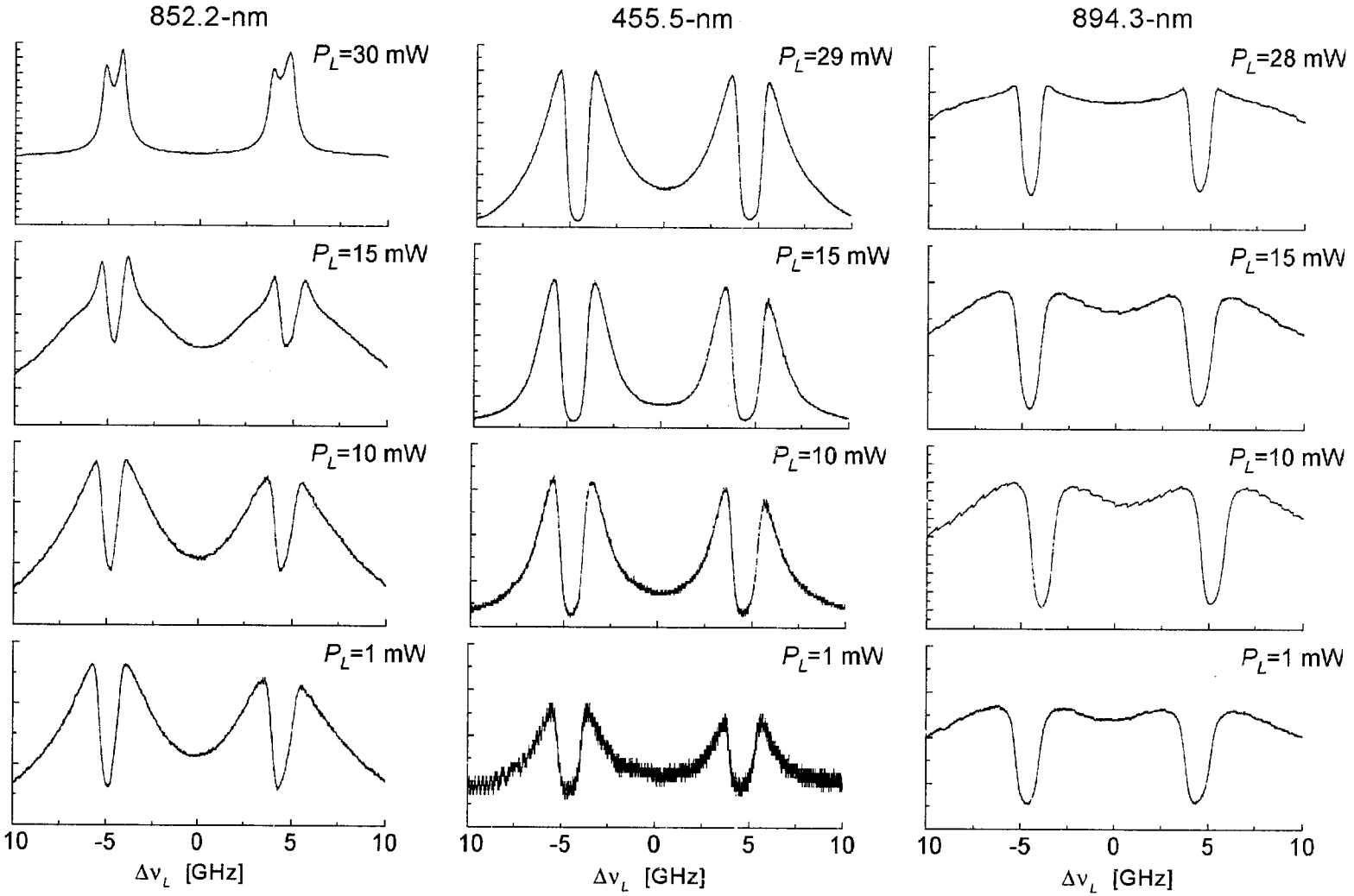


FIG. 7.4 – Spectre de rétrofluorescence à 172°C induit par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$.

rétro-fluorescence. Il est intéressant de noter que cette structure apparaissant sur la raie 852.2-nm ne semble pas affecter les raies à 455.5- et 894.3-nm qui varient relativement peu avec la puissance du laser. Dans les plus basses températures, on assiste cependant à un amincissement du profil de ces raies à mesure que la puissance du laser augmente.

Ces résultats préliminaires démontrent que des effets non-linéaires peuvent être observés avec un seul laser en milieu optiquement épais par rétro-fluorescence. L'analyse de ces résultats sera complexe. La présence d'un pic d'émission en 852.2-nm reflétant une population importante d'atomes excités en $6^2P_{3/2}$, on aurait du s'attendre au même genre de structure sur les raies dépendant linéairement ou quadratiquement de cette population. Or les raies dues aux collisions (455.5- et 894.3-nm) présentent toujours une inhibition à la résonance.

L'émission stimulée près de la résonance ne peut, à elle seule, justifier ces phénomènes. En effet, les photons émis par émission stimulée étant identiques aux photons laser incidents, ils se propagent dans la même direction. L'émission stimulée n'a donc pour effet que d'acheminer sur une plus longue distance le faisceau laser incident ce qui ne justifie pas la disparition de l'effet *pooling*.

On peut donc suggérer comme première hypothèse que le pic d'émission apparaissant à la résonance de la raie en 852.2-nm ne serait pas dû aux atomes excités dans le volume mais à un effet de surface. L'émission des atomes à la surface est connue [Metiu (1984) et ses références]. Elle est générée par la résonance

des plasmons de surface quand ceux-ci sont frappés par un faisceau laser de longueur d'onde adéquate. Néanmoins, dans le cas du césium, ces résonances ne coïncident pas avec la raie 852.2-nm et justifie donc mal l'émission présente à haute intensité laser.

Dans un autre ordre d'idée, nous pourrions attribuer le pic d'émission à un effet collectif d'atomes excités. En effet, quand la densité d'atomes excités devient suffisamment forte, il peut se produire un couplage électronique entre ces atomes. Ce couplage pourrait, d'ailleurs, dans une certaine mesure, être responsable de la diminution de l'influence du champ proche lorsque l'on augmente la température de la vapeur, faits que nous avons observé expérimentalement dans le chapitre 4. On pourrait envisager le fait que ces interactions entre atomes excités puissent devenir, en régime saturé, suffisantes pour permettre l'apparition d'une raie d'émission. En revanche, cette interprétation n'explique pas le fait que les effets non-linéaires disparaissent à plus hautes températures.

7.1.3 Conclusion

Nous avons réalisé des expériences préliminaires de spectroscopie de rétro-fluorescence sur une vapeur de césium excité par un faisceau laser de forte intensité. Nous avons observé des effets non-linéaires sur les spectres des raies 852.2-nm, 455.5-nm et 894.3-nm. Le résultat le plus surprenant est la présence

d'un pic d'émission sur la rétro-fluorescence à 852.2-nm. Aucune théorie ne permet, pour l'instant d'expliquer, concrètement les spectres obtenus. Néanmoins, l'interprétation de ces résultats nous permettra certainement d'en savoir davantage sur les effets non-linéaire dans une vapeur atomique près d'une paroi.

7.2 EFFET OPTOVOLTAÏQUE DANS UNE VAPEUR DE CÉSIUM OPTIQUEMENT ÉPAISSE

La spectroscopie optovoltaïque présente une alternative intéressante à la spectroscopie de rétro-fluorescence ou à la spectroscopie par réflexion sélective dans une vapeur optiquement épaisse. Cette technique consiste à mesurer dans une vapeur les variations de courant induites par un balayage laser autour d'une fréquence de résonance. Les résultats préliminaires sont très prometteurs et motivent une recherche plus approfondie.

Nous commençons cette section en présentant le principe de la spectroscopie optovoltaïque. Nous poursuivons en décrivant le montage expérimental. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et brièvement discutés.

7.2.1 Principe

L'effet photoélectrique dans les gaz est basée sur la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cet effet est couramment observé dans une vapeur ionisée soumise à un rayonnement incident de fréquence proche d'une

transition atomique ou moléculaire des éléments présents dans la cellule. La détection du signal photoélectrique se fait habituellement par une technique appelée spectroscopie laser optogalvanique.

L'effet photoélectrique dans les gaz ionisés a été observé pour la première fois par Foote et Molher (1925) dans une vapeur de césium. Depuis, la spectroscopie par ionisation résonante a été couramment utilisée dans l'étude des états fortement excités. Citons entre autres Roesch (1983), Ochkin *et al.* (1984), Barbieri *et al.* (1990), Levesque *et.al.* (1996), Cavasso-Filho *et.al.* (2001) et leurs références ainsi que l'ouvrage publié lors de l'*International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications* (1983).

Les principaux avantages de cette technique spectroscopique associée à une détection non-optique, sont liés à sa simplicité de mise en oeuvre, à son faible coût de revient, à son bruit de fond minime et à la possibilité d'observer des transitions qui, sinon, ne seraient détectables qu'en jet atomique. Tout comme la spectroscopie de fluorescence, la spectroscopie optogalvanique présente un excellent rapport signal sur bruit et permet la mesure du profil et de la largeur des transitions atomiques ou moléculaires. La détection non-optique présente cependant l'avantage de capter un signal qui n'est pas affecté par le bruit de fond de la décharge ni par la diffusion du signal d'excitation. En revanche, la complexité des processus mise en oeuvre dans la génération du signal empêche son utilisation dans la détermination du coefficient d'absorption [Bachor *et al.*

(1982)].

Parmi les applications de la spectroscopie optogalvanique, nous pouvons, entre autres, citer l'analyse isotopique, le calibrage et la stabilisation de lasers, l'observation d'espèces non-volatiles en cathode creuse, l'étude de transitions de niveaux excités très élevés, l'observation d'effets sub-Doppler, la détection ionique, le diagnostic de plasmas et de flammes, ...

Le montage de base est très simple bien qu'il puisse subir de nombreuses variations (figure 7.5) : Deux électrodes reliées à un générateur de courant sont implantées à l'intérieur d'une cellule contenant la vapeur à analyser généralement en décharge. Un faisceau laser est envoyé dans la cellule et la modification de l'impédance dans la vapeur est captée par un voltmètre.

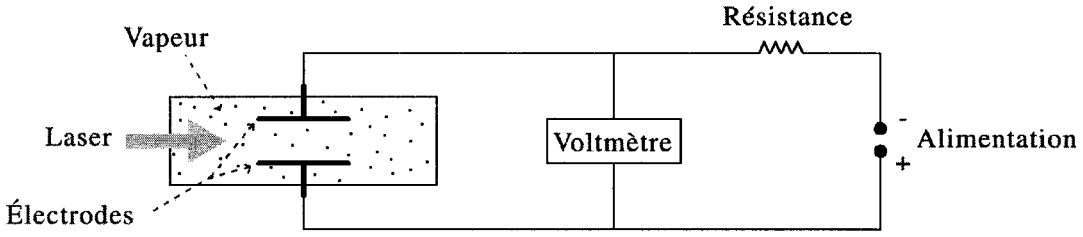


FIG. 7.5 – Schéma basique d'un montage de spectroscopie optogalvanique.

Notre cas s'avère différent car nous voulons observer les effets optovoltaïques dans une vapeur de césium optiquement épaisse en l'absence de décharge. A cette fin, nous avons exploré une nouvelle méthode de spectroscopie complémentaire basée sur la mesure du voltage associé à un volume de vapeur ayant une activité photoélectrique au voisinage d'une surface. Cette méthode, appelée

spectroscopie laser optovoltaïque, opère sans l'assistance d'une décharge électrique externe. Elle diffère, en cela, de la spectroscopie optogalvanique en décharge luminescente dans une cathode creuse.

7.2.2 Dispositif expérimental

La cellule de verre contenant la vapeur de césium est constituée d'un corps cylindrique, d'un réservoir raccordé verticalement au corps et de deux électrodes internes planes et dissymétriques disposées parallèlement l'une à l'autre (figure 7.6). La cellule est enchâssée dans un bloc d'aluminium ne laissant à découvert que les fenêtres avant et arrière (figure 7.7). Le réservoir est entouré par un empilement d'anneaux amovibles permettant de contrôler la position du point froid. On doit, en effet, non seulement éviter l'accumulation d'un dépôt de césium liquide sur les fenêtres, (comme pour le montage de spectroscopie de rétro-fluorescence) mais aussi sur les électrodes. Un rebord interne en épaulement à la jointure entre le corps de la cellule et le réservoir permet d'éviter, le cas échéant, la coulée du césium liquide dans la partie inférieure de la cellule.

L'ensemble cellule + aluminium est placé sur une plaque chauffante programmable. La température est contrôlée par trois thermocouples. L'un, placé sur le point froid du réservoir, donne la température de la vapeur saturante. Un autre est en contact avec le corps cylindrique de la cellule et le troisième donne la température au cœur du bloc d'aluminium. Afin d'éviter l'apparition d'un

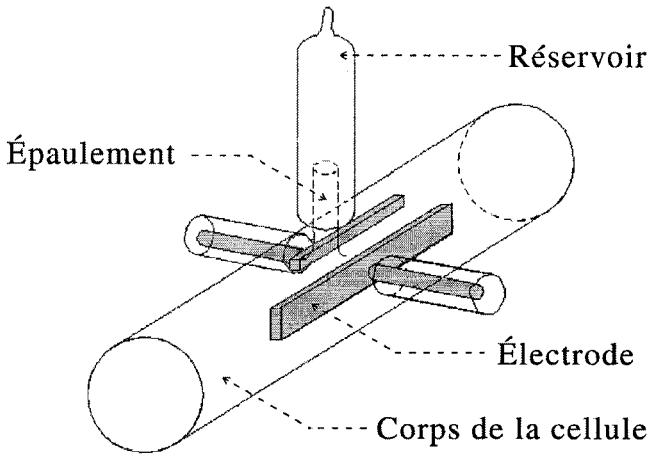


FIG. 7.6 – Schéma de la cellule de verre avec électrodes utilisée en spectroscopie optovoltaïque.

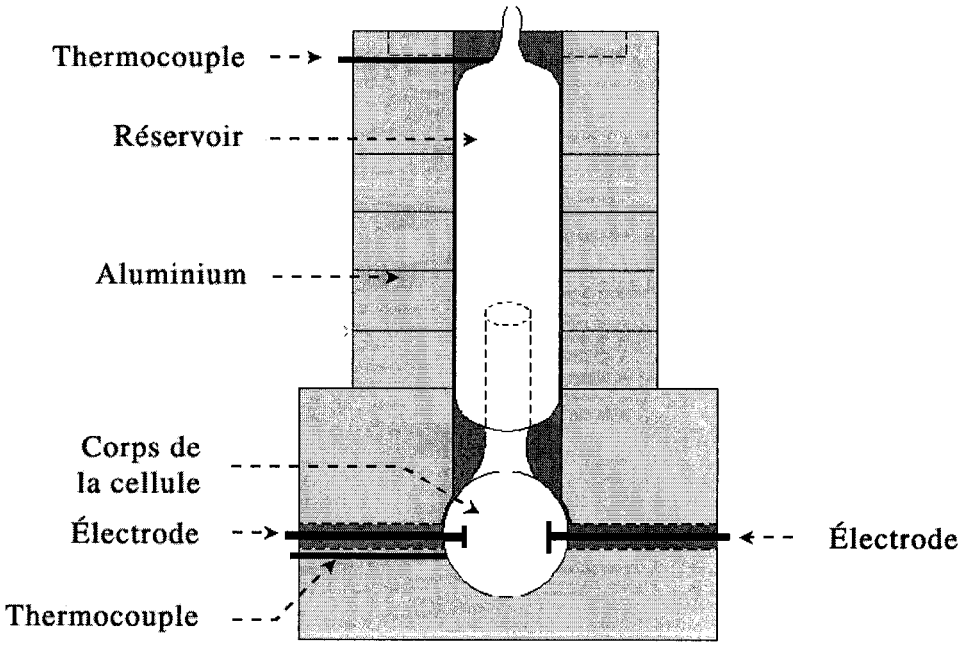


FIG. 7.7 – Coupe transversale du bloc cellule + aluminiun.

dépôt de césium liquide à l'intérieur du corps de la cellule, on s'assure de maintenir un gradient de température suffisant (de l'ordre d'une dizaine de degrés) entre le corps de la cellule et le point froid.

