



**HAL**  
open science

**Cavités de haute finesse pour la spectroscopie  
d'absorption haute sensibilité et haute précision :  
Application à l'étude de molécules d'intérêt  
atmosphérique.**

Vincent Motto-Ros

► **To cite this version:**

Vincent Motto-Ros. Cavités de haute finesse pour la spectroscopie d'absorption haute sensibilité et haute précision : Application à l'étude de molécules d'intérêt atmosphérique.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT : . tel-00011763v1

**HAL Id: tel-00011763**

**<https://theses.hal.science/tel-00011763v1>**

Submitted on 6 Mar 2006 (v1), last revised 31 Mar 2006 (v2)

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

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

# THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention

du **DIPLÔME de DOCTORAT**

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le

12 décembre 2005

par

**Vincent MOTTO-ROS**

**Cavités de haute finesse pour la  
spectroscopie d'absorption  
haute sensibilité et haute précision :  
Application à l'étude de molécules  
d'intérêt atmosphérique**

Directeur de thèse : Patrick RAIROUX

Jury :

<b>Président :</b>	Mr. Michel	BROYER
<b>Rapporteurs :</b>	Mr. Daniele	ROMANINI
	Mr. Alain	BARBE
<b>Examineurs :</b>	Mr. Markus	SIGRIST
	Mr. Jérôme	MORVILLE
	Mr. Patrick	RAIROUX
<b>Invité :</b>	Mr. Arnaud	HELLIERE



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

## **Président de l'Université**

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

**M. le Professeur D. DEBOUZIE**

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur R.GARRONE

M. Le Professeur G. ANNAT

M. J.P. BONHOTAL

## SECTEUR SANTE

### *Composantes*

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur L. COLLET

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. PARGE

Département de Production et Réalisation Assistance Conseil en Technologie pour l'Education

Directrice : Mme. le Professeur M. HEYDE

## SECTEUR SCIENCES

### *Composantes*

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS



---

## Remerciements

L'usage veut que pour achever son manuscrit de thèse, l'auteur remercie les différentes personnes qui l'ont aidé, soutenu ou encouragé pendant ces trois années. On pourrait penser que remplir cette dernière page blanche est chose facile, surtout après toutes les autres, c'est loin d'être le cas ! La difficulté est de bien marquer la contribution et l'impact de chaque individu sur le travail réalisé. C'est ce que je vais essayer de faire avec l'espoir de n'oublier ou de ne froisser personne.

Mes remerciements les plus sincères vont tout d'abord à Jérôme Morville qui a encadré ce travail et qui m'a guidé le long du tunnel... jusqu'à la lumière... Jérôme, je te dois une immense reconnaissance pour avoir su tirer le meilleur de moi même et, sur un plan plus pratique, le meilleur du matériel qu'on avait à notre disposition. Merci Jérôme pour ta persévérance, ton honnêteté, pour toutes ses discussions scientifiques dans le train, l'avion ou sur les bancs du parc (enfin si on peut appeler ça un parc...). Ces quelques mots ne seront jamais assez, comparés à toutes les nuits blanches, tous les week-end que tu as passé à réfléchir à la manip ou à lire, corriger, relire... le manuscrit. Merci pour tout, tu as toute ma gratitude et j'espère que *la force* sera toujours à tes cotés.

Ensuite, je tiens bien sûr à remercier Patrick Rairoux, sans qui rien n'aurait été possible. Merci Patrick pour m'avoir accueilli dans ton équipe et m'avoir fait confiance en me permettant de participer au projet Solution. Merci de m'avoir orienté et conseillé durant ces années, merci pour ta bonne humeur quotidienne et tes blagues très drôles, sorties d'ailleurs... Enfin merci pour cette expérience très enrichissante.

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, je remercie Michel Broyer et Christian Bordas, directeurs successifs du laboratoire, qui m'ont intégré dans leur effectif et fait en sorte que tout se déroule de la meilleure des façons. Encore merci à Michel pour avoir présidé mon jury. Je remercie également la Région Rhône Alpes qui m'a fait vivre financièrement pendant trois ans, j'espère avoir été à la hauteur de la confiance que tous ont placée en moi.

J'adresse mes sincères remerciements à Daniele Romanini et Alain Barbe pour avoir accepté d'être rapporteurs et pour avoir réalisé cette tâche ingrate avec beaucoup de rigueur et d'attention. Je suis également très reconnaissant à Markus Sigrist et Arnaud Helliere, autres membres du Jury, pour leurs commentaires judicieux.

---

Je tiens à insister sur le fait que ce travail, en partie expérimental, n'aurait jamais pu aboutir sans les compétences des techniciens et ingénieurs du labo. Merci à Marc Néri pour ces nombreuses contributions, son dynamisme à résoudre nos problèmes et son grand dévouement à notre cause... Vraiment... un grand merci Marc! Ensuite Francisco Pinto, le meilleur défenseur latéral que le labo ait connu... Merci Francis pour tes conseils, pour les nombreuses fois où tu es venu avec le sourire réparer mes erreurs... Merci pour tout. Sans oublier Bernard Erba pour les multiples services qu'il m'a rendus... Merci Bernard pour avoir toujours été là! Un merci tout particulier à Marc Barbaire, grâce à qui j'ai pu soutenir ma thèse dans un très bel amphi, merci Marc, pour ça et pour le reste... Je remercie également Michel Kerleroux pour son aide précieuse concernant nos divers développements électroniques. Puis, Aurélie Derbez pour sa gentillesse, sa bonne humeur quotidienne et pour tous les services rendus. Yvette Deverlanges notamment pour sa patience à m'apprendre le "langage administratif"... J'ai d'ailleurs encore beaucoup de travail à faire à ce sujet... Je n'oublie pas Florianne Henry qui m'a sorti de l'embarras un certain jour de mai.... Enfin, un grand merci à Jacques Maurelli, Christian Clavier, Xavier Dagany, Alain Bourgey et Sad Mezzour pour leur gentillesse et leur disponibilité à toute épreuve...

Je souhaite ensuite exprimer toute ma reconnaissance aux membres de l'équipe PUBLI pour m'avoir accueilli dans leurs locaux et m'avoir fait partager leur quotidien... Merci à Jean Pierre Wolf qui m'a transmis la fibre de l'optique lors de ses cours de DEA. Merci à Véronique Boutou, Jérôme Kasparian, Estelle Salmon et Jin Yu pour tous les repas qu'on a partagés... Merci pour toutes vos réponses... à tant de questions, pour votre soutien et vos aides si nombreuses...

Je remercie également Amanda Ross et Patrick Crozet pour tout un tas de choses qu'il est impossible, vu le nombre, d'énumérer... Un grand merci pour vos contributions à ce travail, votre dynamisme et avant tout votre immense générosité.

Je souhaite exprimer une reconnaissance particulière à Roger Bacis et Serge Churassy qui m'ont fait l'honneur de me faire partager pendant quelque temps leur grande expérience.

Je tiens également à remercier Jean Roch pour son enthousiasme et son aide précieuse concernant les lames de la cavité Brewster.

Une partie de ce travail a été réalisée en collaboration avec un groupe de l'institut de physique de l'environnement de Brême et je remercie Lola Herndandez, Lars Reichert et John Burrows pour leur chaleureux accueil lors de mes nombreux séjours là bas. Merci Lola pour ces soirées dans ton jardin. Merci Lars pour plein de choses, et particulièrement pour m'avoir fait découvrir la Becks, j'espère qu'on aura encore l'occasion de travailler ensemble.

---

Un grand merci également à tous mes collègues doctorants... à Guillaume, Sandrine et Bertrand pour tous les bons moments partagés. Merci à Sylvain et Laurent, mes collègues de bureau “successifs”, pour tous ces fous rires. Merci à François, Christophe, Ziad, Raf et Oussam pour leur bonne humeur et leur optimisme. Sans oublier les jeunes arrivant et en particulier Mathieu qui commence sa thèse dans notre équipe.

Les choses auraient sans doute été plus difficiles sans mes proches qui m’ont épaulé jour après jour.

Je remercie mes Parents qui ont cru en moi depuis le début... Merci à toute ma famille et ma belle famille pour leurs aides, leurs encouragements et leur patience.

Un clin d’œil particulier à Mickey et Lilou qui ont su trouver les mots durant certaines périodes difficiles. Merci également à tous mes amis, ils se reconnaîtrons... pour leur soutien sans faille et toutes ces soirées arrosées ou on a refait le monde.

Enfin merci à Alexandra, qui partage ma vie et m’accompagne dans les bons et les moins bon moments, me donnant toujours plus l’envie de me dépasser et de franchir mes limites... Merci Alex pour tous les sacrifices...



*à mes grands parents...*





# Table des matières

Remerciements	v
Table des matières	ix
<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
<b>I Mesure du spectre atmosphérique de la vapeur d'eau dans le proche infrarouge</b>	<b>9</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Mesures CW-CRDS de la vapeur d'eau dans le proche IR</b>	<b>17</b>
1.1 Introduction . . . . .	17
1.2 Introduction à la technique CRDS . . . . .	18
1.2.1 Bref historique de la CRDS . . . . .	18
1.2.2 Principe de la CRDS . . . . .	19
1.2.2.1 CRDS impulsionnelle . . . . .	20
1.2.2.2 CRDS avec laser à émission continue . . . . .	21
1.2.3 Propriétés des systèmes CW-CRDS par passage en résonance . . . . .	24
1.2.3.1 Passage en résonance . . . . .	25
1.2.3.2 Au sujet de la CW-CRDS . . . . .	26
1.3 Réalisation et caractérisation de la mesure d'absorption par CW-CRDS . . . . .	30
1.3.1 Dispositif expérimental . . . . .	30
1.3.1.1 Système CW-CRDS . . . . .	30
1.3.1.2 Cellule de mesure . . . . .	32
1.3.2 Mesure du ring down et gamme dynamique en absorption . . . . .	34
1.3.3 Calibration en fréquence et précision . . . . .	38
1.3.4 Mesures à basses températures . . . . .	39
1.4 Mesure des sections efficaces de la vapeur d'eau . . . . .	40
1.4.1 Contrôle et mesure de la concentration en vapeur d'eau . . . . .	40
1.4.1.1 Contrôle de la concentration d'eau . . . . .	40

1.4.1.2	Mesure de la concentration d'eau . . . . .	42
1.4.2	Détermination des sections efficaces : méthodologie . . . . .	44
1.4.2.1	Procédure de mesure . . . . .	44
1.4.2.2	Détermination de la ligne de base . . . . .	45
1.4.2.3	Précision sur les sections efficaces . . . . .	48
1.5	Conclusion . . . . .	49
<b>2</b>	<b>Étude des spectres atmosphériques de la vapeur d'eau</b>	<b>51</b>
2.1	Introduction . . . . .	51
2.2	Présentation des spectres atmosphériques . . . . .	57
2.2.1	Variation des sections efficaces d'absorption avec $P$ et $T$ . . . . .	57
2.2.2	Application au DIAL Vapeur d'eau . . . . .	61
2.3	Paramètres des transitions . . . . .	64
2.3.1	Ajustement des spectres atmosphériques . . . . .	64
2.3.2	Détermination des paramètres spectroscopiques . . . . .	67
2.4	Analyse et comparaison des résultats . . . . .	69
2.4.1	Paramètres des transitions . . . . .	69
2.4.2	Comparaison des spectres atmosphériques avec Hitran . . . . .	71
2.4.3	Correction de la base de donnée . . . . .	74
2.5	Conclusion . . . . .	77
	<b>Conclusion</b>	<b>79</b>
<b>II</b>	<b>Cavité Brewster et OF-CEAS</b>	<b>83</b>
	<b>Introduction</b>	<b>85</b>
<b>3</b>	<b>Cavité Brewster et rétroaction optique</b>	<b>89</b>
3.1	Introduction . . . . .	89
3.2	Injection des cavités par rétroaction optique . . . . .	90
3.2.1	Affinement spectral de l'émission laser . . . . .	90
3.2.2	Verrouillage de la fréquence . . . . .	91
3.2.3	Conséquences sur la transmission de la cavité . . . . .	93
3.2.4	Efficacité d'injection : aspect dynamique . . . . .	98
3.3	Cavité Brewster . . . . .	101
3.3.1	Configuration géométrique de la cavité . . . . .	101
3.3.2	Lames utilisées et pertes associés . . . . .	103
3.3.3	Finesse et signal ré-injecté . . . . .	105
3.3.4	Effets d'interférence dans la lame . . . . .	106
3.3.4.1	Modélisation de la lame . . . . .	107

3.3.4.2	Finesse de la cavité Brewster . . . . .	111
3.3.4.3	Analyse des signaux transmis par la cavité Brewster dans la configuration d'injection par réflexion sur la lame . . . .	112
3.3.4.4	Alignement de la cavité Brewster pour l'application à la spectroscopie . . . . .	113
3.4	Conclusion . . . . .	116
<b>4</b>	<b>Méthodologies pour la mesure d'absorption haute sensibilité</b>	<b>117</b>
4.1	Introduction . . . . .	117
4.2	Aspects expérimentaux . . . . .	118
4.2.1	Dispositif optique . . . . .	118
4.2.2	Principe de l'acquisition mode par mode . . . . .	119
4.2.3	Asservissement de la phase . . . . .	121
4.3	Technique CRDS mode par mode avec rétroaction optique (OF-CRDS) . .	123
4.3.1	Interruption optique par contrôle du courant d'injection . . . . .	123
4.3.1.1	Principe de l'interruption . . . . .	123
4.3.1.2	Sens de balayage de la fréquence . . . . .	124
4.3.1.3	Paramétrisation de l'interruption . . . . .	126
4.3.2	Traitement des signaux ring down . . . . .	128
4.3.3	OF-CRDS mode par mode . . . . .	130
4.4	Procédure et performances de l'OF-CEAS . . . . .	133
4.4.1	Principe de l'acquisition OF-CEAS . . . . .	133
4.4.2	Calibration en absorption . . . . .	135
4.4.2.1	Approche envisagée et constante du système . . . . .	135
4.4.2.2	Principe de mesure de la constante $C_{syst}$ . . . . .	136
4.4.2.3	Stabilité du système et constante $C_{syst}$ . . . . .	138
4.4.3	Caractérisation du système OF-CEAS . . . . .	140
4.4.3.1	Sensibilité et gamme dynamique de mesure . . . . .	140
4.4.3.2	Structures et bruit sur la ligne de base des spectres . . . .	142
4.5	Conclusion – comparaison des systèmes . . . . .	147
<b>5</b>	<b>Applications de l'OF-CEAS</b>	<b>149</b>
5.1	Introduction . . . . .	149
5.2	Applications à la spectroscopie . . . . .	150
5.2.1	Calibration en fréquence : Exploitation du peigne de mode . . . . .	150
5.2.2	Cellule de mesure . . . . .	156
5.2.3	Spectre de la bande B de l'oxygène vers 690 nm . . . . .	158
5.3	Paramètres spectroscopiques de l'oxygène . . . . .	161
5.3.1	Motivations et choix des régions spectrales étudiées . . . . .	161

---

5.3.2	Détermination des paramètres spectroscopiques . . . . .	162
5.3.2.1	Intensité . . . . .	162
5.3.2.2	Élargissement collisionnel . . . . .	165
5.3.2.3	Position et décalage en pression . . . . .	167
5.3.3	Conclusion : atout du peigne de mode . . . . .	171
5.4	Potentiel pour la détection de traces . . . . .	173
5.4.1	Principe de l'acquisition . . . . .	173
5.4.2	Évaluation des performances . . . . .	174
5.5	Conclusion . . . . .	177
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>179</b>
<b>Conclusion générale</b>		<b>185</b>
<b>Annexes</b>		<b>191</b>
<b>A Introduction aux cavités optiques</b>		<b>191</b>
A.1	Résonateur Fabry Perot . . . . .	191
A.2	Modes propres d'une cavité optique . . . . .	195
A.3	Couplage spatial . . . . .	197
<b>B Relations utiles pour la Cavité Brewster</b>		<b>199</b>
B.1	Réflexion et transmission de la lame . . . . .	199
B.2	Fonction de transfert . . . . .	201
B.3	Optimisation de l'intensité intra-cavité . . . . .	203
<b>Bibliographie</b>		<b>207</b>





# Introduction générale





---

**A** l'heure actuelle, la planète et son environnement doivent être l'une des préoccupations de tout être humain. L'essor industriel et la poussée démographique provoquent depuis plus d'un siècle une profonde modification de la composition chimique de l'atmosphère. Celle-ci comporte de plus en plus de composés à impact radiatif pouvant être également nocifs pour la santé ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ , aérosols,...). Il est reconnu aujourd'hui que cette évolution a un lien direct avec les changements climatiques et le réchauffement global de la planète [1] et peut, à long terme, remettre en cause la survie des écosystèmes. En effet, en plus des catastrophes atmosphériques (canicules, inondations, tempêtes et typhons) liées à la modification du climat, la pollution croissante des grandes agglomérations dépasse de plus en plus les seuils fixés pour la protection des êtres vivants et des espèces végétales. Il est ainsi essentiel de pouvoir évaluer la concentration des composés nocifs, même à l'état de traces, ceci à la fois pour mieux nous protéger et pour aboutir un jour à une meilleure compréhension de l'évolution globale du climat.

Cette détection d'espèces gazeuses peut être réalisée par plusieurs procédés. On peut distinguer entre autres, la détection chimique, la séparation physique des composés (chromatographie) et les méthodes de mesures optiques. Ces dernières sont de plus en plus utilisées car, outre la possibilité d'une grande sensibilité, elles offrent une sélectivité quasi-parfaite des composés étudiés. Chaque molécule a en effet une signature spectrale qui lui est propre, permettant de l'identifier. Cette signature est caractérisée par une section efficace d'absorption  $\sigma$ , liée à sa structure interne et dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$  observée. Connaissant la section efficace de la molécule à une longueur d'onde particulière, la concentration  $n$  de l'espèce peut être alors directement déterminée en mesurant son absorption  $\alpha$  à cette même longueur d'onde :

$$n = \frac{\alpha(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad (1)$$

Les méthodes de détection optique reposent ainsi sur la mesure de cette absorption. L'approche la plus conventionnelle est de déterminer l'intensité de la lumière absorbée après qu'elle ait parcouru une longueur d'interaction  $L_{int}$  avec le gaz considéré. Cette intensité  $I$  est en effet affectée par  $\alpha$  d'après la loi de Beer Lambert :

$$I(\lambda) = I_0 \times \exp[-\alpha(\lambda) \cdot L_{int}] \quad (2)$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente à l'échantillon. Cette relation se simplifie en considérant de faibles absorptions ( $\alpha L_{int} \ll 1$ ), et peut s'écrire :

$$\alpha(\lambda) \approx -\frac{1}{L_{int}} \cdot \frac{\Delta I}{I} \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta I}{I} = \frac{I(\lambda) - I_0}{I_0} \quad (3)$$

Sous cette forme, il apparaît simplement que la plus petite absorption mesurable dépend de deux paramètres : le bruit sur la mesure  $(\Delta I/I)_{min}$  et la longueur d'interaction  $L_{int}$ .

---

De manière générale, pour un système donné c'est à dire pour  $(\Delta I/I)_{min}$  fixé, plus on voudra mesurer une absorption faible et plus on devra augmenter la longueur d'interaction entre le gaz et la lumière. La première idée est d'éloigner le récepteur de la source mais on est vite limité par les dimensions du laboratoire... Une seconde possibilité consiste à utiliser des cellules multipassages qui par réflexions multiples [2, 3] permettent d'atteindre des longueurs d'interaction optique de quelques dizaines voire centaines de mètres. Une autre approche moins classique, est d'utiliser le confinement de la lumière dans les cavités optiques. Celle-ci offre un gain important à la fois en compacité et en sensibilité. Un système de mesure standard à cavité optique permet en effet d'obtenir une longueur équivalente d'interaction de plusieurs kilomètres et ceci avec un volume de gaz sondé bien moins important.

Depuis l'avènement des miroirs diélectriques haute réflectivité et la première étude réalisée en 1988 [4], les systèmes de mesures d'absorption utilisant les cavités optiques sont de plus en plus développés et totalisent aujourd'hui plus de 500 publications scientifiques. De nombreuses applications voient le jour dans une multitude de domaines [5]. La haute sensibilité offerte par cette approche est particulièrement bien adaptée aux thématiques atmosphériques. Elle peut être appliquée à la détection de traces, comme nous venons de le voir, mais également à la caractérisation spectrale de transitions moléculaires faibles [6]. En effet, en raison de la grande échelle de l'atmosphère, même la contribution des transitions faibles ne peut être négligée et joue un rôle important pour la modélisation du bilan radiatif [7]. C'est pourquoi de nombreuses études de spectroscopie haute sensibilité sont réalisées par la communauté scientifique afin de caractériser expérimentalement les transitions faibles de certaines molécules. Une espèce particulièrement étudiée ces dernières années, est la vapeur d'eau qui a en effet une forte contribution sur le bilan radiatif. Cette contribution reste cependant encore très mal quantifiée et pourrait expliquer les différences entre les observations et les derniers modèles en date. Ainsi, des études pour caractériser sa signature spectrale dans le visible et le proche infra-rouge, sont supportées par plusieurs institutions comme l'Agence Spatiale Européenne [8, 9].