Le schéma général du montage est présenté dans la figure 7.8. Les électrodes de la cellule sont liées, à travers un câble coaxial muni d'une terminaison connecteur BNC, à un amplificateur Lock-in utilisé en mode voltmètre. Un "chopper" module en amplitude le faisceau laser incident et permet le traitement du signal optovoltaïque en détection synchrone. Le reste du montage est similaire à ceux réalisés dans les chapitres précédents. Le signal de rétro-fluorescence est observé simultanément avec le signal optovoltaïque.

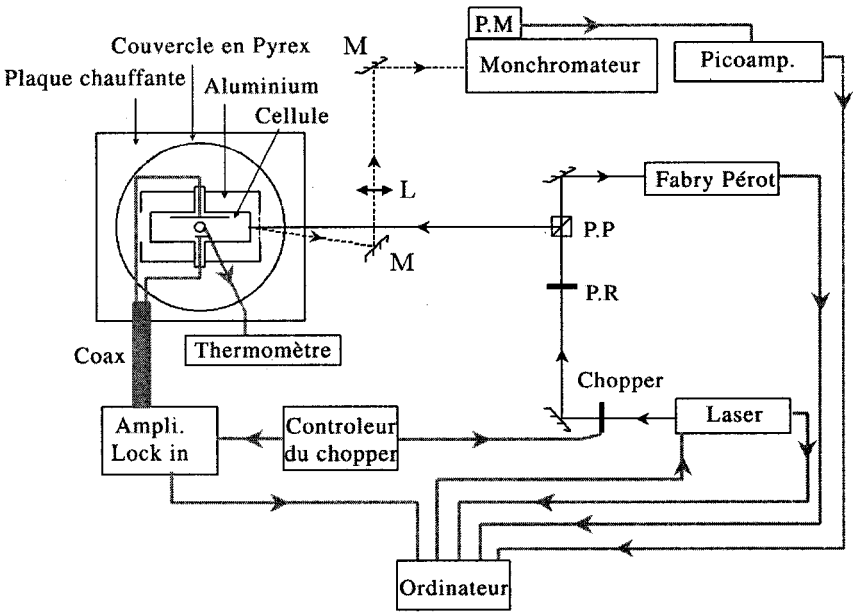


FIG. 7.8 – montage expérimental (L : lentille, M : mirroir, PM : photomultiplicateur, PP : prisme polarisant, PR rotateur polarisant, Coax : cable coaxial

7.2.3 Résultats expérimentaux

Lorsque le laser balaye en fréquence autour de la résonance atomique $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ (852.2-nm), il y a apparition d'un voltage aux bornes des électrodes dont l'amplitude varie avec la fréquence et la puissance du laser ainsi qu'avec la température de la vapeur. Ce signal optovoltaïque est également affecté par la position du laser vis à vis des électrodes. Les trois premières séries d'enregistrements présentées ci-dessous ont été relevées avec un faisceau laser parallèle aux électrodes et se trouvant approximativement à mi-distance entre les deux.

La figure 7.9 présente une étude comparative des profils spectraux de rétro-fluorescence directe à 852.2-nm, de rétro-fluorescence induite par effet *pooling* à 455.5-nm et du signal optovoltaïque. Ces spectres ont tous été pris à 116.6°C pour une intensité laser de 15 mW. Comme il s'agit d'une cellule distincte de celle utilisée précédemment, les profils de rétro-fluorescence ne sont pas les mêmes que ceux obtenues dans les chapitres précédents aux mêmes température. En effet, la nouvelle cellule n'ayant pas le même historique que la cellule précédente, les propriétés de ses faces internes sont différentes et, par-là même, le taux de transfert non-radiatif peut diverger énormément. Ainsi, à 116.6°C, on n'observe toujours pas d'inhibition apparente sur la raie 852.2-nm. En revanche, comme prévu dans la théorie du chapitre 4, cette inhibition est déjà bien marquée sur le spectre à 455.5-nm. Le signal optovoltaïque montre également une inhibition centrée sur la résonance. Celle-ci est importante et laisse suggérer une

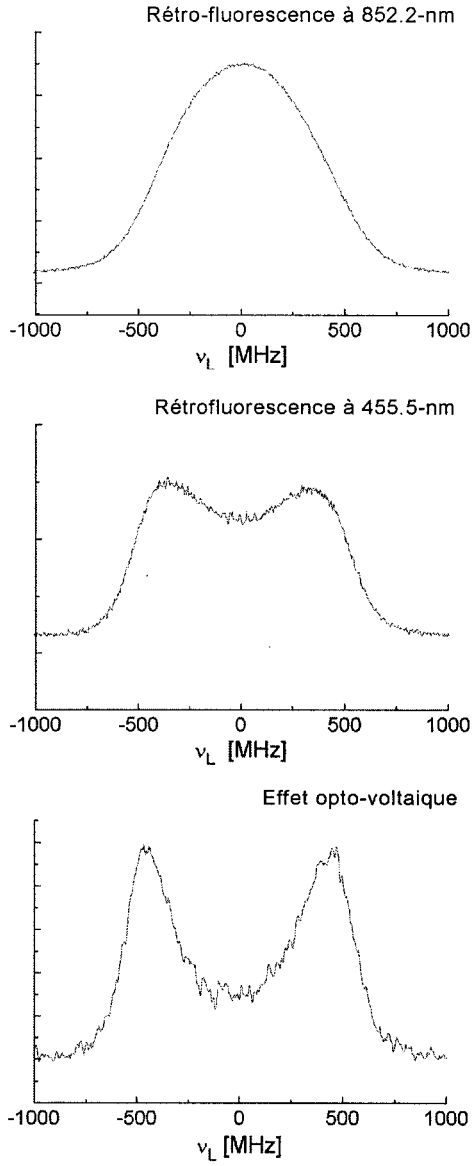


FIG. 7.9 – Spectres de rétro-fluorescence à 852.2-nm, 455.5-nm et spectres optovoltaïque induit par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ à 116.6°C pour une puissance laser de 15mW.

dépendance non-linéaire entre le signal optovoltaïque et la population du niveau $6^2P_{3/2}$.

La figure 7.10 présente une série de spectres optovoltaïques à 136°C pour différentes puissances du laser. Les courbes ont été normalisées en amplitude afin de permettre une visualisation simultanée sur un même graphe. Les amplitudes maximales de ces signaux se trouvent dans une plage comprise entre 30μV et 350mV correspondant à des puissances laser comprises entre 1mW et 30mW. A basse puissance, on retrouve une inhibition lorsque le laser est centré près de la résonance à 852.2-nm. Lorsque la puissance augmente, des pics secondaires, symétriques par rapport à la résonance, apparaissent. Ceux-ci sont extrêmement sensibles à la puissance du laser. Vers 7.5 mW, une raie centrale émerge sur la résonance et se superpose à l'inhibition. Au-delà de 10 mW, la raie centrale disparaît puis, progressivement, les structures secondaires.

Les variations des signaux spectraux optovoltaïques en fonction de la température sont présentées dans la figure 7.11 pour une puissance laser fixée à 10 mW. Comme pour le cas précédent, l'axe des ordonnées est donné en unité arbitraire. À 104.7°C, on obtient un profil similaire au spectre de rétro-fluorescence avec, au centre de la raie, une inhibition du signal. Quand la température augmente, des raies secondaires symétriques par rapport à la résonance apparaissent encore. Comme dans le cas de la puissance du laser, on remarque qu'une faible variation de la température (entre 128.8°C et 130.7°C) engendrent des changements

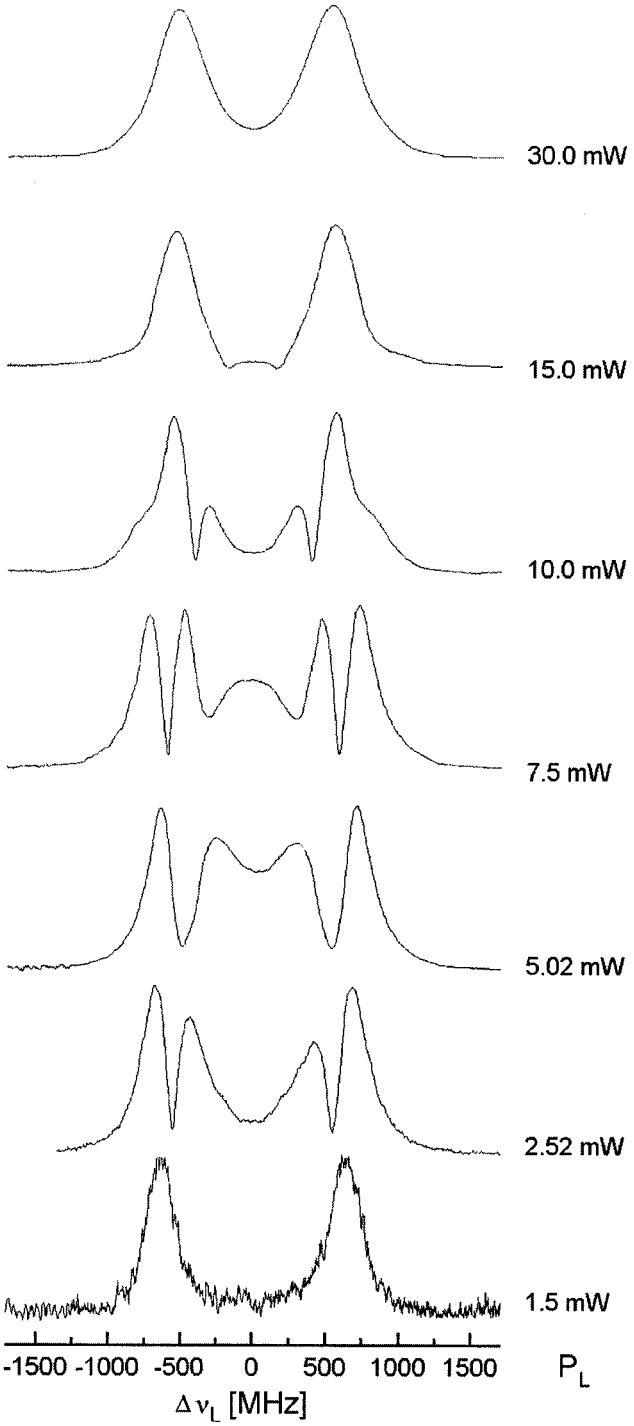


FIG. 7.10 – Spectres optovoltaïques induits par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ pour différentes puissances laser à 136°C.

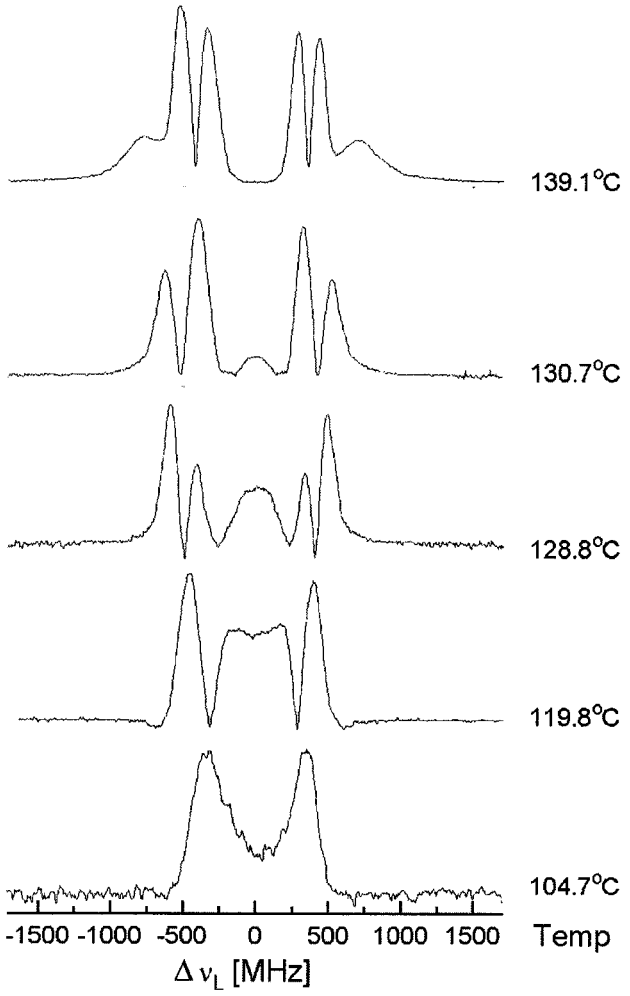


FIG. 7.11 – Spectres optovoltaïques induits par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ à différentes températures pour une puissance laser de 10 mW.

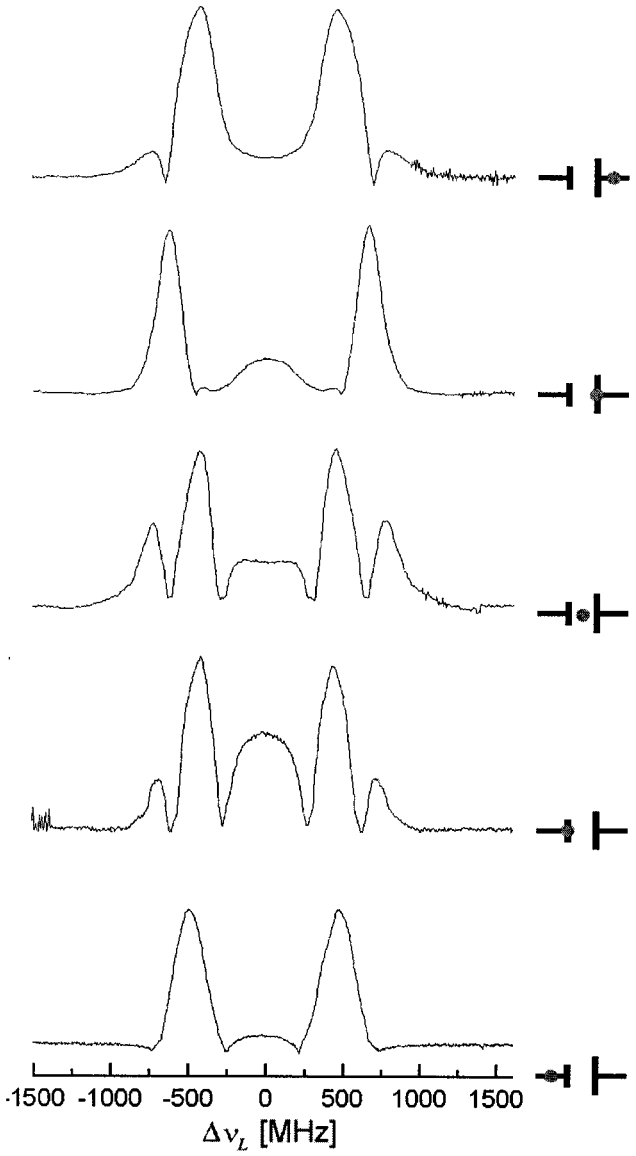


FIG. 7.12 – Variation du signal optovoltaïques induits par un balayage laser incident autour de la résonance $6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}$ à différentes positions d'entrée du laser à 138°C pour une puissance laser de 7,8 mW. La position du laser par rapport aux électrodes asymétriques est indiquée par un point gris à droite des spectres.

drastiques dans le profil des spectres. Entre 120 et 130^{0}C, on note la présence d'une raie centrale qui disparaît avant 139.1^{0}C. L'origine de ces structures, tout comme celles apparaissant dans la figure 7.10 reste, pour l'instant, inconnue.