Il existe à l'heure actuelle un grand nombre de systèmes et de méthodologies différentes reposant sur leurs emplois. Elles peuvent se distinguer par la nature de la source de lumière utilisée qui peut être soit à impulsion soit à émission continue. Les lasers à impulsion sont adaptés à l'étude des molécules présentant des signatures spectrales étendues [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17] qui ne nécessitent pas de ce fait une haute résolution spectrale mais une grande accordabilité. Des sources large bande de lumières incohérentes ont également été utilisées avec des cavités optiques [18, 19].

Pour l'étude de molécules légères qui ont des profils d'absorption bien isolés les uns des autres, l'utilisation des lasers à émission continue est alors mieux adaptée [20, 21, 22,

---

23, 24] car leur largeur spectrale reste très inférieure à la largeur des transitions mises en jeu. Bien que ces sources lasers possèdent en général une gamme d'accordabilité réduite, celle-ci reste suffisante pour la caractérisation spectrale de ce type de molécules. C'est cette approche qui est approfondie tout au long du manuscrit.

Cependant, l'utilisation des cavités optiques avec les sources lasers continues nécessite de prendre en compte la résonance de la radiation lumineuse dans la cavité. La lumière issue du résonateur correspond alors à ses modes de résonances. Aussi, les sources continues ont une longueur de cohérence qui ne permet pas toujours d'exploiter l'effet de résonance à son terme. Une difficulté est alors de coupler la radiation incidente dans un mode de la cavité. Diverses approches ont été proposées dans ce sens.

Le schéma le plus répandu, connu sous le nom de CW-CRDS [20] (Continuous Wave - Cavity Ring Down Spectroscopy), consiste à réaliser un passage en résonance en balayant soit la fréquence du laser soit celle du mode de la cavité. Dès que suffisamment de signal est transmis le faisceau incident est interrompu pour enregistrer la relaxation de la cavité et déterminer la durée de vie du mode excité. Cette durée de vie dépend directement des pertes de la cavité et donc de l'absorption éventuelle à la fréquence du laser. C'est ce schéma qui est utilisé dans la première partie du manuscrit pour la caractérisation spectrale de la vapeur d'eau dans la région du proche infrarouge.

Une autre approche est la CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy). Son principe consiste, non pas à mesurer la durée de vie du mode mais l'intensité du signal transmis continûment par la cavité, celle-ci étant d'autant plus faible que l'absorption est forte. Différents schémas ont été proposés. On peut distinguer globalement ceux qui intègrent l'intensité transmise par la cavité [25, 26] et ceux qui asservissent la fréquence du laser à celle du mode. Cet asservissement peut être réalisé soit par méthodes électroniques [27, 28] soit de manière optique [29, 30]. Le schéma d'injection permettant l'asservissement optique fait l'objet de la seconde partie du manuscrit et s'inscrit dans le cadre du développement méthodologique de techniques ultra-sensibles.

Mon travail de thèse a consisté de manière générale à exploiter la haute sensibilité et la haute résolution offertes par l'utilisation des cavités optiques injectées par une source laser continue, ceci dans le cadre de thématiques atmosphériques. Ce travail est divisé en deux parties caractérisées par deux approches scientifiques distinctes. Ces deux parties étant séparées, elles ont chacune leur propre introduction et conclusion.

Dans la première, regroupant les deux chapitres I et II du manuscrit, nous présentons une étude fine des spectres atmosphériques de la vapeur d'eau dans deux régions spectrales du proche infrarouge vers 945 nm. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collabora-

---

tion avec l'Université de Brême en Allemagne faisant suite à un appel d'offre de l'Agence Spatiale Européenne. De manière générale, ce projet entre dans le cadre de l'évaluation de la mission spatiale WALES<sup>1</sup> [31]. Cette mission projette de lancer une plate forme satellite permettant avec des mesures d'absorption différentielle par Lidar<sup>2</sup> (DIAL<sup>3</sup>) de déterminer précisément le profil vertical en concentration de la vapeur d'eau atmosphérique entre 0 et 12 km d'altitude. L'étude de la vapeur d'eau est destinée à calibrer ces mesures DIAL et à cet effet, les spectres atmosphériques de l'eau ont été mesurés à différentes températures et pressions reflétant les conditions rencontrées dans cette gamme d'altitude. La notion de spectre atmosphérique est définie comme la section efficace totale de la molécule, c'est à dire obtenue en prenant en compte la contribution de toutes les transitions de l'eau dans cette région du spectre. Mon travail a consisté notamment à mettre en place le système de mesure haute sensibilité et haute précision reposant sur l'approche CW-CRDS. J'ai également participé aux diverses campagnes de mesures et à l'analyse des résultats.

Dans le **premier chapitre**, nous introduisons de manière générale la technique CRDS avec les différentes approches possibles, puis les propriétés d'un système par passage en résonance. Le dispositif expérimental mis en place avec le système CW-CRDS est ensuite décrit et ses performances sont caractérisées. Pour finir, la méthodologie utilisée pour la génération et la mesure de concentration est présentée. Cette mesure est en effet essentielle pour obtenir les sections efficaces d'absorption et nous verrons qu'une attention particulière a été portée sur la mesure de la ligne de base du système, ceci pour permettre la détermination des spectres atmosphériques de la vapeur d'eau.

Le **deuxième chapitre** présente l'étude des spectres obtenus. Une brève introduction concernant les paramètres spectroscopiques est réalisée. Les spectres atmosphériques sont ensuite présentés, pour différentes conditions de température et de pression, puis analysés pour l'application particulière du DIAL. Parmi les deux régions spectrales étudiées, cette analyse permet de distinguer la plus pertinente pour le DIAL à quatre longueurs d'onde. Les paramètres des transitions étudiés sont ensuite analysés et comparés à diverses études de la communauté. Ces paramètres ont pu être déterminés par une procédure particulière permettant d'ajuster le profil d'une transition noyée dans un environnement spectral dense. La simulation des spectres obtenus, réalisé initialement à partir de la base de donnée Hitran, a pu être alors affinée en corrigeant les paramètres des transitions étudiées.

La seconde partie (Chapitres III, IV et V) est plus liée au développement méthodologique de techniques ultra-sensibles. Nous présentons dans cette partie, le schéma d'injection par rétroaction optique pouvant être obtenu grâce à une configuration géométrique particulière de cavité. Ce schéma d'injection permet notamment d'exciter rapidement les

---

<sup>1</sup>Water Vapour Lidar Experiment in Space

<sup>2</sup>Light Detection And Ranging

<sup>3</sup>Differential Absorption Lidar

---

modes successifs de la cavité et ainsi d'utiliser son peigne de mode pour linéariser les spectres en fréquence. Cette approche a permis d'obtenir de très hautes précisions sur la fréquence, mises en évidence par la mesure de décalages en pression de l'oxygène.

Dans le **troisième chapitre**, une description phénoménologique de l'injection des cavités par rétroaction optique est réalisée, soulignant l'influence des divers paramètres expérimentaux comme l'amplitude et la phase de l'onde ré-injectée. Une configuration originale de cavité permettant l'obtention des effets de cette rétroaction est ensuite décrite. Il s'agit de la cavité "Brewster". Dans cette configuration, la lumière est injectée par réflexion sur une lame, placée sur l'axe optique d'une cavité avec un angle proche de l'incidence Brewster. Cette cavité a été caractérisée grâce à la mesure du maximum de sa fonction de transfert, rendue possible par la rétroaction optique. Celle-ci a également permis une analyse fine des effets d'interférences induits par la faible épaisseur de la lame utilisée.

Le **quatrième chapitre** présente deux méthodologies différentes pour la mesure d'absorption haute sensibilité. Ces deux approches reposent sur un régime d'acquisition mode par mode, obtenu grâce à la rétroaction optique. Les modes successifs de la cavité sont rapidement excités et l'absorption doit être déterminée pour chaque mode. Ce régime d'excitation est très pertinent car il permet d'exploiter le peigne de mode de la cavité pour linéariser de manière automatique la fréquence des spectres. Pour déterminer l'absorption, une possibilité consiste à mesurer la durée de vie des modes (OF-CRDS). À cet effet, une méthode permettant l'interruption optique est présentée ainsi que la procédure utilisée pour ajuster les signaux. Nous verrons que cette méthode d'interruption repose sur le contrôle du courant d'injection de la diode laser. Une autre approche consiste à mesurer l'amplitude maximale transmise par les modes de résonance (OF-CEAS). Les performances obtenues avec ces deux méthodologies sont finalement étudiées et nous verrons que des sensibilités inférieures à  $10^{-10} / \text{cm} / \sqrt{\text{Hz}}$  sont accessibles. De manière générale, ce chapitre souligne la pertinence de la rétroaction optique pour les mesures d'absorption ultra-sensibles permises par les cavités de haute finesse.

Pour finir, le **cinquième chapitre** illustre certaines applications de l'OF-CEAS liées à certaines problématiques atmosphériques comme la caractérisation spectrale de transitions faibles et la détection de traces. La procédure utilisée pour calibrer la fréquence des spectres est tout d'abord décrite. Celle-ci utilise la signature spectrale connue d'un gaz de référence, l'iode, pour calibrer l'échelle des fréquences et attribuer une position absolue aux spectres. Les paramètres spectroscopiques de certaines transitions de la bande B de l'oxygène sont déterminés ainsi que leurs précisions associées. Nous verrons que des précisions record ( $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} / \text{atm}$ ) sont obtenues sur la mesure de décalages en pression. Ces précisions mettent en évidence, de manière générale, la pertinence de l'exploitation du peigne de mode de la cavité pour la caractérisation spectrale fine de transition moléculaire. Enfin, une brève introduction à la détection de traces est effectuée et permet

---

d'évaluer les potentialités de notre système OF-CEAS pour cette application.