La figure 7.12 présente un exemple de la dépendance du signal en fonction de la position du laser par rapport aux électrodes. Les modifications du signal résultant du changement de position du laser laissent également apparaitre une forte influence des électrodes dans l'effet optovoltaïque. Cette dépendance est néanmoins surprenante dans la mesure où le milieu est optiquement épais sur ces fréquences et que la fraction d'intensité laser parvenant jusqu'aux électrodes doit être minime.

7.2.4 Discussion

Nous avons entamé une étude par spectroscopie optovoltaïque d'une vapeur de césium optiquement épaisse soumise à un rayonnement laser. Nous avons pu mettre en évidence que la cellule de verre contenant une vapeur saturante de césium se comporte comme un générateur de courant sans apport d'une décharge ni d'un voltage externe.

Deux phénomènes peuvent contribuer à la génération de courant dans une vapeur de césium optiquement épaisse soumise à un faisceau laser incident :

- l'apparition d'une différence de potentiel lié à la polarisation des atomes excités par le faisceau laser ;

– l'apparition d'un courant liée à l'ionisation des atomes.

Dans ce dernier cas, on compte quatre mécanismes responsables de la création d'électrons :

- ionisation par impact électronique à un ou plusieurs niveaux : $A^* + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$;
- ionisation associative : $A^* + A^* \rightarrow A_2 + e^-$;
- collision inélastiques entre atomes excités : $A^* + A^* \rightarrow A^+ + A + e^-$;
- photoionisation directe : $A^* + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$.

Compte tenu des conditions expérimentales, on peut facilement éliminer certaines contributions.

Si la contribution principale venait de la polarisation des atomes excités, le profil du signal optovoltaïque devrait dépendre directement de la densité des atomes excités, c'est à dire, suivre le même profil que le signal de rétro-fluorescence direct vu dans le chapitre 3, exception faites de l'absence de pertes liées à l'auto-absorption. Les résultats expérimentaux nous montrent immédiatement que ce n'est pas le cas.

Dans le cas de l'ionisation des atomes, on peut négliger la contribution par impact électronique à un ou plusieurs niveaux pour deux raisons :

1. nous ne sommes par en régime de décharge, donc la vapeur n'est pas un plasma,

2. l'irradiation se fait dans un volume de vapeur très réduit par rapport aux dimensions de la cellule. Les électrons diffusent donc rapidement en dehors de la zone où se trouve les atomes excités.

Il ressort que la probabilité de collisions entre un atome excité et un électron libre reste très faible. Les températures utilisées sont également beaucoup trop faibles pour produire de l'émission thermo-électronique.

L'énergie d'un photon laser ($h\nu_L = 1.45$eV) n'est pas suffisamment élevée pour produire une ionisation directe des atomes du niveau fondamental ($E_i = 3.89$ eV), ni produire un effet photoélectrique sur la surface du verre et des électrodes, le travail de sortie de l'électron pour un film solide de césium étant de 2.14 eV.

Les seules sources restantes d'ionisation sont l'ionisation associative et les collisions, les deux impliquant une collision et un transfert d'énergie entre deux atomes excités (similaire à l'effet *pooling*). Le profil du signal optovoltaïque devrait donc présenter un profil similaire à celui de 455.5-nm quoique avec des pentes plus prononcées (dues au fait que l'ionisation nécessite, suivant le chemin suivi, des collisions inélastiques multiples entre atomes excités). Ce type de profil se retrouve à basse température ou à faible puissance laser dans nos relevés expérimentaux. En revanche, l'apparition de structures secondaires ne peut s'interpréter par ce mécanisme.

D'autres paramètres peuvent aussi entrer en ligne de compte dans l'interprétation des spectres optovoltaïque (rôle de la surface métallisée, effets non-linéaires induits par une puissance laser élevée, effets collectifs d'atomes excités près d'une surface,...).

Des expériences additionnelles sont nécessaires avant d'aborder toute investigation théorique visant à élucider l'origine de ces effets. Une étude systématique des caractéristiques courant-voltage en fonction de la température de la cellule et de la puissance du faisceau laser est à réaliser. Le rôle des électrodes est à étudier. Des mesures effectuées sur des cellules contenant différent types d'électrodes placées à différentes distances de la fenêtre d'entrée du laser peuvent être envisagés.

L'influence de la population du niveau $6^2P_{3/2}$ dans le signal optovoltaïque pourrait aussi être analyser en ajoutant une deuxième source laser en 794.3-nm qui dépeuplerait le niveau $6^2P_{3/2}$ par la transition $6^2P_{3/2} \rightarrow 8^2S_{1/2}$.

7.2.5 Conclusion

Ces expériences préliminaires montrent de manière concluante qu'il est possible d'obtenir un signal optovoltaïque d'excellent rapport signal sur bruit dans une vapeur de césium en l'absence de décharge et sans l'apport d'un champ électrique externe. La modélisation du signal permettrait d'envisager la mise au point d'une nouvelle méthode de spectroscopie laser extrêmement sensible à

son environnement (température, fréquence et puissance du laser incident, géométrie de la cellule,...) qui autoriserait l'investigation de nouveaux processus atomiques et moléculaires dans une cellule de vapeur métallique optiquement épaisse non perturbé par un voltage extérieur.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 7

[Bachor (1982)]

H.-A. Bachor, P.J.Manson, R.J. Sandeman, "Optogalvanic detection as a quantitative method in spectroscopy," Optics Communications **43**, 337-342 (1982).

[Barbieri (1990)]

B. Barbieri, N. Beverini, A. Sasso, "Optogalvanic spectroscopy," Reviews of Modern Physics **62**, 603-644 (1990).

[Cavasso-Filho *et al.* (2001)]

R.L. Cavasso-Filho, A. Mirage, A. Scalabrin, D. Pereira, F.C. Cruz, "Laser spectroscopy of calcium in hollow-cathode discharges," Journal of the Optical Society of America B **18**, 1922-1927 (2001).

[Foote and Molher (1925)]

P.D. Foote and F.L. Molher, "Photo-Electric Ionization of Caesium Vapor," Phys. Rev. **26** 195-207 (1925).

[International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications (1983)]

International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications, "International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications," Journal de Physique Colloque **44** no. C-7 (1983).

[Levesque *et al.* (1997)]

S. Levesque,J.-M. Gagné, F. Babin, "Optogalvanic photoionization spectroscopy," J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **30** 1331-1346 (1997).

[Metiu (1984)]

H. Metiu, "Surface enhanced spectroscopy," Progress in Surface Science, Vol. 17, 153-320 (1984).

[Ochkin *et al.* (1984)]

V.N. Ochkin, N.G. Preobrazhenskii, N.N. Sobolev, and N.Ya. Shaparev, "Optogalvanic effect in plasmas and gases," Soviet Physics - Uspekhi **29**, 260-280 (1986).

[Roesch (1983)]

L.P. Roesch, "Optogalvanic detection of $7S$-nP transitions in cesium," Optics Communications **44**, no. 4, 259-261 (1983).

[Sagle *et al.* (1996)]

J. Sagle, R.K Namiotka, and J. Huennekens, "Measurement and modelling of intensity dependent absorption and transit relaxation on the cesium D_1 line," Journal of Physics B, **29** 2629-2643 (1996).

AUTRES SOURCES NON CITÉES

W. Demtröder, "Laser spectroscopy : basic concepts and instrumentation," 2nd enlarged ed. Berlin : Springer-Verlag, (1996).

V. S. Letokhov, "Nonlinear laser spectroscopy". Springer series in optical sciences, vol. **4**, Springer-Verlag (1977)

K. Shimoda, "High-resolution laser spectroscopy," Topics in Applied physics vol. **13** Springer-Verlag pp. 94-171 (1976).

Discussion et conclusion

L'objectif de ce travail était de présenter une nouvelle technique d'analyse spectroscopique non-destructive de l'interface entre un verre et une vapeur en milieu optiquement épais. Cette technique, la spectroscopie laser en rétro-fluorescence, consiste à observer le signal émis par la vapeur dans la direction opposé au faisceau laser excitateur.

Dans une première phase, nous avons caractérisé l'interface vapeur – surface et proposé un développement théorique afin d'interpréter le signal émis autour de la raie de résonance correspondant à la fréquence du laser. Cette première caractérisation a mis en évidence la présence d'une zone de transfert non-radiatif qui dissipent l'énergie des atomes excités dans la surface. Un ajustement paramétrique sur les spectres expérimentaux nous à permis d'obtenir une première méthode d'évaluation de ce taux de transfert non-radiatif.

Par la suite, nous avons utilisé cette technique pour analyser les transferts

d'énergie interne par collisions inélastiques entre atomes excités dans une vapeur optiquement épaisse. Nous avons choisi d'étudier la raie 455.5-nm (correspondant à la transition $7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) dans une vapeur soumise à un balayage laser en fréquence autour de 852.2-nm (correspondant à la transition $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$). Le choix de cette raie est justifié par le fait que l'intensité de la raie 455.5-nm reste donc toujours relativement élevée dans les échelles de températures où nous travaillons ce qui nous permet de limiter la puissance du faisceau laser et, par-là même, de demeurer en régime linéaire. Les spectres relevés en 455.5-nm ont confirmé la théorie établie dans la première partie de cette étude, à savoir la présence d'une région dissipative à l'interface paroi-vapeur. De plus, comme le peuplement du niveau $7^2P_{3/2}$ dépend du carré de la densité des atomes excités en $6^2P_{3/2}$, la variation de l'intensité du signal de rétro-fluorescence en fonction de la fréquence du laser est beaucoup plus sensible. Ceci nous à permis de caractériser une deuxième méthode plus précise d'évaluation du taux de transfert non-radiatif. Les résultats obtenus concordent avec les conclusions de la première phase de l'étude.

Ce travail sur les collisions nous a amené à nous intéresser au cas particulier de la raie 894.3-nm. En effet, cette raie, bien que présentant un spectre de rétro-fluorescence variant avec la fréquence du laser de manière typiquement *"pooling"* à une intensité qui, pour une fréquence donnée, varie linéairement

avec la puissance du laser et donc semble ne pas dépendre, comme la raie 455.5-nm, du carré de l'intensité des atomes excités en $6^2P_{3/2}$. La théorie classique du peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ veut que ce niveau soit peuplé par un transfert direct à partir du niveau $6^2P_{3/2}$ par collision avec un atome à l'état fondamental. Mais cette théorie n'a été établie qu'à partir de résultats dans une vapeur optiquement mince. Nous avons montré que, dans le cas d'un milieu optiquement épais, la mesure du rapport entre l'intensité du spectre en 894.3-nm et en 852.2-nm en rétro-fluorescence n'est pas constante. Il s'ensuit qu'il doit exister un mécanisme de peuplement du niveau $6^2P_{1/2}$ encore inconnu qui devient dominant dans ce type de milieu.

Les études de ces trois premières phases ont été réalisées en considérant que les populations d'atomes excités étaient entierement thermalisées. Néanmoins, la présence, sous certaines conditions de températures, de structures sub-Doppler liées aux niveaux hyperfins de $6^2P_{3/2}$ implique une sélection sur les classes d'atomes susceptible d'émettre et, par la même, montrent qu'une partie de ces atomes doit rester en vol libre. Nous avons entrepris une étude phénoménologique permettant d'attribuer les structures sub-Doppler à l'influence de la paroi sur la distribution des vitesses de ces atomes

La spectroscopie laser de rétro-fluorescence s'est avérée être un outil puissant d'analyse non destructive des interactions atomes – laser près d'une surface. C'est, à notre connaissance, la seule technique spectroscopique de cette nature

permettant l'analyse des interactions entre atomes en milieu optiquement épais. Cette méthode présente aussi l'avantage d'être très simple à mettre en application. Elle peut s'adapter à n'importe quel type de cellule et à d'autres atomes. Une étude sur le Rubidium a d'ailleurs été envisagée. Bien que le modèle mathématique soit relativement simple (utilisation de grandeurs effective dues à l'aspect non-local des interactions, absence de piégeage, angle solide très étroit) nous avons pu accéder à des grandeurs physiques associées à la zone de champ proche.

D'autres applications de la spectroscopie laser de rétro-fluorescence sont envisagées.

- Spectroscopie en milieu saturé. Jusqu'à maintenant, nous avons toujours gardé des intensités laser suffisamment faibles pour éviter les phénomènes de saturation. Néanmoins, l'étude des interactions entre les atomes près d'une paroi et une onde électromagnétique saturante constitue un nouveau champ de recherche fort intéressant. Des spectres relevés à fortes intensités laser montrent des profils très particuliers qui varie avec la température et la puissance du laser. Aucunes études n'ont pour l'instant permis d'interpréter ces profils.
- Interactions avec différents types de surface. Le taux d'absorption dans la zone de champ proche et le transfert non-radiatif dépendent de la nature de la surface ainsi que de ses capacités d'adsorption. La spectroscopie laser

en rétro-fluorescence pourrait s'avérer un outil commode et très simple à mettre en application pour sonder à distance et de manière non-destructive les propriétés d'une surface. On peut, notamment, envisager l'étude de surfaces métalliques dont certaines résonances plasmiques correspondent à une résonance atomique de la vapeur.

- Application d'un champ extérieur. En modifiant les caractéristiques de la vapeur et de la surface par l'application d'un champ électrique ou magnétique, on devrait modifier l'interaction dans le champ proche qui pourraient être observables en rétro-fluorescence.
- Utilisation de cellules minces de longueur variable. Ces cellules permettrait d'étudier l'émission associée aux interactions avec deux interfaces,...

On peut aussi envisager d'autres procédés complémentaires pour l'analyse des interactions atomes excités – surface. En effet, si la spectroscopie laser en rétro-fluorescence s'avère très efficace pour étudier la plupart des processus de transfert radiatif dans la vapeur (émission spontanée, transfert non-radiatif à la surface, transfert par collisions entre atomes), elle est en revanche peu sensible aux processus d'ionisation. Même si des bandes moléculaires de dimères, crées par collisions atomiques, ont pu être observées à hautes températures et à fortes intensités laser, la densité du Cs_2 reste, en général, trop faible dans nos conditions expérimentales habituelles pour permettre une analyse de ses processus de formation. Pour mieux connaître ces processus électriques dans la vapeur,

nous avons adjoint à la spectroscopie laser en rétro-fluorescence, une autre technique, la spectroscopie laser opto-voltaïque. Ce procédé diffère de la spectroscopie optogalvanique dans la mesure où il ne nécessite pas la présence d'une décharge électrique. C'est la première fois à notre connaissance que l'on étudie une vapeur atomique par ce type de procédé. Nous avons obtenu des résultats préliminaires très prometteurs, en parallèle avec la spectroscopie en rétro-fluorescence. Nous sommes donc en mesure d'étudier simultanément les transferts d'énergie de relaxation et d'ionisation dans la vapeur. Ces deux techniques conjuguées devraient nous permettre d'obtenir une meilleure compréhension des processus atomiques dans une vapeur saturante optiquement épaisse.