## Première partie

# Mesure du spectre atmosphérique de la vapeur d'eau dans le proche infrarouge





# Introduction

L’objectif de cette étude est de caractériser la signature spectrale de la vapeur d’eau dans la région du proche infrarouge, et ceci pour des conditions thermodynamiques significatives des conditions atmosphériques. Ce projet a été réalisé en collaboration avec l’Institut de Physique de l’environnement (Institut für Umweltphysik) de l’Université de Brême (Allemagne) suite à un appel d’offre de l’Agence Spatiale Européenne. Cette étude est destinée à calibrer des mesures d’absorption différentielle par Lidar<sup>4</sup> (DIAL<sup>5</sup>) embarqué sur satellite, elle entre dans le cadre de l’évaluation de la mission WALES<sup>6</sup> [31] proposée par l’Agence Spatiale.

## La vapeur d’eau dans l’atmosphère

La vapeur d’eau est le constituant clé de l’atmosphère en terme d’impact sur la météorologie et le climat. Elle est responsable à plus de 60% de l’effet de serre naturel [32] et c’est de plus l’absorbant principal de l’énergie solaire avec une contribution d’environ 70%. Cependant, bien qu’elle joue un rôle essentiel dans le bilan radiatif global son implication reste encore mal comprise. En effet, l’absorption atmosphérique de l’énergie solaire reste environ 25% plus importante que l’estimation des derniers modèles [33] et la vapeur d’eau est pressentie comme responsable de cette “absorption cachée”.

Cet écart entre théorie et observation pourrait provenir tout d’abord des bases de données atmosphériques comme Hitran [34, 35, 36] ou Giesa [37] utilisées pour simuler la transmission de l’atmosphère. A cause des grandes longueurs d’interaction mises en jeu dans l’atmosphère, même les bandes d’absorption de l’eau très faibles dans le visible et le proche infrarouge, attribuées aux harmoniques ro-vibrationnelles, peuvent avoir un effet significatif sur le bilan radiatif global. L’exactitude des paramètres fournis par les bases de données, principalement l’intensité des transitions, peut alors jouer un rôle essentiel [38]. De plus, le grand nombre de transitions faibles, absentes des bases de données, pourrait également avoir un effet non négligeable sur tout le domaine spectral considéré [39]. Pour

---

<sup>4</sup>**L**ight **D**etection **A**nd **R**anging

<sup>5</sup>**D**ifferential **A**bsorption **L**idar

<sup>6</sup>**W**ater **V**apour **L**idar **E**xperiment in **S**pace

---

améliorer la qualité des bases de données atmosphériques, de nombreuses études liées à la caractérisation spectrale de la vapeur d'eau ont été réalisées dans le visible et le proche infrarouge, notamment [24, 40, 41, 8, 9, 42, 43, 44]. Une difficulté dans cette région du spectre, est liée aux faibles intensités des transitions nécessitant l'utilisation de techniques très sensibles. Il faut noter que d'autres contributions possibles à "l'absorption cachée" de l'atmosphère ont été suggérées dans plusieurs études avec le dimère de l'eau [45], le continuum de l'eau [46], les nuages [47] et également les aérosols [48].

Le problème de "l'absorption cachée" reste à l'heure actuelle une préoccupation importante de la communauté scientifique et rend les prévisions à long terme sur l'évolution climatique de la planète et le réchauffement global très incertaines [1].

Un autre aspect important pour les modèles de bilan radiatif, concerne la répartition globale de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Actuellement, ces observations sont réalisées par des plate formes satellites qui fournissent des mesures de concentration intégrées sur des colonnes de plusieurs kilomètres avec des précisions comprises entre 15 et 25% [49]. Pour améliorer la fiabilité des modèles atmosphériques permettant la caractérisation des processus climatiques à court, moyen et long termes, la quantification précise du profil vertical d'eau dans l'atmosphère représente un défi scientifique important pour l'avenir.

## Le projet SOLUTION et la mission WALES

L'objectif de la mission WALES est de fournir, à partir d'une plate forme satellite des observations globales de la concentration atmosphérique de vapeur d'eau . Ceci pour quantifier son évolution temporelle et spatiale. Ces données permettront notamment une meilleure description des processus climatiques dans les modèles de circulation généraux (GCMs<sup>7</sup>) et d'améliorer à terme les prédictions météorologiques [49]. La mission WALES repose sur la technique DIAL permettant la détermination de la concentration à distance d'une molécule d'après une mesure d'absorption différentielle [50]. Cette technique est basée sur la comparaison du signal rétrodiffusé de deux impulsions laser ayant des longueurs d'onde différentes. La première impulsion est émise au centre d'une raie d'absorption de la molécule étudiée ( $\lambda^{on}$ ), la seconde est située sur les ailes de la raie où l'absorption est beaucoup plus faible ( $\lambda^{off}$ ). Le signal rétrodiffusé mesuré à ces deux longueurs d'ondes a donc des intensités différentes et le rapport des signaux permet de déterminer la concentration de l'espèce. Une mesure résolue spatialement est possible grâce au temps de propagation de l'impulsion rétrodiffusé.

---

<sup>7</sup>General Circulation Models

La méthodologie utilisée pour mesurer la vapeur d'eau atmosphérique doit s'adapter à sa grande variation en concentration (de quelques % à quelques dizaines de *ppm*) ainsi qu'à sa variabilité temporelle et géographique (altitude, saisons, régions du globe...). Pour obtenir la gamme dynamique de détection nécessaire, la stratégie est d'utiliser un DIAL à quatre longueurs d'onde ( $\lambda_1^{on}$ ,  $\lambda_2^{on}$ ,  $\lambda_3^{on}$ ,  $\lambda_4^{off}$ ) qui correspondent chacune à des absorptions très différentes de la molécule d'eau. Chaque longueur d'onde est utilisée pour sonder une altitude et ainsi une gamme de concentration particulière (cf. figure 1). Les transitions intenses permettent la mesure à hautes altitudes (zone de faible concentration) et les transitions faibles celle à basses altitudes (zone de forte concentration). En utilisant trois couples de longueurs d'onde ( $\lambda_1^{on}$ ,  $\lambda_4^{off}$ ), ( $\lambda_2^{on}$ ,  $\lambda_4^{off}$ ) et ( $\lambda_3^{on}$ ,  $\lambda_4^{off}$ ) cette approche rend possible la détermination du profil complet de la vapeur d'eau atmosphérique (entre 0 et 12 km d'altitude) avec une très bonne résolution verticale ( $\sim 50$  m) et une précision inférieure à 10%.

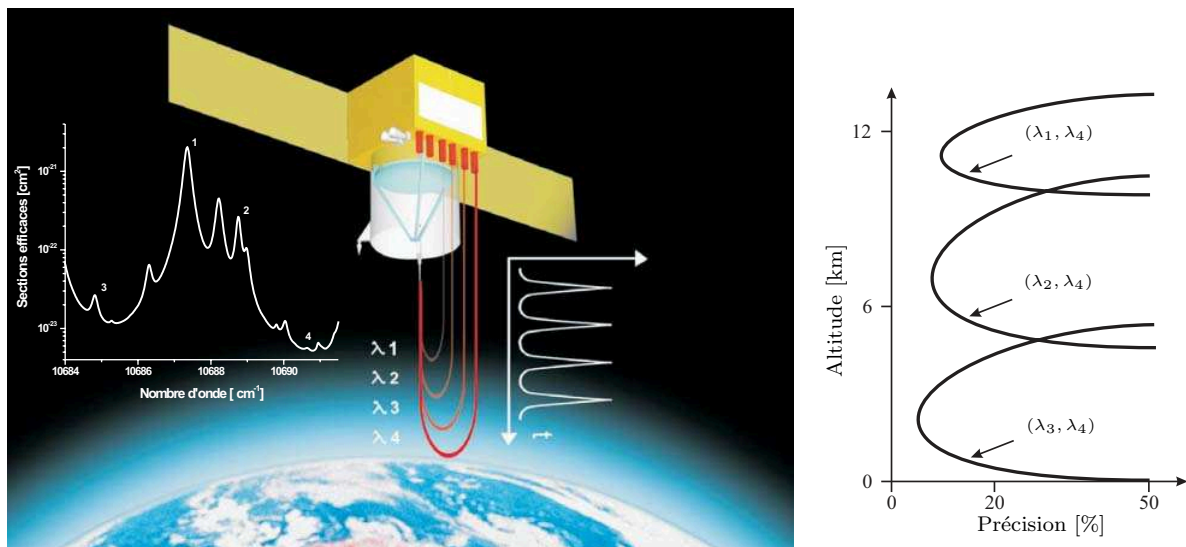


FIG. 1 – **Projet WALES** (© ESA) “**Water Vapour Lidar Experiment in Space**”. DIAL à quatre longueurs d'onde permettant la mesure de la grande gamme en concentration d'eau dans l'atmosphère. Les précisions estimées sur la mesure de vapeur d'eau sont indiquées pour chaque couple de longueur d'onde utilisé en fonction de l'altitude.

La région spectrale sondée par le DIAL doit donc posséder une grande dynamique en section efficace d'absorption. La région du proche infra rouge vers  $10\,650\text{ cm}^{-1}$  ( $940\text{ nm}$ ) est très appropriée pour cette application car les sections efficaces varient de plusieurs ordres de grandeur sur un intervalle spectral très restreint ( $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ ) accessible par un seul laser de type Ti : Sa. Les propriétés de la molécule d'eau dans cette région du spectre aussi appelée bande  $3\nu$  ou polyade  $n = 3$  [51], sont liées au nombre important de niveaux vibrationnels observés. On peut rappeler que la molécule d'eau possède trois niveaux de vibration différents ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ).  $\nu_1$  et  $\nu_3$  correspondent respectivement aux modes d'éirement symétrique et antisymétrique,  $\nu_2$  au mode de pliage de la molécule [52]. Comme

deux quanta de pliage (nommé  $\delta \sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ ) ont environ la même énergie qu'un quanta d'étirement (nommé  $\nu \sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ ) les niveaux vibrationnels présents dans cette région du spectre correspondent à (060), (140), (041), (121), (220), (022), (201), (102), (300) et (003). On peut ainsi référencer, entre 9 900 et 11 100  $\text{cm}^{-1}$ , plus de 6 000 transitions rovibrationnelles attribuées à dix niveaux vibrationnels différents [34]. Cette région très dense comporte ainsi un nombre important de transitions réparties de manière assez désordonnées avec des intensités très variables. C'est donc une région du spectre très complexe où chaque transition se comporte différemment vis à vis des conditions d'étude, comme la pression et la température.