Bibliographie générale

[Akul'shin *et al.* (1982)]

A.M. Akul'shin, V.L. Velichanskii, A.S. Zibrov, V.V. Nikitin, V.V. Sautenkov, E.K. Yurkin, and N.V. Senkov, "Collisional broadening of intra-Doppler resonances of selective reflection on the D_2 line of cesium, ", JETP Letters **36**, 303-307 (1982).

[Bachor *et al.* (1982)]

H.-A. Bachor, P.J.Manson, R.J. Sandeman, "Optogalvanic detection as a quantitative method in spectroscopy," Optics Communications **43**, 337-342 (1982).

[Barbieri (1990)]

B. Barbieri, N. Beverini, A. Sasso, "Optogalvanic spectroscopy," Reviews of Modern Physics **62**, 603-644 (1990).

[Bordo *et al.* (2001)]

V.G. Bordo, J. Loerke, L. Jozefowski, and H.-G. Rubahn, "Two-photon laser spectroscopy of the gas boundary layer in crossed evanescent

and volume waves", Phys. Rev. A, **64**, pp 012903/1-11 (2001).

[Borodin and Komarov (1974)]

V.M. Borodin and I.V. Komarov, "Doubling of excitation in the case of thermal collision of resonantly excited cesium atoms," Opt. Spectrosc. **36** 145-149 (1974).

[Bouchiat *et al.* (1999)]

M.A. Bouchiat, J. Guéna, PH. Jacquier, M. Lintz, and A.V. Papoyan, "Electrical conductivity of glass and sapphire cells exposed to dry Cesium vapor," Appl. Phys. B **68**, 1109-1116 (1999).

[Briaudeau (1998)]

S. Briaudeau, "Spectroscopie à haute résolution en vapeur confinée," thèse de doctorat, Université Paris XIII, France (1998).

[Briaudeau *et al.* (1999)]

S. Briaudeau, D. Bloch, and M. Ducloy, "Sub-Doppler spectroscopy in a thin film of resonant vapor," Physical Review A **59**, 3723-3735 (1999).

[Cavasso-Filho *et al.* (2001)]

R.L. Cavasso-Filho, A. Mirage, A. Scalabrin, D. Pereira, F.C. Cruz, "Laser spectroscopy of calcium in hollow-cathode discharges," Journal of the Optical Society of America B **18**, 1922-1927 (2001).

[Chance *et al.* (1975)]

R. R. Chance, A. Prock, and R. Silberg, "Comments on the classical theory of energy transfer," J. Chem. Phys. **62,** 2245-2253 (1975).

[Chao *et al.* (1997)]

Y. C. Chao, L. S. O. Johansson, and R. I. G. Uhrberg, "Layer growth of Cs on Si(100)$c(4\times2)$ studied with photoelectron spectroscopy," Phys. Rev. B **56,** 15 446-15 451 (1997).

[Chevrollier *et al.* (1991)]

M. Chevrollier, D. Bloch, G. Rahmat, and M. Ducloy, "Van der Waals-induced spectral distorsions in selective-reflection spectroscopy of Cs vapor : the strong atom-surface interaction regime," Optics Lett. **16,** 1879-1881 (1991).

[Chevrollier (1992)]

M. Chevrollier, "Spectroscopie de réflexion sélective à une interface diélectrique–vapeur," thèse de doctorat, Université Paris-Nord, France (1992).

[Chevrollier *et al.* (1992)]

M. Chevrollier, M. Fichet, M. Oria, G. Rahmat, D. Bloch, and M. Ducloy, "High resolution selective reflection spectroscopy as a probe of long-range surface interaction : measurement of the surface van der

Waals attraction exerted on excited Cs atoms", J. phys. II France, **2**,pp 631-657 (1992).

[Cojan (1954)]

J. L. Cojan, "Contribution à l'étude de la réflexion sélective sur les vapeurs de mercure de la radiation de résonance du mercure," Ann. Phys. (Paris) **2**, p 385 (1954).

[Cowan and Dieke (1948)]

R. D. Cowan and G. H. Dieke, "Self-absorption of spectrum lines," Rev. Mod. Phys. **20**, 418-455 (1948).

[de Clercq *et al.* (1984)]

E. De Clercq, M. De Labachellerie, G. Avila, P. Cerez and M. Tetu, "Laser diode optically pumped Caesium beam," J. Physique **45**, p 239-247 (1984).

[de Tomasi *et al.* (1997)]

F. de Tomasi, S. Milosevic, P. Verkerk, A. Fioretti, M. Allegrini, Z.J. Jabbour, and J. Huennekens, "Experimental study of caesium $6P_J$ $+6P_J \rightarrow 7P_{J'}+ 6S$ energy pooling collisions and modelling of the excited atom density in the presence of optical pumping and radiation trapping", J. Phys. B : At. Mol. Phys. **30**, pp 4991-5008 (1997).

[Dobrolezh *et al.* (1975)]

B.V. Dobrolezh, A.N. Klyucharev, and V. Yu. Sepman, "Determination of the rate constant of associative ionization process in optically excited cesium vapor," Opt. Spectrosc. **38** 630-632 (1975).

[Ducloy et Fichet (1991)]

M. Ducloy and M. Fichet," General Theory of frequency modulated selective reflection. Influence of atom surface interaction", J. Phys. II **1**, p 1429 (1991).

[Fichet *et al.* (1995)]

Fichet, F. Schuller, D. Bloch, and M. Ducloy, "Van der Waals interactions between excited-state atoms and dispersive dielectric surfaces," Phys Rev. A **51,** 1553-1564 (1995).

[Foote and Molher (1925)]

P.D. Foote and F.L. Molher, "Photo-Electric Ionization of Caesium Vapor," Phys. Rev. **26** 195-207 (1925).

[Gagné *et al.* (2002)]

J.-M. Gagné, K. Le Bris,and M.-C. Gagné, "Laser energy pooling processes in an optically thick Cs-vapor near a dissipative surface", . Opt. Soc. Am. B **19** 2852-2862 (2002).

[Hansen (1984)]

W. Hansen (1984), "The application of polarisation-influenced Thomas-Fermi ion models to alkali-atom transitions," J. Phys. B : At. Mol. Phys. **17**, 4833-4850 (1984).

[Huennekens *et al.* (1995)]

J. Huennekens, R.K. Namiotka, J. Sagle, Z. J. Jabbour, and M. ALLEGRINI "Thermalization of velocity-selected excited-state populations by resonance exchange collisions and radiation trapping", Physical Review A **51**, 4472-4482 (1995).

[Hummer and Kunasz (1976)]

D. G. Hummer and P.B. Kunasz, "Migration of excitation in transfer of spectral line radiation," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **16**, 77-96 (1976).

[International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications (1983)]

International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications, "International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications," Journal de Physique Colloque **44** no. C-7 (1983).

[Jabbour *et al.* (1996)]

Z.J. Jabbour, R.K. Namiatka, J. Huennekens, M. Allegrini, S. Milosevic, and F. de Tomasi, "Energy pooling collisions in Cesium : $6P_J$ $+6P_J \rightarrow 6S+ (nl = 7P, 6D, 8S, 4F)$," Phys. Rev. **A54**, pp 1372-1384 (1996).

[Klyucharev and Lazarenko (1972)]

A.N. Klyucharev and A.V. Lazarenko, "Study of the fluorescence spectrum of cesium vapor excited by the light of 852.1-894.3-nm resonance lines," Opt. Spectrosc. **32** 576-577 (1972).

[Kopfermann(1958)]

H. Kopfermann, "Nuclear moments," Pure and applied physics **2**, Academic Press Inc., New York (1958).

[Krause (1975)]

L. Krause , "The excited state in chemical physics," edited by J. W. Mc Gowan, Wiley, New York, pp 267-316 (1975).

[Le Bris *et al.* (2001)]

K. Le Bris, J.-M. Gagné, F. Babin, and M.-C. Gagné, "Characterization of the retrofluorescence inhibition at the interface between glass and optically thick Cs vapor", J. Opt. Soc. Am. B **18**, pp 1701-1710 (2001).

[Levesque *et al.* (1997)]

S. Levesque,J.-M. Gagné, F. Babin, "Optogalvanic photoionization spectroscopy," J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **30** 1331-1346 (1997).

[Lintz and Bouchiat (1998)]

M. Lintz and M.A. Bouchiat, "Dimer destruction in a Cs vapor by a laser close to atomic resonance," Phys. Rev. Lett. **80,** 2570-2773 (1998).

[Metiu (1984)]

H. Metiu, "Surface enhanced spectroscopy," Progress in Surface Science, Vol. 17, 153-320 (1984).

[Molish *et al.* (1992)]

A. F. Molish, B. P. Oehry, and G. Magerl, "Radiation-trapping in a plane parallel slab," J. Quant. Spectrosc. radiat. Transfer **48,** 377-396 (1992).

[N.I.S.T.]

N.I.S.T. (National Institute of Standards and Technology),"Atomic spectra database," http ://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.

[Ochkin *et al.* (1984)]

V.N. Ochkin, N.G. Preobrazhenskii, N.N. Sobolev, and N.Ya. Shaparev, "Optogalvanic effect in plasmas and gases," Soviet Physics - Uspekhi **29**, 260-280 (1986).

[Oria *et al.* (1991)]

M. Oria, M. Chevrollier, D. Bloch, M. Fichet, and M. Ducloy, "Spectral observation of surface-induced Van der Waals attraction on atomic vapour," Europhys. Lett. **14,** 527-532 (1991).

[Roesch (1983)]

L.P. Roesch, "Optogalvanic detection of $7S$-nP transitions in cesium," Optics Communications **44**, no. 4, 259-261 (1983).

[Sagle *et al.* (1996)]

J. Sagle, R.K Namiotka, and J. Huennekens, "Measurement and modelling of intensity dependent absorption and transit relaxation on the cesium D_1 line," Journal of Physics B, **29** 2629-2643 (1996).

[Sautenkov *et al.* (1989)]

V. A. Sautenkov, A. M. Akul'shin, and V. L. Velichanski, "Selective reflection-method of intradoppler spectroscopy of optically dense gaseous media," J. Appl. Spectr. **50,** 189-192 (1989).

[Sasso *et al.* (1992)]

A. Sasso, W. Demtröder, T. Colbert, C. Wang, E. Ehrlacher, and J. Huennekens, "Radiative lifetimes, collisional mixing, and quenching of the cesium 5D/sub J/ levels," Phys.Rev A **45** 1670-1683 (1992).

[Schuurmans (1976)]

M. H. Schuurmans, "Spectral narrowing of selective reflection," J. Phys. (France) II **37**, p 469-485 (1976).

[Smith (1970)]

N. V. Smith, "Optical constants of rubidium and Cesium from 0.5 to 4.0 eV," Phys. Rev. B **2,** 2840-2849 (1970).

[Sobel'man (1972)]

I.I. Sobel'man, "Introduction to the theory of atomic spectra," p. 297, International series of monographs in natural philosophy, **V. 40**, Pergamon Press, Oxford, 609 pages (1972).

[Tam *et al.* (1978)]

A. C. Tam, T. Yabuzaki, S. M. Curry, M. Hou, and W. Happer, "Inelastic cross sections in Cs(n^2D_J)+Cs($6^2S_{1/2}$) collisions," Phys. Rev. A **17** 1862-1867 (1978).

[Tennant *et al.* (1998)]

D.A. Tennant, D. McMorrow, M. Zinkin and E. Farhi, Mfit v4.2, a Matlab$^{(R)}$ tool for curve analysis and fitting (1998).

[Taylor and Langmuir (1937)]

J.B. Taylor and I. Langmuir, "Vapour pressure of Caesium by the positive ion method," Phys. Rev, **51**, 753 (1937).

[Vadla (1998)]

C. Vadla, "Energy pooling in caesium vapour : Cs*($6P_J$)+Cs*($6P_{J'}$) to Cs($6S$)+Cs**($6D$)," Eur. Phys. J. D **1** 259-64 (1998).

[Vadla *et al.* (1996)]

C. Vadla, K. Niemax, and J. Brust, "Energy pooling in cesium vapor," Z. Phys. D **37** 241-247 (1996).

[Vuletic *et al.* (1993)]

V. Vuletic, V.A. Sautenkov, C. Zimmermann, T.W. Hänsch, "Measurement of Cesium resonance line self-broadening and shift with doppler-free selective reflection spectroscopy," Optics Comm. **99,** 185-190 (1993).

[Vuletic *et al.* (1994)]

V. Vuletic, V. A. Sautenkov, C. Zimmermann, T. W. Hänsch, "Optical pumping saturation effect in selective reflection," Optics Comm. **108,** 77-83 (1994).

[Wylie and Sipe (1984)]

J. M. Wylie and J. E. Sipe, "Quantum electrodynamics near an interface," Phys. Rev. A **30,** 1185-1193 (1984).

[Yabuzaki *et al.* (1978)]

T. Yabuzaki, A.C. Tam, M. Hou, W. Happer, and S.M. Curry,"Preferential excitation transfer in Cs*(6D32/)-Cs(6S12/) collisions ," Opt.

Commun. **24** 305 (1978).

[Zajonc and Phelps (1981)]

A. G. Zajonc and A. V. Phelps, "Nonradiative transport of atomic excitation in Na vapor," Physical Review A **23,** 2479-2487 (1981).

[Zhao *et al.* (2001)]

K. Zhao, Z. Wu, and H. M. Lai, "Optical determination of alkali metal vapor number density in the vicinity (10^{-5} cm) of cell surface", J. Opt. Soc. Am. B, **18**, pp 1904-1910 (2001).

[Zinkin (1997)]

M. Zinkin, MFIT version 0.3 (1997) http ://www.ill.fr/tas/matlab/.

AUTRES SOURCES NON CITÉES

W. Demtröder, "Laser spectroscopy : basic concepts and instrumentation," 2nd enlarged ed. Berlin : Springer-Verlag, (1996).

H. G. Kuhn, "Atomic spectra," 2nd ed. : Longmans, (1969).

V. S. Letokhov, "Nonlinear laser spectroscopy". Springer series in optical sciences, v**4**, Springer-Verlag (1977)

J. Oxenius, "Kinetic theory of particles and photons : Theoretical foundations of non-LTE plasma spectroscopy," Springer Series in Electrophysics v20, Springer-Verlag, (1986).

K. Shimoda, and N. Bloembergen, "High-resolution laser spectroscopy," Topics in applied physics ; v. 13 Berlin ; New York : Springer-Verlag (1976).

I. I. Sobel'man, "Atomic spectra and radiative transitions," Springer series in chemical physics v. 1 (1979).

Annexe I

PARAMÈTRES ATOMIQUES DU CÉSIUM

I.1 ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES

Le césium 133 (du latin *caesius* bleu ciel) est un élément de la famille des alcalins. C'est un métal de couleur gris argenté qui se trouve en quantité dans un minéral appelé pollucite. Cet atome partage avec le Brome, le Mercure et le Francium la particularité de se trouver à l'état liquide à température relativement basse ; sa température de fusion n'est que de 28.44^o C. Le ^{133}Cs est le seul isotope naturellement stable du césium. Néanmoins, il existe 11 isotopes radioactifs majeurs produit par fission nucléaire. Seuls les isotopes ^{134}Cs, ^{135}Cs et ^{137}Cs ont des durées de vie relativement longues (respectivement 2.1 ans, 2.3×10^6 ans et 30 ans). Les durées de vie des autres isotopes sont inférieures à 2 semaines. Dans nos travaux, nous n'utilisons que du ^{133}Cs aussi appelé Cs I ; par défaut le terme césium ne désigne donc que cet isotope.

Le césium possède l'insigne honneur d'être à la base de la mesure SI de l'unité de temps. La seconde est en effet définie par "la durée de 9 192 631 770

périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133" (*définition de la 13ème Conférence des Poids et Mesures de 1967*).