Par ailleurs, l'évolution de la pression et de la température avec l'altitude modifie les profils des transitions et donc la forme de la signature spectrale observée. La précision de la concentration mesurée par DIAL est alors directement liée à la connaissance de cette signature aux quatre longueurs d'onde d'étude. Les sections efficaces de la molécule doivent donc être connues avec la meilleure précision possible pour toutes les pressions et températures caractéristiques des régions atmosphériques sondées. L'évolution avec l'altitude de la pression et de la température est indiquée à titre d'illustration dans le tableau 1. Nous rappelons également dans ce tableau les quatre longueurs d'onde DIAL correspondantes chacune à un ordre de grandeur en absorption.

Généralement, pour ce type d'étude, les spectres sont simulés à partir des bases de données existantes comme Hitran ou Geisa permettant le calcul des sections efficaces pour chaque pression et chaque température. Cependant ces bases de données sont parfois incorrectes [38, 24] surtout pour les transitions faibles obtenues à partir de calcul *ab initio*. Les zones de faibles absorptions du spectre restent également difficiles à simuler à cause de la densité de cette région spectrale où l'influence des fortes intensités crée un environnement spectral fort pour les intensités plus faibles. Il apparaît donc important pour l'évaluation de la mission WALES de mesurer les sections efficaces de la vapeur d'eau aux différentes longueurs d'onde DIAL et pour des conditions thermodynamiques ciblées.

Intensités des transitions	Altitude	Température	Pression
Forte ( $\lambda_1^{on}$ )	8 – 12 km	-50 → -40°C	200 → 400 mbar
Moyenne ( $\lambda_2^{on}$ )	5 – 8 km	-40 → -10°C	300 → 600 mbar
Faible ( $\lambda_3^{on}$ )	0 – 5 km	-10 → 25°C	600 → 1020 mbar
Très faible ( $\lambda_4^{off}$ )	0 – 12 km	-50 → 25°C	200 → 1020 mbar

TAB. 1 – **Intensité des transitions sélectionnées pour la mission WALES.** Estimation des altitudes, pressions et températures sondées par les différentes longueurs d'onde du DIAL.

---

Les spectres atmosphériques de la vapeur d'eau présentés dans cette partie entrent dans le cadre d'un contrat avec l'Agence Spatiale Européenne. L'objectif du projet est de caractériser expérimentalement les sections efficaces de l'eau aux différentes longueurs d'onde du DIAL et pour les pressions et températures correspondantes aux altitudes sondées par la mission WALES. Deux régions spectrales du proche infrarouge ( $10\,610\text{ cm}^{-1}$  et  $10\,690\text{ cm}^{-1}$ ) ont été retenues par l'Agence Spatiale, chaque région fournit un ensemble de quatre longueurs d'onde utilisable pour le DIAL.

### Objectifs et approches scientifiques

Les besoins expérimentaux ont été étudiés en considérant les performances requises pour la mesure d'absorption (gamme dynamique, résolution spectrale et sensibilité) aux conditions thermodynamiques appropriées (température, pression, pression partielle de l'eau). Pour obtenir des absorptions avec la précision requise sur les quatre ordres de grandeur du spectre, l'approche envisagée a été de coupler deux techniques de spectroscopie d'absorption complémentaires : la FTS<sup>8</sup> et la CW-CRDS<sup>9</sup>. Ces études ont été réalisées dans le cadre du projet SOLUTION<sup>10</sup> initié avec la collaboration de l'Institut de Physique de l'environnement (Brême) et du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (Lyon).

La technique FTS a été utilisée pour caractériser les transitions de moyennes ou de fortes intensités et a permis une couverture spectrale large des régions étudiées. Ces mesures ont été réalisées avec une résolution de  $0,005\text{ cm}^{-1}$  par un spectromètre Bruker (IFS 120 AR) couplé à une cellule multi-passage de 40 m.

Un système de mesure CW-CRDS plus sensible a été mis en place pour sonder avec précision les zones de faibles absorptions du spectre. Une attention particulière a été portée sur la détermination du spectre atmosphérique de la vapeur d'eau, c'est à dire prenant en compte à une longueur d'onde particulière la contribution de toutes les transitions de la molécule. A cette fin, nous verrons que la connaissance précise de la ligne de base du système a représenté une contrainte importante.

Les deux techniques ont été utilisées de manière indépendante et ont nécessité le développement et l'optimisation de deux dispositifs expérimentaux. Le principe repose sur un mode de mesure continu réalisé avec un flux d'azote enrichi avec la concentration d'eau souhaitée. Comme nous verrons, le flux est conditionné à une température, une pression

---

<sup>8</sup>Fourier Transform Spectroscopy

<sup>9</sup>Continuous Wave - Cavity Ring Down Spectroscopy

<sup>10</sup>Spectral characterization of water vapour for DIAL measurements using Fourier Transform and Cavity Ring Down Spectroscopy

---

et une pression partielle de vapeur d'eau spécifiques, ces paramètres sont contrôlés et stabilisés durant le temps nécessaire à la mesure. Le dispositif de mesure a été conçu pour fonctionner à basse température ( $-80^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ ).

Dans un premier temps, ma contribution au projet SOLUTION, a consisté au développement et à la caractérisation du système CW-CRDS. J'ai participé ensuite aux différentes campagnes de mesures sur la vapeur d'eau réalisées avec ce système et à l'analyse des données expérimentales. Bien que certains résultats de FTS soient présentés dans ce manuscrit, cette technique n'est pas discutée et l'attention est portée sur le système CW-CRDS. Pour plus d'information sur le système FTS, le lecteur peut se référer aux divers rapports d'activité réalisés pour l'Agence Spatiale Européenne [53, 54].

Une description détaillée du dispositif CW-CRDS ainsi que sa caractérisation est réalisée dans le chapitre I. Les résultats obtenus avec ce système sont ensuite présentés et analysés dans le chapitre II.

# Chapitre 1

## Mesures CW-CRDS de la vapeur d'eau dans le proche IR

### 1.1 Introduction

Pour mesurer, avec une bonne précision, les sections efficaces très faibles de l'eau de certaines régions du spectre, l'utilisation d'une technique d'absorption haute sensibilité est nécessaire. La technique CW-CRDS est un bon choix pour sa simplicité et ses très bonnes performances en sensibilité et en résolution spectrale. L'emploi des cavités optiques présente l'avantage d'obtenir des longueurs d'interaction importantes (10 km) pour un volume d'encombrement restreint. Ces grandes longueurs d'interaction permettent de mettre en évidence de faibles absorptions et dans le cas de la mission WALES, ces absorptions sont destinées à sonder des régions de forte concentration en vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Cependant, pour les zones du spectre de faibles sections efficaces, l'environnement spectral induit par la présence à proximité de transitions plus intenses, peut s'avérer prépondérant par rapport aux transitions étudiées. La détermination des sections efficaces totales de l'eau définies par la suite comme son spectre atmosphérique, nécessite alors comme nous le verrons, la connaissance précise des pertes seules de la cavité ou de manière équivalente sa ligne de base. Par ailleurs, les sections efficaces d'absorption  $\sigma$  sont définies à la fréquence  $\nu$ , comme le rapport entre le coefficient d'absorption  $\alpha$  et la concentration  $n$  de l'espèce :

$$\sigma(\nu) = \alpha(\nu)/n \quad (1.1)$$

Ainsi, pour obtenir la meilleure précision possible sur les sections efficaces, l'objectif va être d'optimiser à la fois l'incertitude sur la mesure d'absorption et de concentration.



Dans un premier temps, une introduction à la technique CRDS est exposée. Puis, les propriétés d'un système CW-CRDS par passage en résonance sont discutées et permettent d'obtenir les performances de mesures optimales. Ensuite, le système CW-CRDS mis en place ainsi que la cellule de mesure sont décrits et caractérisés. Pour finir, les aspects liés à la mesure et à la génération de la concentration d'eau sont introduits et permettent la détermination des sections efficaces totales de la vapeur d'eau (spectre atmosphérique).

## 1.2 Introduction à la technique CRDS

### 1.2.1 Bref historique de la CRDS

La technique CRDS a été développée avec l'émergence des miroirs diélectriques de haute réflectivité. Les premières expériences utilisant ce type de miroirs dans des configurations de cavité haute finesse avaient pour objectif de mesurer précisément leurs réflectivités. En 1977, Sanders [55] discute des difficultés liées à la mesure des coefficients de réflexion proche de l'unité. Herbelin et al. [56] mesurent, en 1980, la réflectivité des miroirs composant une cavité optique par une méthode de décalage de phase. En 1984, Anderson, Frisch et Masser [57] observent pour la première fois la décroissance exponentielle de l'intensité transmise par une cavité résonante. Ils établissent la connexion entre constante de temps de la cavité et pertes des miroirs permettant ainsi de donner une valeur de leur réflectivité. Ces travaux ont été suivis par la première étude de CRDS réalisée en 1988 par O'Keefe et Deacon [4] qui démontrent expérimentalement que la constante de temps de la cavité est non seulement liée aux pertes des miroirs mais également à l'absorption moléculaire présente dans la cavité. En utilisant un laser à impulsion accordable ils montrent que cette technique permet une mesure précise et directe du coefficient d'absorption de l'espèce mise en jeu. Une multitude d'études ont ensuite été réalisées dans diverses régions spectrales de l'UV à l'IR concernant à la fois la caractérisation spectroscopique fondamentale de transitions faibles [58, 59, 60, 61] et la détection de trace [10, 12, 11, 5, 6]. De plus les complications associées à la largeur spectrale des lasers à impulsion utilisés et à la structure des modes de la cavité ont ensuite été étudiées et ont permis une meilleure compréhension des signaux obtenus [13, 14, 15].

En 1996, Lehmann propose l'utilisation de laser monomode continu (CW) beaucoup plus fin spectralement [62] en soulignant plusieurs avantages par rapport aux lasers à impulsion comme l'excitation monomode de la cavité haute finesse ainsi que l'augmentation de la limite de détection. Il insiste par ailleurs sur la possibilité d'utiliser des diodes laser permettant la réalisation de systèmes beaucoup plus compacts. Ensuite très rapidement après en 1997, Romanini et al. réalisent les premières mesures CW-CRDS en utilisant tout

d'abord un laser à colorant [20] puis une diode laser à cavité externe (External Cavity Diode Laser - ECDL) [21]. De nombreuses applications employant cette approche ont été réalisées depuis et mettent en évidence les très bonnes performances et la robustesse de cette technique [22, 23, 24, 5, 6].

### 1.2.2 Principe de la CRDS

Le principe de la CRDS est fondé sur la mesure de la durée de vie des photons d'un mode de résonance d'une cavité optique de type Fabry Perot. L'objectif de cette partie est de rappeler les phénomènes mis en jeu avec la technique CRDS et de mettre en évidence les paramètres principaux permettant d'optimiser les performances du système. Un récapitulatif des propriétés des cavités linéaires est donné en Annexe A, elle regroupe les définitions des paramètres principaux d'une cavité (modes longitudinaux et transverses, finesse, intervalle spectral libre, fonction de transfert...). Pour plus d'information le lecteur pourra consulter plusieurs ouvrages de références [63, 64, 65].