Au-delà de ces particularités, le césium est aussi l'atome possédant le seuil d'ionisation le plus bas (3.8939 eV). Ceci permet des manipulations et des études difficilement réalisables sur la plupart des autres atomes hors état plasmique. En effet, le faible espacement énergétique entre les niveaux nous permet d'étudier sans décharges des phénomènes tel que l'effet *pooling* ou la photoionisation à l'aide d'une simple diode-laser I.-R.

Les cellules utilisées au cours de cette étude sont remplies par une quantité suffisante de césium pour que l'on ait toujours une une vapeur saturante dans nos conditions expérimentales. Nous pouvons ainsi modifier la densité atomique de la vapeur de césium n_g (cm^{-3}) en modifiant simplement la température T (^{o}K). La relation entre ces deux paramètres est donnée par la formule de Taylor et Langmuir (1937) :

$$\log\ P = 11.0531 - 1.35 \log T - 4041/T, \tag{I.1}$$

et par la relation :

$$n_g = 9.65 \times 10^{18} P/T, \tag{I.2}$$

où P est la pression en Torr. La courbe correspondante est présentée dans la

figure I.1.

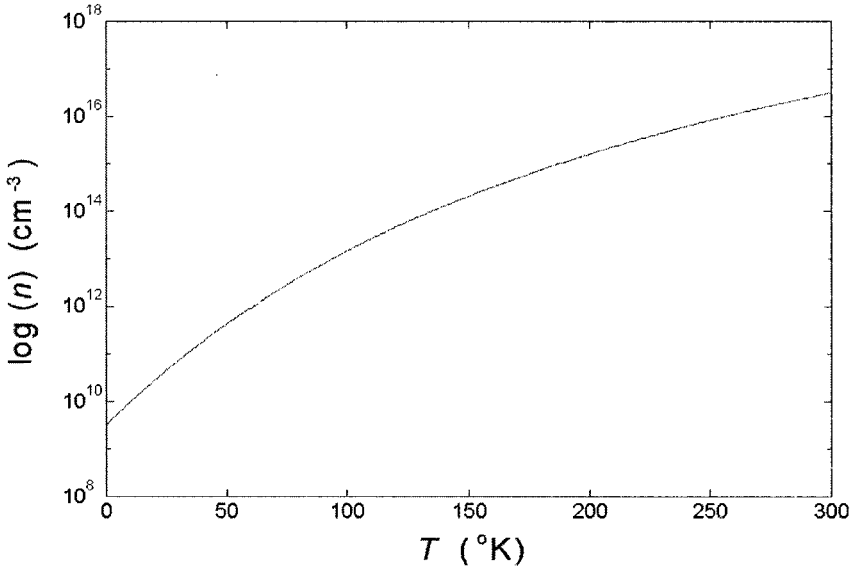


FIG. I.1 – Densité atomique du césium en fonction de la température de la vapeur

I.2 DONNÉES SPECTROSCOPIQUES

I.2.1 Configuration atomique du césium

Un état atomique à un électron est défini par les nombres quantiques $n\,l\,j\,m_j$. n représente le nombre quantique principal et l, le nombre quantique du moment angulaire orbital tel que $l = 0,\ 1,\ 2,\ ...,\ n-1$. j symbolise le moment angulaire obtenu par couplage entre l et le moment angulaire du spin s égal à $1/2$ pour un électron. m_j représente la projection du moment angulaire sur une direction particulière. Les valeurs numériques de l sont remplacées dans les configurations atomiques par les lettres $s, p, d, f, g, h...$ correspondant aux nombres

0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ...

Le principe de Pauli interdisant à deux électrons de se trouver dans le même état quantique, le nombre maximal d'électrons possible dans une couche j est $2(2l+1)$. Un niveau est dit complet ou fermé quand tous ses états quantiques sont peuplés, l'ensemble des niveaux complets formant le cœur. Le couplage entre les électrons d'un niveau complet étant très fort, il est difficile de les en extraire.

Dans un atome à i électrons, le moment angulaire orbital total et le spin total sont obtenus par couplage LS tel que : $L = \sum_i l_i$ et $S = \sum_i s_i$. Le moment angulaire total devient dans ce cas $J = L + S$. Un niveau atomique va se définir selon la configuration ${}^{2S+1}L_J$.

Dans le cas des alcalins, le premier niveau incomplet ne possède qu'un seul électron. Comme le spin total et le moment angulaire orbital total des niveaux complets sont nuls, il n'existe aucun couplage entre l'électron extérieur et le cœur. Les nombres quantiques $n\,l\,j\,m_j$ sont donc appropriés pour désigner l'état de l'atome de césium. Cependant, pour des raisons d'uniformité avec des atomes à structures plus complexes, on utilise toujours la notation $n^{2S+1}L_J$ avec $L = l$ et $S = s$.

Le césium neutre possède 55 électrons. Sa configuration à l'état fondamental est celle du Xénon + 1 e^- dans la couche $6s$. Compte tenu de ce qui précède, la notation de l'état fondamental est simplement $6^2S_{1/2}$.

		$J = 1/2$			$J = 3/2$			
		$F = 3$	$F = 4$		$F = 2$	$F = 3$	$F = 4$	$F = 5$
$J = 1/2$	$F = 3$	33.4	100					
	$F = 4$	100	71.5					
$J = 3/2$	$F = 2$	45.4			25.2	37.8		
	$F = 3$	47.7	15.9		37.8	0	50.4	
	$F = 4$	34.1	47.7			50.4	24.2	38.8
	$F = 5$		100				38.8	100
$J = 5/2$	$F = 1$				23.1			
	$F = 2$				23.1	15.4		
	$F = 3$				11.5	33.6	8.6	
	$F = 4$					31.7	34.2	3.2
	$F = 5$						60.9	23.6
	$F = 6$							100

TAB. I.1 – Intensités relatives des composantes hyperfines du césium 133 pour $J = 1/2, 3/2, 5/2$

Les niveaux fins du césium sont $(2J+1)$ fois dégénérés. Le couplage entre le moment angulaire total J et le spin du noyau I (égale à $7/2$ pour ^{133}Cs) donnent les niveaux hyperfins F. Les intensités relatives de ces composantes sont tabulées dans l'ouvrage de Kopfermann (1958). La table A1.1 présente les données applicables au césium 133.

I.2.2 Raies atomiques du césium I du proche U.-V. au proche I.-R.

La table A1.2 représente une compilation de données spectrales sur les transitions atomiques du césium sur une bande comprise entre 387 nm et 921 nm. On y voit que les transitions les plus probables correspondent à des transitions $6^2X - 6^2X$ ($6\,^2P_{3/2}$ - $6^2S_{1/2}$, $6\,^2D_{3/2}$ - $6^2P_{1/2}$, $6^2P_{1/2}$ - $6^2S_{1/2}$ et $6^2D_{5/2}$ - $6^2P_{3/2}$).

Les transitions $7^2P_{3/2}$ - 6 $^2S_{1/2}$ (raie 455.5 nm) et $7^2P_{1/2}$ - $6^2S_{1/2}$ (raies 459.4 nm) ne correspondent pas à des probabilités de transitions très fortes. Néanmoins l'effet pooling entraînant un fort peuplement des niveaux 7^2P, les deux raies à 455.5 nm et 459.4 nm sont toujours très présentes sur les spectres obtenus par pompage laser à 852.2 nm. Ces caractéristiques font de la raie un 455.5 nm un choix très intéressant pour l'étude du pooling car elles permettent de simplifier considérablement l'étude analytique et numérique du profil de rétrofluorescence induite par pooling (c.f. chapitre 4).

Longueur d'onde **Å**	**Transition** $(j-i)$	A_{ji} **($10^6 s^{-1}$)**	**Réf.**
3877	8 $^2P_{3/2}$ - 6 $^2S_{1/2}$	0.38	[1]
3889	8 $^2P_{1/2}$ - 6 $^2S_{1/2}$	0.10	[1]
4555	7 $^2P_{3/2}$ - 6 $^2S_{1/2}$	1.88	[1]
4594	7 $^2P_{1/2}$ - 6 $^2S_{1/2}$	0.8	[1]
5467	10 $^2D_{3/2}$ - 6 $^2P_{1/2}$	1.62	[2]
5504	???		
5570	11 $^2S_{1/2}$ - 6 $^2P_{1/2}$	0.42	[2]
5635	10 $^2D_{3/2}$ - 6 $^2P_{3/2}$	0.31	[2]
	10 $^2D_{5/2}$ - 6 $^2P_{3/2}$	1.86	[2]
5664	9 $^2D_{3/2}$ - 6 $^2P_{1/2}$	2.48	[2]
5745	11 $^2S_{1/2}$ - 6 $^2P_{3/2}$	0.73	[2]
5845	10 $^2S_{1/2}$ - 6 $^2P_{1/2}$	0.48	[2]
	9 $^2D_{3/2}$ - 6 $^2P_{3/2}$	0.67	[2]
	9 $^2D_{5/2}$ - 6 $^2P_{32}$	2.88	[2]
6010	8 $^2D_{3/2}$ - 6 $^2P_{1/2}$	4.07	[2]
6034	10 $^2S_{1/2}$ - 6 $^2P_{3/2}$	1.18	[2]
6213	8 $^2D_{5/2}$ - 6 $^2P_{3/2}$	4.75	[2]
6217	8 $^2D_{3/2}$ - 6 $^2P_{3/2}$	0.80	[2]

Longueur d'onde Å	**Transition** $(j-i)$	A_{ji} ($10^6 \mathbf{s}^{-1}$)	**Réf.**
6354	$9\,^2S_{1/2}$ - $6\,^2P_{1/2}$	1.18	[2]
6586	$9\,^2S_{1/2}$ - $6\,^2P_{3/2}$	2.08	[2]
	$8\,^2F_{5/2}$ - $5\,^2D_{3/2}$	2.21	[2]
6628	$8\,^2F_{7/2}$ - $5\,^2D_{5/2}$	2.36	[2]
	$8\,^2F_{5/2}$ - $5\,^2D_{5/2}$	0.16	[2]
6723	$7\,^2D_{3/2}$ - $6\,^2P_{1/2}$	7.28	[2]
6824	$7\,^2F_{5/2}$ - $5\,^2D_{3/2}$	3.29	[2]
6870	$7\,^2F_{5/2}$ - $5\,^2D_{5/2}$	0.23	[2]
	$7\,^2F_{7/2}$ - $5\,^2D_{5/2}$	3.52	[2]
6973	$7\,^2D_{5/2}$ - $6\,^2P_{3/2}$	8.58	[2]
6983	$7\,^2D_{3/2}$ - $6\,^2P_{3/2}$	1.46	[2]
7228	$6\,^2F_{5/2}$ - $5\,^2D_{3/2}$	5.19	[2]
7279	$6\,^2F_{5/2}$ - $5\,^2D_{5/2}$	0.37	[2]
	$6\,^2F_{7/2}$ - $5\,^2D_{5/2}$	5.54	[2]
7609	$8\,^2S_{1/2}$ - $6\,^2P_{1/2}$	2.42	[2]
7944	$8\,^2S_{1/2}$ - $6\,^2P_{3/2}$	4.29	[2]
8015	$5\,^2F_{5/2}$ - $5\,^2D_{3/2}$	8.79	[2]
8079	$5\,^2F_{7/2}$ - $5\,^2D_{5/2}$	9.35	[2]
	$5\,^2F_{5/2}$ - $5\,^2D_{5/2}$	0.62	[2]
8521	$6\,^2P_{3/2}$ - $6\,^2S_{1/2}$	32.76	[1]
8764	$6\,^2D_{3/2}$ - $6\,^2P_{1/2}$	13.63	[2]
8943	$6\,^2P_{1/2}$ - $6\,^2S_{1/2}$	28.70	[1]
9172	$6\,^2D_{5/2}$ - $6\,^2P_{3/2}$	16.55	[2]
9208	$6\,^2D_{3/2}$ - $6\,^2P_{3/2}$	2.86	[2]

TAB. I.2: Raie atomique du césium du proche U.-V. au proche I.-R. A_{ji} représente la probabilité d'émission spontanée entre le niveau j et i.

[1] source du N.I.S.T .

[2] Hansen (1984), sachant que $A_{ji} = \dfrac{2\pi e^2}{m_e c \varepsilon_0 \lambda^2} \dfrac{g_i}{g_k} f_{ik} = \dfrac{6.6702 \times 10^{15}}{\lambda^2} \dfrac{g_i}{g_k} f_{ik}$ où S est la force de la transition.

I.2.3 Structures hyperfines du césium sur 6^2P

Le travail présenté dans cet exposé fait beaucoup intervenir le niveau $6P$. Ce niveau se compose de deux structures fines $6^2P_{1/2}$ et $6^2P_{3/2}$ séparées par environ $7.126.10^{15}$ Hz. Chaque structure fine se décompose elle- même en structures hyperfines dont les niveaux sont représentés sur la figure A1.2

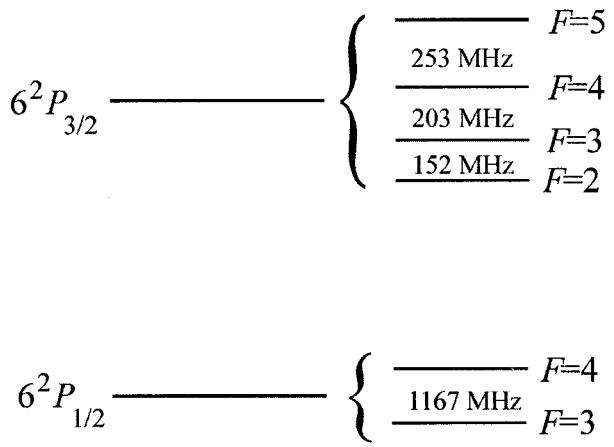


FIG. I.2 – Structures hyperfines du premier niveau excité du césium

L'écart relativement important entre les structures fines et même hyperfines de ce niveau permet un pompage très sélectif en fréquence.

I.2.4 Collisions Cs-Cs

Dans cette partie sont compilées les données publiées par différents auteurs sur les sections efficaces liées aux transferts d'énergie induits par effet pooling (Table A1.3) et aux processus d'ionisation associative (Table A1.4).

États avant collisions	**États après collisions**	**Section efficace $(cm)^2$**	**Réf.**
$\mathbf{6^2P + 6^2P}$	$\mathbf{6^2D + 6^2S}$		[2]
$6^2P_{1/2} + 6^2P_{1/2}$	$6^2D_{3/2} + 6^2S_{1/2}$	1.3×10^{-14}	
$6^2P_{1/2} + 6^2P_{1/2}$	$6^2D_{5/2}+6^2S_{1/2}$	8.0×10^{-15}	
$6^2P_{3/2} + 6^2P_{3/2}$	$6^2D_{3/2} + 6^2S_{1/2}$	2.7×10^{-15}	
$6^2P_{3/2} + 6^2P_{3/2}$	$6^2D_{5/2} + 6^2S_{1/2}$	5.6×10^{-15}	
$\mathbf{6^2P + 6^2P}$	$\mathbf{7^2P + 6^2S}$		[1]
$6^2P_{1/2} + 6^2P_{1/2}$	$7^2P_{1/2} + 6^2S_{1/2}$	1.05×10^{-15}	
$6^2P_{1/2} + 6^2P_{1/2}$	$7^2P_{3/2} + 6^2S_{1/2}$	5.48×10^{-16}	
$6^2P_{3/2} + 6^2P_{3/2}$	$7^2P_{1/2} + 6^2S_{1/2}$	5.02×10^{-17}	
$6^2P_{3/2} + 6^2P_{3/2}$	$7^2P_{3/2} + 6^2S_{1/2}$	5.02×10^{-17}	
$\mathbf{6^2P + 6^2P}$	$\mathbf{4^2F + 6^2S}$		[2]
$6^2P_{1/2} + 6^2P_{1/2}$	$4^2F_{5/2} + 6^2S_{1/2}$	$< 8.0\times 10^{-16}$	
$6^2P_{1/2} + 6^2P_{1/2}$	$4^2F_{7/2} + 6^2S_{1/2}$	$< 8.0\times10^{-16}$	
$6^2P_{3/2} + 6^2P_{3/2}$	$4^2F_{5/2} + 6^2S_{1/2}$	3.6×10^{-16}	
$6^2P_{3/2} + 6^2P_{3/2}$	$4^2F_{7/2} + 6^2S_{1/2}$	6.0×10^{-16}	
$\mathbf{6^2P + 6^2P}$	$\mathbf{8^2S + 6^2S}$		[2]
$6^2P_{1/2} + 6^2P_{1/2}$	$8^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$	$< 8.0\times 10^{-16}$	
$6^2P_{3/2} + 6^2P_{3/2}$	$8^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$	#5.2 $\times 10^{-16}$	
$6^2P + 5^2D$	7^2D(+0.25x8^2P) + 6^2S	2.8×10^{-14}	[3]
$5^2D + 5^2D$	$7^2F + 6^2S$	1.5×10^{-14}	[3]
$5^2D + 6^2S$	6^2P,$6^2S + 6^2S$	3.0×10^{-15}	[6]
$5^2D_{5/2} + 6^2S$	$5^2D_{3/2} + 6^2S_{1/2}$	3.6×10^{-15}	[6]
$6D_{3/2} + 6S_{1/2}$	$6P + 6P$	1.5×10^{-14}	[5]
	$6D_{5/2} + 6S_{1/2}$	2.7×10^{-14}	[7]
$6D_{5/2} + 6S_{1/2}$	$6P + 6P$	#1.7 $\times 10^{-14}$	[5]
	$X + X$	1.1×10^{-14}	[7]
$7^2D + 6^2S$	$8^2P + 6^2S$	2.0×10^{-15}	[3]
$7D_{5/2} + 6S_{1/2}$	X + X	5.3×10^{-14}	[7]
$7D_{3/2} + 6S_{1/2}$	$6P + 5D$	3.7×10^{-14}	[7]
	$7D_{5/2} + 6S_{1/2}$		

États avant collisions	États après collisions	Section efficace $(cm)^2$	Réf.
$8D_{3/2} + 6S_{1/2}$	$8D_{5/2} + 6S_{1/2}$	8.6×10^{-14}	[7]
$8D_{5/2} + 6S_{1/2}$	$X + X$ $6P + 5D$	3.6×10^{-14}	[7]
$9D_{3/2} + 6S_{1/2}$	$9D_{5/2} + 6S_{1/2}$	18.4×10^{-14}	[7]
$9D_{5/2} + 6S_{1/2}$	$6P + 7S$ $X + X$ $5D + 5D$	6.3×10^{-14}	[7]

TAB. I.3: Section efficace des collisions induisant un effet pooling

États avant collisions	États après collisions	Section efficace $(cm)^2$	Réf.
Cs (8^2S) +Cs (6^2P)	$Cs_2^+ + e^- + \Delta E$	$< 2.72\times10^{-16}$	[4]
Cs (9^2S) +Cs (6^2S)	$Cs_2^+ + e^- + \Delta E$	$< 2.72 \times 10^{-16}$	[4]
Cs (6^2P) + Cs (6^2P)	$Cs_2^+ + e^- + \Delta E$	$5.45\times1\,0^{-18}$	[4]
Cs (8^2P) +Cs (6^2S)	$Cs_2^+ + e^- + \Delta E$	3.27×10^{-17}	[4]
Cs (6^2D) +Cs (6^2S)	$Cs_2^+ + e^- + \Delta E$	$< 2.72 \times 10^{-17}$	[4]
Cs (7^2D) +Cs (6^2S)	$Cs_2^+ + e^- + \Delta E$	2.72×10^{-15}	[4]
Cs (8^2D) +Cs (6^2S)	$Cs_2^+ + e^- + \Delta E$	$< 2.72 \times 10^{-15}$	[4]
$Cs_2^+ + e^-$	Cs (6^2P) +Cs (6^2P) + ΔE		
$Cs_2^+ + e^-$	Cs (7^2D) + Cs (6^2S) + ΔE		
Cs_2* + Cs$(6S)$	Cs_2 + Cs $(6P)$	$\#10^{-19}$	[7]

TAB. I.4: Section efficace des processus d'ionisation associative

[1] de Tomasi *et al.* (1997)
[2] Jabbour *et al.* (1996)
[3] Vadla *et al.* (1996)
[4] Dobrolezh *et al.* (1975)
[5] Yabuzaki *et al.* (1978)
[6] Sasso *et al.* (1992)
[7] Tam *et al.* (1978)

I.3 RÉFÉRENCES DE L'ANNEXE I

[de Tomasi *et al.* (1997)]

F. de Tomasi, S. Milosevic, P. Verkerk, A. Fioretti, M. Allegrini, Z.J. Jabbour, J. Huennekens, "Experimental study of caesium $6P_J + 6P_J$ to $7P_J + 6S$ energy pooling collisions and modelling of the excited atom density in the presence of optical pumping and radiation trapping," J. Phys. B. **30** 4991-5008 (1997).

[Dobrolezh *et al.* (1975)]

B.V. Dobrolezh, A.N. Klyucharev, and V. Yu. Sepman, "Determination of the rate constant of associative ionization process in optically excited cesium vapor," Opt. Spectrosc. **38** 630-632 (1975).

[Hansen (1984)]

W. Hansen (1984), "The application of polarisation-influenced Thomas-Fermi ion models to alkali-atom transitions," J. Phys. B : At. Mol. Phys. **17**, 4833-4850 (1984).

[Jabbour *et al.* (1996)]

Z. J. Jabbour, R.K. Namiotka, J. Hunnekens, M. Allegrini, S. Milosevic, and F. de Tomasi, "Energy-pooling collisions in Cesium : $6P_J$+ $6P_J$ to $6S + (nl = 7P, 6D, 8S, 4F)$," Phys. Rev. A **54** 1372-1384 (1996).

[Kopfermann(1958)]

H. Kopfermann, "Nuclear moments," Pure and applied physics **2**, Academic Press Inc., New York (1958).

[N.I.S.T.]

N.I.S.T. (National Institute of Standards and Technology),"Atomic spectra database," http ://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.

[Tam *et al.* (1978)]

A. C. Tam, T. Yabuzaki, S. M. Curry, M. Hou, and W. Happer, "Inelastic cross sections in Cs(n^2D_J)+Cs($6^2S_{1/2}$) collisions," Phys. Rev. A **17** 1862-1867 (1978).

[Taylor and Langmuir (1937)]

J.B. Taylor and I. Langmuir, "Vapour pressure of Caesium by the positive ion method," Phys. Rev, **51**, 753 (1937).

[Sasso *et al.* (1992)]

A. Sasso, W. Demtröder, T. Colbert, C. Wang, E. Ehrlacher, and J. Huennekens, "Radiative lifetimes, collisional mixing, and quenching of the cesium 5D/sub J/ levels," Phys.Rev A **45** 1670-1683 (1992).

[Vadla *et al.* (1996)]

Vadla, K. Niemax, and J. Brust, "Energy pooling in cesium vapor," Z. Phys.D **37** 241-247 (1996).

[Yabuzaki *et al.* (1978)]

T. Yabuzaki, A.C. Tam, M. Hou, W.Happer, and S.M. Curry, "Preferential excitation transfer in Cs*($6D_{3/2}$)-Cs($6S_{1/2}$) collisions," Opt. Comm. **24** 305-310 (1978).

AUTRES SOURCES NON CITÉES

H. G. Kuhn, "Atomic spectra," 2nd ed. : Longmans, (1969).

I. I. Sobel'man, "Atomic spectra and radiative transitions," Springer series in chemical physics v. 1 (1979).

Annexe II

CALCULS NUMÉRIQUES

Dans cette annexe sont présentés les détails des calculs numériques effectués dans le cadre de ce travail. Ces calculs interviennent à plusieurs niveaux : dans l'étalonnage des spectres expérimentaux, dans les ajustements paramétriques et dans la simulation des spectres de rétro-fluorescence. Tous les programmes élaborés en vue de comparer nos résultats expérimentaux avec les théories développées dans les chapitres 3, 4, 5 et 6 ont été effectués sur le logiciel de calcul Matlab.

II.1 ÉTALONNAGE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX

Le balayage en fréquence du laser n'étant pas parfaitement linéaire, nous devons étalonner précisément nos spectres de rétro-fluorescence intégrée après acquisition des données expérimentales. A cette fin, une partie de notre faisceau laser est envoyé dans un Fabry Pérot (cf. les figures des montages expérimentaux). Les franges d'interférences en résultant sont captées par notre carte d'acquisition en même temps que le signal de rétro-fluorescence. L'écart entre

deux maxima nous permet d'étalonner notre balayage en fréquence. Le calcul du centre des franges d'interférence se fait par un simple calcul du barycentre.

Une fois l'étalonnage effectué, la transformation de l'échelle du balayage (en volt) en celle des fréquences (en Hertz) se fait manuellement en prenant pour références les structures fines (ou hyperfines suivant le cas) des spectres de réflexion sélective pris simultanément avec le signal de rétro-fluorescence.

```
% Programme FABRY.m
% Programme d'ajustement en fréquence par les franges du Fabry-Pérot
% K. Le BRIS
% Chargement du fichier
load FICHIER.dat;
funct=FICHIER;
% ---------------------------------------------
% Récupération des données du balayage du laser (en volt) et
% des intensités du profil du Fabry Pérot (en volt)
xx=funct( :,5);
zz=-funct( :,1);
zz=zz-min(zz);
% ---------------------------------------------
% Calcul des écarts entre les franges
X=xx;
Z=zz;
data=[X,Z];
outliers=(Z<(.15*max(Z)));
t=Z-Z;
outliers=[outliers t];
data(any(outliers'), :)=[];
X=data( :,1); Z=data( :,2);
n=length(X);
dff=zeros(size(X));
```

```
for i=1 :n-1
dff(i)=dff(i)+abs(X(i)-X(i+1)) ;
end ;
outliers=(dff<0.02) ;
t=X-X ;outliers=[outliers t] ;
data=[dff t] ;
data(any(outliers'), :)=[] ;
dfff=data( :,1) ;
% ----------
% Détermination du centre de chaques franges
baryc
plot(G) ;figure ;
% ----------
% Interpolation par polyfit
n=length(G) ;
dff=zeros(size(G)) ;
for i=1 :n-1
dff(i)=dff(i)+abs(G(i)-G(i+1)) ;
end ;
% ----------
% Élimination des points douteux
for l=2 :n-1
moy=mean(dff(l-1 :l+1)) ;
if dff(l)>1.5*moy
dff(l)=dff(l-1) ;
end ;
end ;
% ----------
% Élimination des effets de bords
dff(n)=(dff(n-1)+dff(n-2)+dff(n-3)+dff(n-4)+dff(n-5)+dff(n-6))/6 ;
dff(1)=dff(3) ;dff(2)=dff(3) ;
XX=0 :n-1 ;
XX=XX' ;
XX=XX.*10./(n-1)-5 ;
% ----------
```

```
%Calcul de la courbe associée à l'écart entre chaque points
c=polyfit(XX,dff,7) ;
fit=polyval(c,XX) ;
Y=c(1).*xx. 7+c(2).*xx. 6+c(3).*xx. 5+...
...c(4)*xx. 4+c(5)*xx. 3+c(6)*xx. 2+c(7)*xx+c(8) ;
plot(XX,dff,'o',XX,fit,xx,Y) ;
% ----------
% Ajustement des fréquences
a=Y/max(Y) ;
n=length(xx) ;
delta=zeros(size(xx)) ;
xxx=zeros(size(xx)) ;
xxx(1)=-5 ;
for i=2 :n
    delta(i)=delta(i)+(xx(i)-xx(i-1)) ;
    xxx(i)=xxx(i)+xxx(i-1)+delta(i)./a(i) ;
end ;
% ----------
% Échelle en fréquence (à ajuster pour chaque spectre)
xxx=xxx*(9.1926)/(MIN+MAX) ;
xxx=xxx+(-4.5963+MIN) ;
% ----------
% Sauvegarde
c=funct( :,3) ;d=funct( :,4) ;
datax=[funct( :,1) funct( :,2) c d funct( :,5)] ;
scanb =[datax xxx] ;
save FICHIER2.dat FICHIER2 /ascii ;
end ;
```

La sub-routine BARYC.m utilisée dans FABRY.m calcule le centre de gravité de chaque raie provenant du Fabry-Pérot.

```
% Baryc.m
% recherche du centre de gravité des raies du Fabry-Pérot
% K. LE BRIS
j=1 ;
p=0 ; g0=0 ;
G=zeros(size(dfff)) ;
for i=1 :n-1
    if (dff(i)<0.03)
        G(j)=g0+X(i).*Z(i) ;
        p=p+Z(i) ; g0=G(j) ;
    else
        if (p>0)
            G(j)=G(j)/p ;
            j=j+1 ;
            p=0 ; g0=0 ;
        end ;
    end ;
end ;
```

II.2 AJUSTEMENT PARAMÉTRIQUE DES RÉSULTATS THÉORIQUES AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'ajustement paramétrique se fait par une méthode de régression non linéaire par les moindres carrés (Levenberg-Marquardt). Plusieurs *freewares* ont intégré cette méthode dans leur logiciel d'ajustement paramétrique de raie d'absorption ou d'émission. Ces logiciels sont disponibles gratuitement sur le site de Matlab : http ://www.mathworks.com/.

Néanmoins, nos calculs étant beaucoup plus complexes qu'un simple ajustement sur une ou plusieurs raies d'absorption, il nous a fallu trouver un logiciel offrant plus de souplesse d'utilisation. C'est pour cela que nous avons sélectionné le *freeware* Mfit3 développé par M. Zinkin (1997). Ce programme, très utilisée, est téléchargeable gratuitement à ces adresses (liste non exhaustive) :

http ://www.fys.risoe.dk/fys/External/DesmondMcMorrow/
manuals/matlab/mfit/mfit.html

http ://harrahs.ssd.ornl.gov/~granroth/matlab/Mfit/

http ://xray.physics.ox.ac.uk/mfit/mfitold.htm

Une version plus récente, développée par D .A. Tennant *et al.* (1998) est actuellement disponible à l'adresse suivante pour des versions Matlab 4.2 et plus : http ://whisky.ill.fr/tas/matlab/doc/mfit4/. Néanmoins, pour des questions de commodités et de problèmes de compatibilité nous avons préféré rester à la version 3, utilisable également sur les anciennes versions de Matlab (4 et plus).

Ce *freeware* GUI (Graphic User Interface) a l'avantage de permettre à l'utilisateur de créer ses propres fichiers de fonctions sur lesquelles se fait l'ajustement paramétrique ainsi que de choisir le nombre de paramètres à ajuster. Ces paramètres peuvent également être fixés comme des constantes durant l'ajustement

La suite de l'annexe présente le listing des programmes et fonctions Matlab créées au laboratoire pour ajuster paramétriquement nos données expérimentales.