Considérons tout d'abord une approche simpliste qui consiste à assimiler une impulsion lumineuse comme un train de photons dont l'extension longitudinale est petite devant la longueur de la cavité. La figure 1.1 représente une cavité optique de haute finesse formée par deux miroirs de réflectivité  $R$  et de transmission  $T$ , montés en vis à vis et séparés par la distance  $L$ . L'impulsion d'intensité initiale  $I_{in}$  est injectée par l'un des miroirs et seule une faible quantité  $T$  des photons entre dans la cavité. Ensuite, à chaque réflexion sur les miroirs, presque la totalité des photons est réfléchi  $R$  et seule une faible partie est transmise  $T$ . L'intensité en sortie de cavité est alors caractérisée par une succession d'impulsion dont l'amplitude décroît avec une enveloppe exponentielle et peut s'écrire [6] :

$$I_{out}(t) = I_{in} \cdot T^2 \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_0}\right] \quad \text{avec} \quad \tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (1.2)$$

où  $\tau_0$  est le temps de déclin, ou temps de ring down, à vide de la cavité. Si à présent une espèce absorbante  $\alpha$  est placée dans la cavité, l'absorption moléculaire induit une augmentation des pertes et l'intensité transmise devient :

$$I_{out}(t) = I_{in} \cdot T^2 \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_{rd}}\right] \quad \text{avec} \quad \tau_{rd} = \frac{L}{c(1-R+\alpha L)} \quad (1.3)$$

Le temps de déclin de la cavité  $\tau_{rd}$  est ainsi directement lié à l'absorption moléculaire  $\alpha$  et à la réflectivité des miroirs  $R$ , il représente le temps que mettent environ 60% des photons pour sortir de la cavité.

En combinant les équations 1.2 et 1.3 et ce quelque soit la fréquence  $\omega$  de l'impulsion laser, le coefficient d'absorption peut s'exprimer directement en fonction des temps de

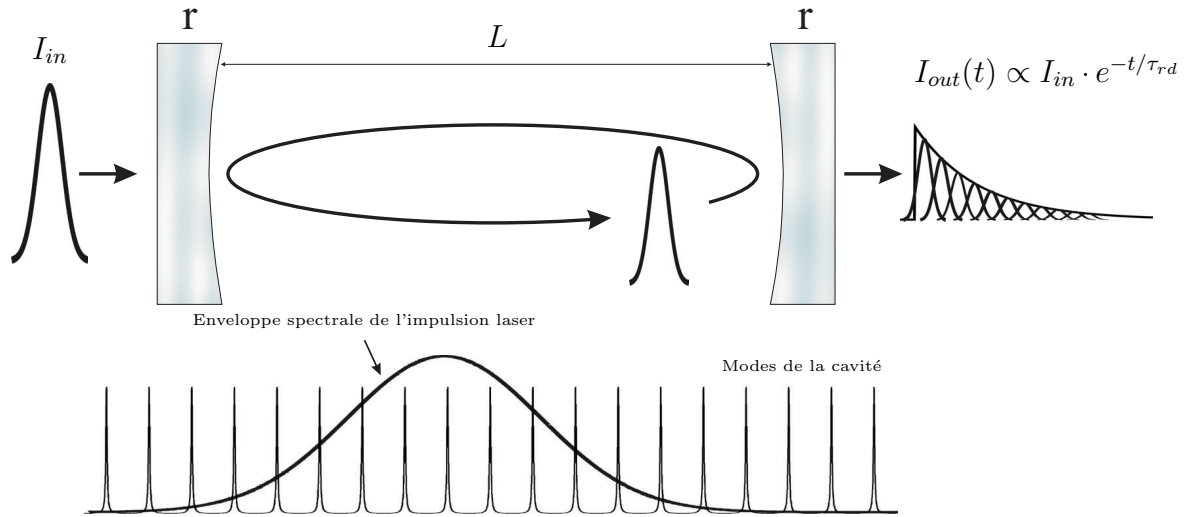


FIG. 1.1 – **Principe de la technique CRDS.** Une impulsion lumineuse est piégée dans une cavité optique. La relaxation de l'intensité transmise par la cavité suit une loi exponentielle. L'enveloppe spectrale de l'impulsion laser est également illustrée et comparée aux modes de la cavité.

ring down  $\tau_{rd}$  et  $\tau_0$  de la cavité :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau_{rd}(\omega)} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (1.4)$$

En modifiant la fréquence de l'impulsion, on peut ainsi reconstruire le spectre d'absorption qui se détache alors des pertes de la cavité à vide représentée par  $\tau_0$ . La mesure de l'absorption moléculaire est indépendante de l'énergie incidente et donc des fluctuations d'intensité de la source laser. Pour des systèmes ring down typiques, les constantes de temps obtenues varient entre la  $\mu s$  et la centaine de  $\mu s$ , ce qui représente des chemins optiques variant entre quelques centaines de mètres et quelques dizaine de kilomètres. Il est ainsi possible de mettre en évidence de très faibles absorptions moléculaires généralement comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-10} /cm$ .

Cette approche simpliste permet d'introduire les relations "utiles" pour la CRDS, elle reste cependant incorrecte car l'expression de l'intensité transmise ne prend pas en compte la nature ondulatoire de la lumière. Plusieurs travaux [13, 14, 15] ont donné une analyse rigoureuse de l'excitation d'une cavité optique en prenant en compte la largeur spectrale du laser et la structure des modes propres (longitudinaux et transverses) de la cavité.

### 1.2.2.1 CRDS impulsionnelle

De manière plus rigoureuse, l'intensité transmise par la cavité correspond à la décomposition du spectre de l'impulsion laser sur le peigne de modes de la cavité. Seules les fréquences correspondantes à un mode de résonance sont transmises. L'expression de la réponse impulsionnelle de l'intensité est obtenue en considérant la fonction de transfert

de la cavité, elle est donnée dans [14] comme :

$$I_{out}(t, \omega_q) = \left| \sum_q A(\omega_q) \cdot \tilde{E}_{in}(\omega_q) \cdot e^{i\omega_q t} \cdot e^{-t/2\tau_{rd}(\omega_q)} \right|^2 \quad (1.5)$$

où le temps de ring down  $\tau_{rd}(\omega_q)$  et l'amplitude  $A(\omega_q)$  du mode de résonance  $q$  s'écrivent :

$$\tau_{rd}(\omega_q) = \frac{L}{c} \cdot \frac{R e^{-\alpha(\omega_q)L}}{1 - R e^{-\alpha(\omega_q)L}} \quad (1.6)$$

$$A(\omega_q) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{c}{L} \cdot \frac{T e^{-\alpha(\omega_q)L/2}}{R e^{-\alpha(\omega_q)L}} \quad (1.7)$$

La relation 1.5 montre que le champ total transmis est la somme des champs excités aux différentes fréquences de résonances  $\omega_q$  de la cavité pondérée par le spectre du laser  $\tilde{E}_{in}(\omega_q)$ .

Cette description montre, contrairement à la méthode simpliste, qu'il n'est pas possible de mesurer une signature spectrale positionnée entre deux modes de résonances et ayant un étalement inférieur à l'intervalle spectral libre de la cavité. Seules les absorptions  $\alpha(\omega_q)$  aux fréquences de résonances sont mesurables. Notons également que le champ transmis peut avoir un comportement multi-exponentiel si les différents modes longitudinaux excités ont des pertes différentes. De plus, jusqu'à présent le faisceau incident a été considéré accordé spatialement à un seul mode transverse de la cavité, par exemple  $|\epsilon_{00}|^2 = 1$  (cf. Annexe A). Ce couplage spatial est cependant difficile à obtenir avec les lasers à impulsion et le champ incident se trouve décomposé sur les différents modes transverses de la cavité se traduisant par un renforcement du caractère multi-exponentiel de la relaxation.

L'excitation multimode de la cavité limite fortement les performances accessibles avec les lasers à impulsion [15]. La résolution en fréquence est liée à la largeur spectrale des impulsions lasers utilisées souvent de l'ordre de quelques GHz et reste insuffisante pour décrire la structure spectrale fine des molécules légères comme la vapeur d'eau. Les sensibilités typiques obtenues avec un système impulsif sont de l'ordre de  $10^{-8} / cm / \sqrt{Hz}$  et restent limitées à cause de l'excitation multimode. Le groupe de Hodges [66] obtient cependant une excitation monomode avec un choix judicieux de la longueur de la cavité et l'utilisation d'un système laser injecté conduisant à des largeurs spectrales  $\sim 115 MHz$ . La sensibilité atteinte est de  $5 \times 10^{-10} / cm / \sqrt{Hz}$ , elle représente à notre connaissance l'état de l'art de la technique CRDS impulsif mais nécessite une structure lourde (Stabilisation de la cavité, caméra CCD pour optimiser l'excitation du mode  $TEM_{00}$ ...).

### 1.2.2.2 CRDS avec laser à émission continue

Nous avons vu qu'avec les lasers à impulsions, l'excitation des modes de résonance conduit instantanément au signal de relaxation de la cavité. Dans le cas des lasers conti-

## 1.2. Introduction à la technique CRDS

---

nus ces deux aspects sont séparés temporellement. L'injection de la lumière dans la cavité repose sur un processus d'interférence constructives de l'onde laser au cours de ses multiples aller - retour dans la cavité. C'est une excitation entretenue au cours du temps d'un mode unique de résonance qui conduit à une accumulation du champ électromagnétique intracavité. Les conditions nécessaires à ce processus (cf Annexe A) sont d'une part la correspondance entre la fréquence de l'onde laser et celle du mode de résonance de la cavité et d'autre part la correspondance spatiale des caractéristiques transverses du faisceau laser et du mode de résonance. Si ces deux conditions sont satisfaites ( $\omega_{laser} = \omega_q$  et  $\epsilon_{0,0} = 1$  par exemple) le champ transmis par la cavité voit son amplitude croître pour atteindre une valeur stationnaire donnée par le maximum de la fonction de transfert  $H_{max}$  à la fréquence considérée  $\omega_q$ . La fonction de transfert s'exprime pour une cavité linéaire comme (cf. Annexe A) :

$$H_{max}(\omega_q) = \frac{T}{1 - R e^{-\alpha(\omega_q) L}} \quad (1.8)$$

Le signal de relaxation est ensuite obtenu en interrompant l'excitation incidente, ceci est illustré sur la figure 1.2. Le taux de perte de la cavité (transmission et pertes des miroirs puis éventuellement l'absorption moléculaire) étant constant au cours du temps, les temps caractéristiques d'injection et de relaxation sont égaux et correspondent finalement au temps de ring down ou au temps de réponse de la cavité.