II.2.1 Ajustement paramétrique à 852.2 nm

Le programme GSS3I5.m permet l'ajustement paramétrique sur des raies de rétro-fluorescence intégrée à 852.2 nm en tenant compte des structures hyperfines du niveau fondamental $6^2S_{1/2}$ et excité $6^2P_{3/2}$. Les paramètres ajustables sont au nombre de 17. Il s'agit :

- des amplitudes des deux raies $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}(F_g = 4)$ et $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ $(F_g = 3)$ séparées l'une de l'autre de 9.192 GHz,
- des centres effectifs des raies d'émission provenant du champ lointain, l'écart entre les structures hyperfines du niveau excité étant bien connu,
- des largeurs gaussiennes et collisionnelles des raies hyperfines dans le champ lointain. Néanmoins, la largeur collisionnelle restant toujours relativement faible par rapport à la largeur Doppler, elle est prise égale pour les deux raies hyperfines $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\,(F_g = 4)$ et $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}\,(F_g = 3)$,
- des amplitudes de l'absorption dans le filtre (c.a.d la profondeur optique),
- des entres effectif des raies d'absorption de la zone de champ proche,
- des largeurs gaussiennes et collisionnelles dans la zone de champ proche,
- de la pente éventuelle du signal,
- de la température.

Le nombre de paramètre introduit peut sembler important mais le chevauchement des deux raies dans la plupart des spectres nous oblige à procéder à

leur ajustement simultanément. Les largeurs doppler et lorentziennes sont initialisées à partir de la théorie (élargissement gaussien) ou de mesures expérimentales (élargissement lorentzien) effectuées par Akul'shin *et. al.* (1983).

L' équation 3.23 de la rétro-fluorescence intégrée obtenue dans le chapitre 3 est numérisée. L'intégrale est calculée de -20 GHz à +20 GHz par tranches de 400 MHz. Cette décomposition est suffisante pour obtenir une bonne approximation de l'intégrale tout en maintenant des durées de calcul raisonnables.

Les valeurs $\tilde{\varepsilon}_{F_g=4}$ and $\tilde{\varepsilon}_{F_g=3}$ ($\tilde{\varepsilon}_{F_g}$ étant le rapport effectif entre le taux de transfert non-radiatif et radiatif pour une transition $J_e - F_g$) sont déduit directement à partir du résultat de l'ajustement paramétrique de l'amplitude de l'absorption dans la zone de champ proche.

L'algorithme du programme est relativement simple. Les paramètres de fit p sont tout d'abord initialisés graphiquement par la deuxième partie du code. Puis, à chaque itération, la fonction simulée de rétro-fluorescence intégrée y est calculée et envoyée au programme principal MFIT.m. Le programme compare la fonction simulée aux résultats expérimentaux et ajuste en conséquence les paramètres p. Le nombre d'itération par défaut est fixé à 20 pour éviter le plantage du logiciel en cas de divergence. Ce nombre est en général largement suffisant pour obtenir une bonne approximation des paramètres atomiques recherchés.

```
function [y, name, pnames, pin]=gss3i5(x,p, flag)
% fonction MFIT d'ajustement paramétrique
```

```
% Calcul du profil de rétro-fluorescence integrée en tenant compte
% du filtre et des structures hyperfines
% adapté par K. Le BRIS

if nargin==2
% Initialisation des paramètres
tic;
amp1=p(1);cen1=p(2);gs1=p(3);lor=abs(p(4));
ampf1=p(5);cenf1=p(6);gsf1=abs(p(7));lorf=abs(p(8));
bck=p(9);
amp2=p(10);cen2=p(11);gs2=p(12);
ampf2=p(13);
cenf2=p(14);gsf2=p(15);
slope=p(16);
temp=p(17);
Pression=10 (11.0531-1.35*log10(temp+273)-4041/(temp+273));
ng=9.65*10 (18)*Pression/(temp+273);
n=length(x);
m=101;dxx=.4;
xx=[-20 :dxx :20]';

% ----------
% Calcul des profils d'absorption dans la zone de champlointain

y1=.159*amp1.*VV(x,cen1,gs1,lor) ...
    ...+.454*amp2.*VV(x,cen2,gs2,lor);
y2=.477*amp1.*VV(x,cen1-.203,gs1,lor) ...
    ...+.477*amp2.*VV(x,cen2-.152,gs2,lor);
y3=1*amp1.*VV(x,cen1-.456,gs1,lor)...
    ...+.341*amp2*VV(x,cen2-.355,gs2,lor);

% ----------
% Calcul des profils d'absorption dans la zone de champ proche

F1=-.159*ampf1*VV(x,cenf1,gsf1,lorf)...
```

```
    ...-.454*ampf2*VV(x,cenf2,gsf2,lorf) ;
F2=-.477*ampf1*VV(x,cenf1-.203,gsf1,lorf) ...
    ...-.477*ampf2*VV(x,cenf2-.152,gsf2,lorf) ;
F3=-1*ampf1*VV(x,cenf1-.456,gsf1,lorf) ...
    ...-.341*ampf2*VV(x,cenf2-.355,gsf2,lorf) ;

% ---------------------------------------------
% Calcul des profils de l'intégrale

Int1=.159*amp1.*VV(xx,cen1,gs1,lor) ...
    ...+.454*amp2.*VV(xx,cen2,gs2,lor) ;
Int2=.477*amp1.*VV(xx,cen1-.203,gs1,lor) ...
    ...+.477*amp2.*VV(xx,cen2-.152,gs2,lor) ;
Int3=1*amp1.*VV(xx,cen1-.456,gs1,lor) ...
    ...+.341*amp2.*VV(xx,cen2-.355,gs2,lor) ;
IntF1=-.159*ampf1*VV(xx,cenf1,gsf1,lorf) ...
    ...-.454*ampf2*VV(xx,cenf2,gsf2,lorf) ;
IntF2=-.477*ampf1*VV(xx,cenf1-.203,gsf1,lorf)
    ...-.477*ampf2*VV(xx,cenf2-.152,gsf2,lorf) ;
IntF3=-1*ampf1*VV(xx,cenf1-.456,gsf1,lorf)
    ...-.341*ampf2*VV(xx,cenf2-.355,gsf2,lorf) ;

% ---------------------------------------------
% Normalisation des composantes hyperfines

y=(y1+y2+y3)/2.908 ;
F=exp((F1+F2+F3)/2.908) ;
Int=(Int1+Int2+Int3)/2.908 ;
IntF=exp((IntF1+IntF2+IntF3)/2.908) ;

% ---------------------------------------------
% Calcul de l'intégrale

L=integr(y,Int,IntF,xx,m,n) ;
```

```
% ------------------------------------------------
% Calcul du signal de rétro-fluorescence intégrée

y=y.*F ;
y=1e9*y.*L+bck+x.*slope ;

% ------------------------------------------------
% détermination des epsilons

epsilon1=8*3.1416*ampf1/((852e-7) 3*(1/3)*1e8*2*ng*(9/16))
epsilon2=8*3.1416*ampf2/((852e-7) 3*(1/3)*1e8*2*ng*(7/16))
toc ;

% ------------------------------------------------
% Initialisation de l'ajustement paramètrique

else
y=[] ;
name='Retro-fluorescence with hyperfine structure...
... at 852.2 nm' ;
pn0=str2mat('g1_amplitude','g1_centre','g_gauss','G1_Lor') ;
pn1=str2mat('F1_amp','F1_centre','F1_gau','F_lor') ;
pn2=str2mat('g2_amplitude','g2_centre','g2_lor') ;
pn3=str2mat('F2_amp','F2_centre','F2_gau','slope','temp')
pnames=str2mat(pn0,pn1,'Background',pn2,pn3) ;
pin=[0 0 1 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 0 1 0 0] ;
if flag==2
mf_msg('Click on g1 peak') ;
[pin(2) pin(1)]=ginput(1) ;
mf_msg('Click on gauss_width') ;
[pin(3) y]=ginput(1)
pin(3)=abs(pin(3)-pin(2)) ;
mf_msg('Click on Lor_width') ;
[pin(4) y]=ginput(1)
pin(4)=abs(pin(4)-pin(2)) ;
```

```
mf_msg('Click on filter1 peak');
[pin(6) pin(5)]=ginput(1);
mf_msg('Click on filter1 gauss');
[pin(7) y]=ginput(1)
pin(7)=abs(pin(7)-pin(6));
mf_msg('Click on filter1 lor');
[pin(8) y]=ginput(1)
pin(8)=abs(pin(8)-pin(6));
mf_msg('Click on background');
[x pin(9)]=ginput(1)
pin(1)=pin(1)-pin(9);
mf_msg('Click on g2 peak');
[pin(11) pin(10)]=ginput(1);
pin(10)=pin(10)-pin(9);
mf_msg('Click on g2_width');
[pin(12) y]=ginput(1)
pin(12)=abs(pin(12)-pin(11));
mf_msg('Click on filter2 peak');
[pin(14) pin(13)]=ginput(1);
mf_msg('Click on filter2 lor');
[pin(15) y]=ginput(1)
pin(15)=abs(pin(15)-pin(14));
mf_msg('Click on slope');
[pin(16) y]=ginput(1)
mf_msg('Click on temp');
[pin(17) y]=ginput(1)
end;
end;
```

Les fonctions incluses dans ce programme sont VV.m pour le calcul de la fonction de Voigt normalisée et INTEGR.m pour le calcul de l'intégrale.

```
function VV=VV(x,cen,gs,lor)
```

```
% Fonction de Voigt normalisée

N = 16;
b = -sqrt(log(2))/gs;
a = b*lor;
b = b*2*i;
z = a + b*(x-cen);
M=2*N; M2=2*M; k=[-M+1 :1 :M-1]';
L=sqrt(N/sqrt(2));
tt=(L*tan(k*pi/M2)). 2;
f=[0; exp(-tt).*(L 2+tt)];
a=real(fft(fftshift(f)))/M2;
a=flipud(a(2 :N+1));
I=L-z;
Z=(L+z)./I;
pp=polyval(a,Z);
VV=real(2*pp ./I. 2+(1/sqrt(pi))*ones(size(z)) ./I);
VV=VV./abs(trapz(x,VV)*1e9);
end;
```

```
function integr=integr(E,EE,FF,dxx,m,n)
% Intégrale de l'équation de rétro-fluorescence

I3=zeros(size(E));
for i=1 :n
I1=EE./(E(i)+EE);
I1=I1.*FF;
I3(i)=trapz(dxx,I1);
end;
integr=I3;
```

II.2.2 Ajustement paramétrique à 455.5 nm

Le programme POOLING.m utilisé pour les ajustements paramétriques de la raie 455.5 nm dans le chapitre 4 utilise la même base que le programme GSS3I5.m. Néanmoins, les approximations effectuées ayant éliminé l'intégrale de l'équation 4.21, les calculs sont beaucoup plus simples.

```
function [y, name, pnames, pin]=pooling(x,p, flag)
%
% Fonction MFIT d'ajustement paramétrique
% Calcul du profil de rétro-fluorescence integrée en tenant
% compte du filtre et des structures hyperfines pour la raie
% 455.5 nm induite par effet pooling à partir d'une excitation
% laser à 852.2 nm
% adapté par K. Le BRIS

if nargin==2
% Initialisation des paramètres
amp1=p(1) ;cen1=p(2) ;gs1=p(3) ;lor=abs(p(4)) ;
ampf1=p(5) ;cenf1=p(6) ;gsf1=abs(p(7)) ;lorf=abs(p(8)) ;
bck=p(9) ;
amp2=p(10) ;
cen2=p(11) ;gs2=p(12) ;
ampf2=p(13) ;
cenf2=p(14) ;gsf2=p(15) ;
slope=p(16) ;temp=p(17) ;
Pression=10 (11.0531-1.35*log10(temp+273)-4041/(temp+273)) ;
ng=9.65*10 (18)*Pression/(temp+273) ;

% ----------
% Calcul des profils d'absorption dans la zone de champ lointain
```

```
y1=.159*amp1.*VV(x,cen1,gs1,lor)...
    ...+.454*amp2.*VV(x,cen2,gs2,lor);
y2=.477*amp1.*VV(x,cen1-.203,gs1,lor) ...
    ...+.477*amp2.*VV(x,cen2-.152,gs2,lor);
y3=1*amp1.*VV(x,cen1-.456,gs1,lor) ...
    ...+.341*amp2.*VV(x,cen2-.355,gs2,lor);

% Calcul des profils d'absorption dans la zone de champ proche

F1=-.159*ampf1*VV(x,cenf1,gsf1,lorf) ...
    ...-.454*ampf2*VV(x,cenf2,gsf2,lorf);
F2=-.477*ampf1*VV(x,cenf1-.203,gsf1,lorf) ...
    ...-.477*ampf2*VV(x,cenf2-.152,gsf2,lorf);
F3=-1*ampf1*VV(x,cenf1-.456,gsf1,lorf) ...
    ...-.341*ampf2*VV(x,cenf2-.355,gsf2,lorf);

% ----------------------------------------------
% Normalisation des composantes hyperfines

y=(y1+y2+y3)/2.908;
F=exp((F1+F2+F3)/2.908);

% ----------------------------------------------
% Calcul du signal de rétro-fluorescence intégrée en 455.5 nm

y=y.*F.*F;
y=1e9*y+bck+slope.*x;

% ----------------------------------------------
% détermination des epsilons

epsilon1=8*3.1416*ampf1/((852e-7) 3*(1/3)*1e8*2*(ng*9/16))
epsilon2=8*3.1416*ampf2/((852e-7) 3*(1/3)*1e8*2*(ng*7/16))
% ----------------------------------------------
```

```
% Initialisation de l'ajustement paramétrique

else
y=[];
name='Retro-fluorescence with hyperfine structure ...
... at 455.5 nm';
pn0=str2mat('g1_amplitude','g1_centre','g1_gauss','Lor');
pn1=str2mat('F1_amp','F1_centre','F1_gau','lor');
pn2=str2mat('g2_amplitude','g2_centre','g2_gauss');
pn3=str2mat('F2_amp','F2_centre','F2_gauss','slope','temp')
pnames=str2mat(pn0,pn1,'Background',pn2,pn3);
pin=[0 0 1 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 0 1 0 0];
if flag==2
mf_msg('Click on g1 peak');
[pin(2) pin(1)]=ginput(1);
mf_msg('Click on gauss_width');
[pin(3) y]=ginput(1)
pin(3)=abs(pin(3)-pin(2));
mf_msg('Click on Lor_width');
[pin(4) y]=ginput(1)
pin(4)=abs(pin(4)-pin(2));
mf_msg('Click on filter1 peak');
[pin(6) pin(5)]=ginput(1);
mf_msg('Click on filter1 gauss');
[pin(7) y]=ginput(1)
pin(7)=abs(pin(7)-pin(6));
mf_msg('Click on filter1 lor');
[pin(8) y]=ginput(1)
pin(8)=abs(pin(8)-pin(6));
mf_msg('Click on background');
[x pin(9)]=ginput(1)
pin(1)=pin(1)-pin(9);
mf_msg('Click on g2 peak');
[pin(11) pin(10)]=ginput(1);
pin(10)=pin(10)-pin(9);
```

```
mf_msg('Click on g2_width');
[pin(12) y]=ginput(1)
pin(12)=abs(pin(12)-pin(11));
mf_msg('Click on filter2 peak');
[pin(14) pin(13)]=ginput(1);
mf_msg('Click on filter2 lor');
[pin(15) y]=ginput(1)
pin(15)=abs(pin(15)-pin(14));
mf_msg('Click on slope');
[x pin(16)]=ginput(1);
mf_msg('Click on temp');
[x pin(17)]=ginput(1);
end;
end;
```