Alors qu'avec les lasers à impulsion, le signal de relaxation à la fréquence  $\omega_q$  était représenté par le terme d'ordre  $q$  de la série 1.5, il est maintenant donné par la relation :

$$I_{out}(\omega_q, t) = I_{in} \cdot |H_{max}(\omega_q)|^2 \cdot e^{-t/\tau_{rd}(\omega_q)} \quad (1.9)$$

L'utilisation des lasers continus apporte donc une difficulté supplémentaire puisque pour obtenir la mesure du temps de ring down, on doit réaliser le processus d'excitation d'un mode de résonance avant d'interrompre l'excitation par un dispositif rapide ( $t_r < \tau_{rd}$ ). Cependant les lasers continus permettent d'une part l'obtention d'un signal purement exponentiel et d'autre part une intensité de signal considérablement augmentée. En effet  $|H_{max}(\omega_q)|^2$  peut approcher l'unité alors que  $|A(\omega_q)|^2 \propto T^2$  est de l'ordre de  $10^{-9}$ . La sensibilité peut alors être considérablement augmentée même avec l'emploi de source laser de faible puissance ( $\sim mW$ ). Enfin, cette approche permet d'obtenir de très hautes résolutions spectrales fondamentalement limitées par la largeur du mode de résonance (typiquement de l'ordre du kHz).

Toutefois, le cadre de cette discussion est resté purement théorique. L'injection et donc le processus d'interférences constructives, qui permet d'atteindre la valeur stationnaire  $H_{max}$ , ne peuvent être décrits qu'avec l'emploi de laser ayant un temps de cohérence

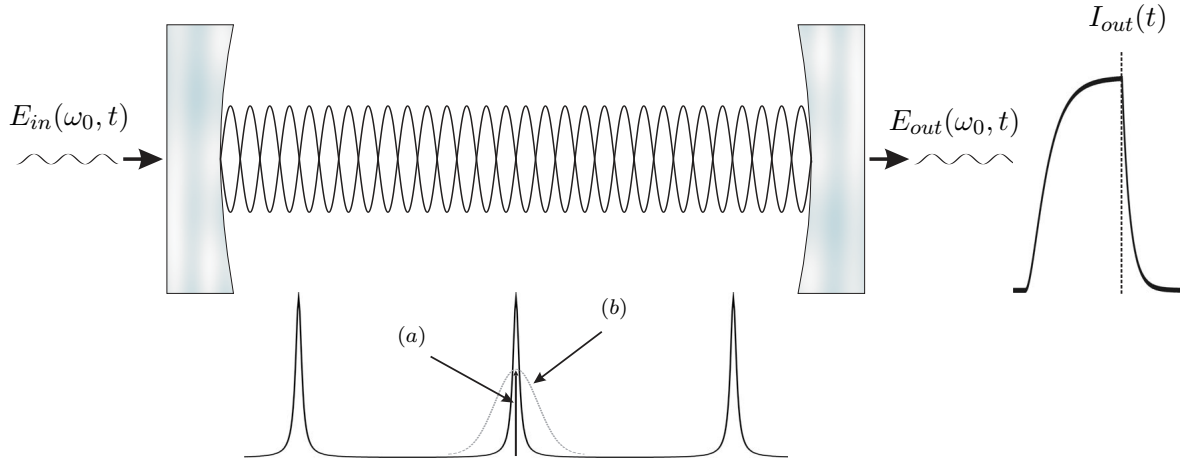


FIG. 1.2 – **Principe de la technique CW-CRDS.** L'injection est réalisée par un processus d'interférences constructives. Après avoir obtenu le régime stationnaire, l'excitation incidente est interrompue permettant la relaxation exponentielle. Dans le cas (a) l'onde incidente est monochromatique et sa fréquence coïncide avec la fréquence d'un mode de la cavité. Pour une description plus réaliste (b) il faut considérer la raie spectrale d'émission laser.

$\tau_c$  largement supérieur au temps de réponse de la cavité. Or aucun laser n'a dans son mode de fonctionnement "normal", un temps de cohérence aussi long et l'interférence constructive ne peut avoir lieu de manière ultime. Il est utile pour illustrer cet aspect de l'analyser dans l'espace des fréquences. La durée de vie du mode de résonance  $\tau_{rd}$  correspond alors à sa largeur spectrale  $\Delta\nu_{mode} = \frac{1}{2\pi\tau_{rd}}$  (cf. Annexe A) et le temps de cohérence du laser à la largeur spectrale de sa raie d'émission  $\Delta\nu_{laser} = \frac{1}{2\pi\tau_c}$  [67]. La largeur des modes de résonances, de l'ordre du kHz, reste alors bien inférieure à la largeur de raie des lasers utilisés, généralement comprise entre quelques centaines de kHz et la dizaine de MHz. Ainsi, une des difficultés liée à la technique CW-CRDS repose sur la capacité à pouvoir coupler dans un mode de résonance d'une cavité de haute finesse une émission laser spectralement bien plus large.

Plusieurs schémas de CW-CRDS ont été développés pour contourner cette difficulté. On peut distinguer d'une part, ceux qui utilisent un asservissement de la fréquence du laser sur la ou les fréquences de résonances de la cavité. Tout d'abord l'asservissement électronique réalisé avec la méthode Pound Drever Hall [27] a donné des résultats convainquants ( $\alpha_{lim} \sim 10^{-9}/cm/\sqrt{Hz}$ ) pour des temps de ring down de quelques  $\mu s$  [68] mais elle reste une méthode lourde, onéreuse et surtout trop "délicate" pour être appliquée à des mesures de terrain ou sur des systèmes complexes faisant intervenir des pompes, réacteurs ou toute source de bruit électromagnétique. Notons que le record de sensibilité en CRDS ( $10^{-12}/cm/\sqrt{Hz}$ ) a été obtenu en exploitant de manière judicieuse ce type d'asservissement [69]. Ensuite, l'asservissement optique utilisant la rétroaction optique issue du champ constructif de la cavité, a également été utilisé pour la conception de systèmes

## 1.2. Introduction à la technique CRDS

---

robustes [70] donnant des sensibilités de l'ordre de  $10^{-9}/\text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$ . La seconde partie de mon travail de thèse (Chapitres III, IV et V) reprend d'ailleurs ce mode d'asservissement avec une géométrie de cavité et un schéma d'acquisition permettant d'optimiser au mieux ces performances.

D'autre part, un autre type de schéma CW-CRDS introduit en 1997 [20], se distingue comme le plus utilisé en reposant sur un concept plus simple et plus facile à mettre en oeuvre. Rappelons que ce dispositif a été le premier système CW-CRDS réalisé (cf. section 1.2.1). L'injection est réalisée par passage en résonance : l'une des fréquences, laser ou mode de cavité, est balayée continûment et périodiquement autour de la seconde. A chaque coïncidence, même si l'interférence n'est que partiellement constructive ( $\tau_c < \tau_{rd}$ ), l'intensité transmise est suffisante pour déclencher l'interruption optique et enregistrer la relaxation. Pour bénéficier d'une meilleure résolution spectrale, c'est la fréquence du mode de résonance qui est balayée autour de la fréquence fixe du laser. Ceci est réalisé en balayant finement la longueur de la cavité et ainsi la fréquence des modes, avec un élément piézoélectrique fixé sur l'un des miroirs. Le balayage périodique permet de moyennner plusieurs événements ring down avant d'incrémenter la fréquence du laser et de réitérer la mesure. De cette façon, les spectres sont obtenus avec une résolution qui dépend du pas d'incrémentation de la fréquence du laser et donc ultimement de la largeur de sa raie d'émission [5]. Le système par passage en résonance [20] peut être qualifié comme "standard" et permet d'atteindre des sensibilités typiques de l'ordre de quelques  $10^{-9}/\text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$ . C'est pour ses performances, sa simplicité et sa robustesse que ce schéma de CW-CRDS a été choisi pour les mesures d'absorption de vapeur d'eau atmosphérique dans le proche infrarouge.

### 1.2.3 Propriétés des systèmes CW-CRDS par passage en résonance

Le taux d'acquisition des événements ring down, lié à la vitesse de passage en résonance, est essentiel pour augmenter la sensibilité des systèmes. La moyenne de plusieurs ring down permet en effet d'augmenter la précision sur la mesure proportionnellement à la racine du nombre d'événements moyennés. D'un autre côté, la quantité d'énergie transmise par la cavité est également un paramètre clé, elle dépend du temps de recouvrement entre la fréquence du laser et celle du mode de la cavité et varie significativement avec la vitesse de balayage. Ainsi, pour caractériser les signaux observés et optimiser la mesure du ring down, il est nécessaire de considérer le passage en résonance dynamique lors de l'excitation d'un mode de la cavité.

### 1.2.3.1 Passage en résonance

L'analyse du passage en résonance sur un miroir mouvant a été réalisée dans diverses études [71, 72, 73] et plus spécifiquement pour l'injection des cavités haute finesse dans [74]. Celle-ci montre, de manière générale, que l'influence de la vitesse de balayage sur l'amplitude maximale transmise peut être caractérisée par une grandeur  $E_{ff}$ , définie comme l'efficacité d'injection. Un caractère général est donné dans [74] en exprimant la vitesse de balayage en fréquence  $W$  comme une fraction  $\eta$  de la vitesse caractéristique  $\frac{\delta\nu_{1/2}}{\tau_{rd}}$  équivalente à la bande passante de la cavité ( $W = \eta \cdot \frac{\delta\nu_{1/2}}{\tau_{rd}}$  où  $\delta\nu_{1/2}$  est la largeur du mode de résonance à mi-hauteur). Ce formalisme permet d'exprimer en toute généralité, l'intensité maximale transmise par la cavité comme :

$$I_{out} = E_{ff}(\eta) \cdot |\epsilon_{mn}|^2 \cdot H_{max} \cdot I_{in} \quad (1.10)$$

où  $H_{max}$  représente le maximum de la fonction de transfert et  $|\epsilon_{mn}|^2$  le coefficient de couplage spatial en intensité du faisceau incident sur le mode transverse  $TEM_{mn}$  considéré (cf. Annexe A).