II.2.3 Ajustement paramétrique à 894.3 nm

Le calcul de la raie à 894.3 nm par un peuplement par effet pooling nécessite le calcul de l'intégrale (cf. chapitre 5). Les paramètres atomiques de 894.3 nm doivent donc être pris en considération. Pour ce calcul, on tient compte des hypothèses émises dans le chapitre 5, c'est à dire un rapport $\tilde{\varepsilon}_{F_g}$ identique pour un filtrage à 852.2 nm et 894.3 nm. La probabilité d'émission spontanée de la transition $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$ est de $2.87.10^7$ s^{-1}. Ses coefficients des structures hyperfines sont (cf. Annexe 1) :

$$6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{1/2}\,(F_e = 4) : \qquad 71.5$$

$$6^2S_{1/2}\,(F_g = 4) \rightarrow 6^2P_{1/2}\,(F_e = 3) : \qquad 100$$

$$6^2S_{1/2}\,(F_g = 3) \rightarrow 6^2P_{1/2}\,(F_e = 4) : \qquad 100$$

$$6^2S_{1/2}\,(F_g = 3) \rightarrow 6^2P_{1/2}\,(F_e = 3) : \qquad 33.4$$

Comme le programme POOLING.m, le programme IPOOLING.m associé au calcul du profil de rétro-fluorescence en 894.3 nm suit la même structure que GSS3I5.m.

```
function [y, name, pnames, pin]=Ipooling(x,p, flag)
% Fonction MFIT d'ajustement paramétrique
% Calcul du profil de rétro-fluorescence intégrée en tenant
% compte du filtre et des structures hyperfines pour la raie
% 894.3 nm induite par effet pooling à partir d'une excitation
% laser à 852.2 nm
% adapté par K. Le BRIS

if nargin==2
% définition des paramètres
amp1=p(1) ;cen1=p(2) ;gs1=p(3) ;lor=abs(p(4)) ;
ampf1=p(5) ;cenf1=p(6) ;gsf1=abs(p(7)) ;lorf=abs(p(8)) ;
bck=p(9) ;
amp2=p(10) ;
cen2=p(11) ;gs2=p(12) ;
ampf2=p(13) ;
cenf2=p(14) ;gsf2=p(15) ;
slope=p(16) ;temp=p(17) ;
Pression=10 (11.0531-1.35*log10(temp+273)-4041/(temp+273)) ;
ng=9.65*10 (18)*Pression/(temp+273) ;
n=length(x) ;
m=101 ;dxx=.4 ;
xx=[-20 :dxx :20]' ;

% ----------
% calcul du coefficient d'absorption des structures hyperfines
```

```
% à 852.2 nm ( champ proche (F) et lointain (y))
y1=.159*amp1.*VV(x,cen1,gs1,lor)...
    ...+.454*amp2.*VV(x,cen2,gs2,lor) ;
y2=.477*amp1.*VV(x,cen1-.203,gs1,lor) ...
    ...+.477*amp2.*VV(x,cen2-.152,gs2,lor) ;
y3=1*amp1.*VV(x,cen1-.456,gs1,lor) ...
    ...+.341*amp2.*VV(x,cen2-.355,gs2,lor) ;
F1=-.159*ampf1*VV(x,cenf1,gsf1,lorf) ...
    ...-.454*ampf2*VV(x,cenf2,gsf2,lorf) ;
F2=-.477*ampf1*VV(x,cenf1-.203,gsf1,lorf) ...
    ...-.477*ampf2*VV(x,cenf2-.152,gsf2,lorf) ;
F3=-1*ampf1*VV(x,cenf1-.456,gsf1,lorf) ...
    ...-.341*ampf2*VV(x,cenf2-.355,gsf2,lorf) ;

% ---------------------------------------------
% Normalisation des composantes hyperfines à 852.2 nm

y=(y1+y2+y3)/2.908 ;
F=exp((F1+F2+F3)/2.908) ;

% ---------------------------------------------
% Calcul des epsilons pour 852.2 nm

epsilon1=8*3.1416*ampf1/((852e-7) 3*(1/3)*1e8*2*(ng*9/16))
epsilon2=8*3.1416*ampf2/((852e-7) 3*(1/3)*1e8*2*(ng*7/16))

% ---------------------------------------------
% calcul du coefficient d'absorption de 894.3 nm
% (champ proche (IntF) et lointain (Int))
% Calcul de l'amplitude du filtre pour 894.3 nm

amfpool1= (1/(8*pi))*((894.3e-7) 3)...
    ...*28.7e6*(ng*9/16)*epsilon1 ;
amfpool2= (1/(8*pi))*((894.3e-7) 3) ...
```

```
    ...*28.7e6*(ng*7/16)*epsilon2;

% ------------------------------------------------
% Calcul du profil du filtre en 894.3 nm

IntF1=(1/3.049)*VV(xx,-4.596-583.85,gsf1,lorf) ...
    ...+(.715/3.049)*VV(xx,-4.596+583.85,gsf1,lorf);
IntF2=(.334/3.049)*VV(xx,4.596-583.85,gsf2,lorf) ...
    ...+(1/3.049)*VV(xx,4.596+583.85,gsf2,lorf);

% ------------------------------------------------
% Calcul du profil dans le champ lointain en 894.3 nm

Int1=(1/3.049)*VV(xx,-4.596-583.85,gs1,lor) ...
    ...+(.715/3.049)*VV(xx,-4.596+583.85,gs1,lor);
Int2=(.334/3.049)*VV(xx,4.596-583.85,gs2,lor) ...
    ...+(1/3.049)*VV(xx,4.596+583.85,gs2,lor);
Int=amp1*0.5*(894.3/852.2)*Int1+amp2*0.5*(894.3/852.2)*Int2;
IntF=exp(-amfpool1*IntF1-amfpool2*IntF2);

% ------------------------------------------------
% Calcul de l'intégrale

L=integr(2*y,Int,IntF,xx,m,n);

% Calcul du signal de rétro-fluorescence intégrée

y=y.*y.*F.*F.*L;
y=1e18*y+bck+slope.*x;

% ------------------------------------------------
% Initialisation de l'ajustement paramétrique

else
y=[];
```

```
name='Retro-fluorescence with hyperfine structure ...
...at 894.3 nm';
pn0=str2mat('g1_amplitude','g1_centre','g1_gauss','Lor');
pn1=str2mat('F1_amp','F1_centre','F1_gau','lor');
pn2=str2mat('g2_amplitude','g2_centre','g2_gauss');
pn3=str2mat('F2_amp','F2_centre','F2_gauss','slope','temp')
pnames=str2mat(pn0,pn1,'Background',pn2,pn3);
pin=[0 0 1 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 0 1 0 0];
if flag==2
mf_msg('Click on g1 peak');
[pin(2) pin(1)]=ginput(1);
mf_msg('Click on gauss_width');
[pin(3) y]=ginput(1)
pin(3)=abs(pin(3)-pin(2));
mf_msg('Click on Lor_width');
[pin(4) y]=ginput(1)
pin(4)=abs(pin(4)-pin(2));
mf_msg('Click on filter1 peak');
[pin(6) pin(5)]=ginput(1);
mf_msg('Click on filter1 gauss');
[pin(7) y]=ginput(1)
pin(7)=abs(pin(7)-pin(6));
mf_msg('Click on filter1 lor');
[pin(8) y]=ginput(1)
pin(8)=abs(pin(8)-pin(6));
mf_msg('Click on background');
[x pin(9)]=ginput(1)
pin(1)=pin(1)-pin(9);
mf_msg('Click on g2 peak');
[pin(11) pin(10)]=ginput(1);
pin(10)=pin(10)-pin(9);
mf_msg('Click on g2_width');
[pin(12) y]=ginput(1)
pin(12)=abs(pin(12)-pin(11));
mf_msg('Click on filter2 peak');
```

```
[pin(14) pin(13)]=ginput(1);
mf_msg('Click on filter2 lor');
[pin(15) y]=ginput(1)
pin(15)=abs(pin(15)-pin(14));
mf_msg('Click on slope');
[x pin(16)]=ginput(1);
mf_msg('Click on temp');
[x pin(17)]=ginput(1);
end;
end;
```

II.3 SIMULATION DU SPECTRE DE RÉTRO-FLUORESCENCE À 852.2 NM PROVENANT DES ATOMES NON-THERMALISÉS

Nous présentons ici les détails des simulations numériques effectués dans le chapitre 6. Le programme RFnonther.m permet de calculer le profil de rétro-fluorescence des atomes de césium non-thermalisés émettant dans une couche de vapeur d'épaisseur géométrique L

L'algorithme suit la procédure établie dans le chapitre 6. La vapeur atomique est divisée en tranches d'épaisseur ajustable. Pour chaque tranche, on distingue l'émission des atomes quittant la surface de l'émission des atomes arrivant à la surface. Les paramètres atomiques sont ceux de la transition $6^2P_{3/2}\,(F_e = 5) \rightarrow 6^2S_{1/2}\,(F_g = 4)$ à 130° C. Les paramètres du filtrage dans la zone de champ proche sont déterminés par ajustement paramétrique de données expérimentales par le programme GSS3I5.m.

```
% Calcul de l'émission près d'une surface
% dans le cas des atomes non-thermalisés
% 1 ou plusieurs structures hyperfines
% Limitation de l'épaisseur de la vapeur à L
% Formule simplifiée : équation 6.16
% K. LE BRIS

% Initialisation
clear
Vl=1500;
V=[-Vl :1 :Vl];
V1=[0 :1 :Vl];
V2=[-Vl :1 :-1];
V0=224.597; % Vitesse moyenne en m/s
N=(9/16)*8e19; % densité atomique à 130 degrées en m (-3)
Ll=2*pi*40e6; % élargissement collisionnel à 130 degrées
x=[-800e6 :20e6 :800e6]*2*pi; % fréquence en rad/s
L=1*852.2e-9; % épaisseur de vapeur considérée (ici 852.2-nm)
tsp=30.55e-9; % durée de vie associée à l'émission spontanée
tau=11.768e-9; % durée de vie totale
tic;

% ----------------------------------------------------------------
% Calcul de l'absorption dans la zone de champ proche pour une
% température de 130 degrées.
% Prise en compte des structures hyperfines du niveau excité

% paramètres du filtre à 130 degrées calculés par gssi5.m
ampfl=3.4e9; gsfl=1.1e9*2*pi; lorf=0; cenfl=0;

% Filtre

F1=-.159*ampfl*VV(x,cenfl+456e6*2*pi,gsfl,lorf);
F2=-.477*ampfl*VV(x,cenfl+253e6*2*pi,gsfl,lorf);
```

```
F3=-1*ampfl*VV(x,cenfl,gsfl,lorf) ;
Filtre=exp((F1+F2+F3)/2.908) ;
toc ;

% ————————————————————————————————————————
% Fonction de voigt pour l'absorption et l'auto-absorption

for d=1 :length(x)
    for c=1 :length(V)
        yy(c)=exp(-(V(c)/V0). 2) ;
        den(c)=(x(d)-2*pi*V(c)/852.2e-9). 2+(Ll/2) 2 ;
        den2(c)=(x(d)+456e6*2*pi-2*pi*V(c)/852.2e-9). 2+(Ll/2) 2 ;
        den3(c)=(x(d)+253e6*2*pi-2*pi*V(c)/852.2e-9). 2+(Ll/2) 2 ;
        ke(c)=0.125*(852.2e-9) 2*2*N*(1/30.55e-9)*(Ll/(pi*sqrt(pi)*V0))...
                ... .*yy(c)./den(c) ;

        % auto-absorption avec structures hyperfines

        ake2(c)=.159*0.125*(852.2e-9) 2*2*N*(1/30.55e-9)*(Ll/(pi*sqrt(pi)*V0))...
                ... .*yy(c)./den2(c) ;
        ake3(c)=.477*0.125*(852.2e-9) 2*2*N*(1/30.55e-9)*(Ll/(pi*sqrt(pi)*V0))...
                ... .*yy(c)./den3(c) ;
    end ;
    kes3( :,d)=(ke'+ake2'+ake3') ;
    kes( :,d)=ke' ;
    Autolke(d)=1*trapz(V,(ke+ake2+ake3)/2.908) ;
end ;
for h=1 :length(V1) ;
    ke1(h, :)=kes(h+length(V2), :) ;
    ke13(h, :)=kes3(h+length(V2), :) ;
end ;

for h=1 :length(V2) ;
    ke2(h, :)=kes(h, :) ;
    ke23(h, :)=kes3(h, :) ;
```

```
end;

%-----------------------------------------------------------
toc;
% Calcul de l'intégrale

for g=1 :length(x) % Intégrale sur la fréquence du laser

    % Calcul de Phi pour Vx=0
    ab=2*Autolke(g);
    ac=-1+abs(tau*V1(1))*Autolke(g);
    bc=1+abs(tau*V1(1))*Autolke(g);
    terme1(1)=1./(ab.*bc);
    terme2(1)=exp(-ab*L)/(ac.*ab);
    terme3(1)=0;

for j=2 :length(V1) % Calcul de Phi pour Vx>0
    ab=2*Autolke(g);
    ac=-1+abs(tau*V1(j))*Autolke(g);
    bc=1+abs(tau*V1(j))*Autolke(g);
    bcT=1/(tau*abs(V1(j)))+Autolke(g);
    terme1(j)=1./(ab.*bc);
    terme2(j)=exp(-ab*L)/(ac.*ab);
    terme3(j)=exp(-bcT*L)./(bcT.*ac);
    TP(j)=(terme1(j)+terme2(j)-terme3(j));
    TP2(j)=terme1(j);
end;

% Calcul de l'intégrale pour Vx>=0

IntVp(g)=trapz(V1,ke1( :,g).*TP');
IntVp3(g)=trapz(V1,ke13( :,g).*TP');
for j=1 :length(V2) % Calcul de Phi pour Vx<0
    ab=2*Autolke(g);
    ac=-1+abs(tau*V2(j))*Autolke(g);
```

```
    bc=1+abs(tau*V2(j))*AutoIke(g);
    bcT=1/(tau*abs(V2(j)))+AutoIke(g);
    terme11(j)=1./(ab.*bc);
    terme22(j)=exp(-ab*L)/(ac.*ab);
    terme33(j)=exp(-bcT*L)./(bcT.*ac);
    TN(j)=(terme11(j)+terme22(j)-terme33(j));
end;

% Calcul de l'intégrale pour Vx<0

IntVm(g)=trapz(V2,ke2( :,g).*TN');
IntVm3(g)=trapz(V2,ke23( :,g).*TN');

%Calcul de la radiance (unité arbitraire)

% Radiance pour une structure hyperfine (Fe=5)
Intfreqq(g)=(Filtre(g). 2).*(IntVp(g)+IntVm(g));
% Radiance pour 3 structures hyperfines
Intfreqq3(g)=(Filtre(g). 2).*(IntVp3(g)+IntVm3(g)); end;

% Sauvegarde et affichage

DATA=Intfreqq;
DATA3=Intfreqq3;
save DATA.mat x DATA DATA3;
plot(x/(2*pi),Intfreqq,x/(2*pi),Intfreqq3)
end;
```

II.4 RÉFÉRENCES DE L'ANNEXE II

[Akul'shin *et al.* (1982)]

A.M. Akul'shin, V.L. Velichanskii, A.S. Zibrov, V.V. Nikitin, V.V. Sautenkov, E.K. Yurkin, and N.V. Senkov, "Collisional broadening of intra-Doppler resonances of selective reflection on the D_2 line of cesium, ", JETP Letters **36**, 303-307 (1982).

[Tennant *et al.* (1998)]

D.A. Tennant, D. McMorrow, M. Zinkin and E. Farhi, Mfit v4.2, a Matlab$^{(R)}$ tool for curve analysis and fitting (1998).

[Zinkin (1997)]

M.Zinkin, Mfit v 0.3, a Matlab$^{(R)}$ tool for curve analysis and fitting (1997).