La largeur spectrale de l'émission laser entre également en compte dans l'efficacité d'injection. L'étude réalisée dans [74] montre, que pour les faibles échelles de temps mis en jeu lors d'un passage en résonance ( $\sim \mu s$ ), l'émission laser est gouvernée par des fluctuations aléatoires de sa phase pouvant être décrites par le modèle de diffusion de phase de Schawlow et Townes [75]. Pour considérer cet effet, un paramètre adimensionné  $\kappa$ , définie comme le rapport entre la largeur spectrale du laser et la largeur des modes de la cavité ( $\kappa = \frac{\Delta\nu_{laser}}{\delta\nu_{1/2}}$ ), est introduit. Contrairement au cas idéal monochromatique ( $\kappa = 0$ ), les profils d'intensité transmis sont alors non reproductibles d'un passage en résonance à l'autre et fluctuent à l'image de la phase de l'émission laser. Une efficacité d'injection moyenne  $\overline{E_{ff}}(\eta, \kappa)$  équivalente à la valeur maximale observée sur la moyenne des profils est alors considérée.

La forme des profils transmis peut être simulés d'après le modèle établi dans [74] pour chaque valeur de  $\eta$  et  $\kappa$  représentant respectivement la vitesse de balayage et la largeur de raie normalisées. Les courbes d'efficacité d'injection sont construites d'après la valeur maximale des profils moyennés pour chacun des points ( $\eta$  et  $\kappa$ ). Dans le cas d'un laser monochromatique et pour des vitesses de balayage inférieures à la vitesse caractéristique ( $\eta = 1$ ), on observe un plateau avec une efficacité d'injection de 100%, on parle alors de régime adiabatique. Pour des vitesses plus importantes,  $E_{ff}$  chute de manière proportionnelle au temps de recouvrement entre l'émission laser et le mode de la cavité. La transition entre ces deux régimes consitue le coude des courbes d'injection. Si on considère à présent un laser ayant une largeur spectrale caractérisée par  $\kappa$ , la forme générale de la courbe reste globalement la même. Cependant, pour les vitesses faibles, la valeur moyenne de  $E_{ff}$  correspond alors au rapport de la largeur du laser et des modes de la cavité ( $1/\kappa$ ).



## 1.2. Introduction à la technique CRDS

---

Pour permettre une description phénoménologique des phénomènes mis en jeux, on peut introduire une relation simple liant l'efficacité d'injection aux paramètres  $\eta$  et  $\kappa$  :

$$\overline{E_{ff}}(\eta, \kappa) = \frac{1}{1 + \eta + \kappa} \quad (1.11)$$

Celle-ci a été obtenue de manière empirique à partir des courbes d'injection simulées. On retrouve bien le comportement de  $E_{ff}$  décrit précédemment. Pour un laser idéalement monochromatique ( $\kappa = 0$ ), l'efficacité d'injection reste proche de l'unité pour des vitesses inférieures à  $\eta = 1$ . Aux vitesses supérieures,  $E_{ff}$  tend alors vers une limite asymptotique en  $1/\eta$ . En considérant  $\kappa \neq 0$  et pour des vitesses faibles, le maximum des profils moyennés obtenu correspond bien au rapport  $1/\kappa$ . Le coude des courbes d'injection est obtenu lorsque  $\eta$  est proche de  $\kappa$ .

Pour déterminer la largeur spectrale de notre laser, les courbes d'injection expérimentales ont été comparées à différentes courbes simulées. Ces résultats sont représentés sur la figure 1.3, pour une onde monochromatique ( $\kappa = 0$ ) et une ECDL typique ( $\kappa = 30$ ), et permettent d'estimer la largeur spectrale de notre diode laser à environ 200 kHz. Cette valeur correspond aux spécifications constructeur indiquant une largeur inférieure à 300 kHz. Notons que la comparaison des profils d'intensité transmis à différentes vitesses de balayage, souligne le bon accord entre les simulations et les signaux observés.

### 1.2.3.2 Au sujet de la CW-CRDS

La diminution d'amplitude observée avec l'augmentation de la vitesse de balayage va affecter la précision sur la mesure du ring down. D'un autre côté, plus la vitesse de balayage est élevée et plus un nombre important de moyennes peut être réalisé, augmentant ainsi la précision sur la mesure. La corrélation entre ces deux aspects implique donc l'existence d'un optimum qui va être discuté.

Pour des temps de mesure restreints par rapport au bruit basse fréquence en  $1/f$ , la précision du ring down est inversement proportionnelle à la racine du nombre d'événements moyennés. Cette limite du bruit basse fréquence est liée aux dérives du système (dérive thermique, dérive en fréquence du laser). Elle est caractéristique de chaque système et reste généralement comprise entre quelques secondes et quelques minutes selon les cas. Pour des temps inférieurs à ces dérives, la limite de détection en absorption obtenue pour un temps d'échantillonnage de 1 seconde peut s'écrire :

$$\alpha_{limite} = \alpha_{min} \cdot \frac{1}{\sqrt{B_{acq}}} \cdot \frac{\delta\tau}{\tau} \quad \left[ /cm/\sqrt{Hz} \right] \quad (1.12)$$

Le premier terme  $\alpha_{min} = 1/(c\tau_0)$  [ $/cm$ ] représente la ligne de base du système exprimée en absorption, il dépend uniquement de la réflectivité des miroirs et de la longueur de

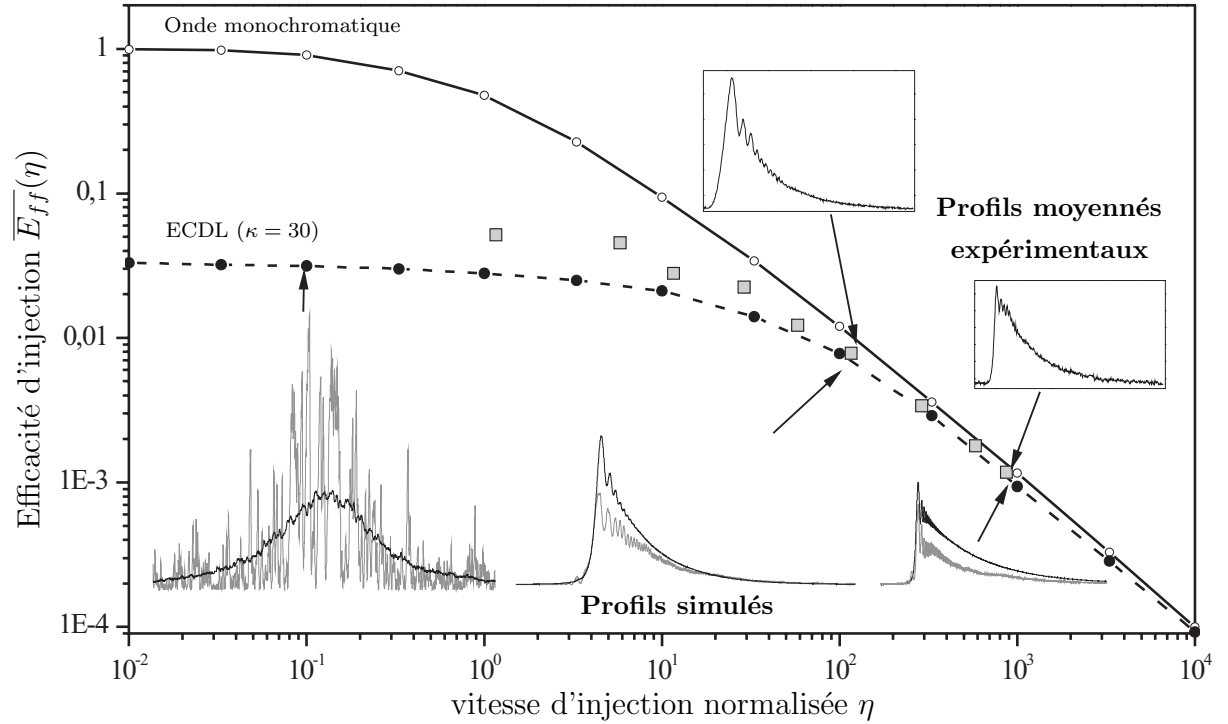


FIG. 1.3 – **Passage en résonance et largeur de raie du laser.** La courbe d'injection représentant le maximum des profils transmis moyennés (200 fois) pour une largeur de raie  $\kappa = 30$  (ronds pleins) est comparée au cas monochromatique  $\kappa = 0$  (ronds ouverts). Trois profils transmis sont simulés pour une largeur  $\kappa = 30$  et des vitesses  $\eta = 0, 1, \eta = 10$  et  $\eta = 1000$ . Les profils en traits pleins gris représentent des événements uniques, ceux en noir ont été moyennés 200 fois. À ces courbes d'injection théoriques viennent s'ajouter les mesures réalisées avec le système vapeur d'eau introduit dans la section 1.3 (carrés pleins). Ces mesures ont été ajustées avec  $T = A = 10^{-4}$  et en considérant un couplage dans la fibre de sortie de 70% (cf. partie 1.3.1.2). Ces résultats permettent d'estimer la largeur de raie du laser utilisé à 200 kHz. On observe un bon accord entre les profils simulés et les profils observés qui montrent de plus des oscillations aussi appelées “ringing” [71, 72, 73].

la cavité.  $B_{acq}$  [événements/s] est le taux d'acquisition des événements ring down directement lié à la vitesse de balayage. Le dernier terme  $\delta\tau/\tau$  représente la précision sur la mesure d'un seul ring down. En pratique, il correspond à la variation moyenne de la valeur des ring down mesurés coup à coup. C'est un paramètre important pour caractériser le système et il est utile de pouvoir le calculer en temps réel pendant la mesure du spectre d'absorption.

Nous mettons à présent en évidence, l'influence du système de détection sur la précision de la mesure du ring down. La lumière transmise par la cavité est convertie en signal électrique par un photodétecteur qui est ensuite digitalisé par une carte d'acquisition ou un oscilloscope numérique. Le bruit électronique introduit par le photodétecteur et le système de digitalisation s'ajoute au bruit intrinsèque du signal optique gouverné par le

## 1.2. Introduction à la technique CRDS

bruit de photon. La déviation standard en Volt des différentes sources de bruit s'exprime comme :

- Bruit de photon :  $\sigma_{photon} = \sqrt{h\nu \cdot S \cdot G \cdot V(t) \cdot 2B_{det}}$  (1.13)

- Bruit du détecteur :  $\sigma_{detect} = G \cdot S \cdot NEP \cdot \sqrt{B_{det}}$  (1.14)

- Bruit de digitalisation :  $\sigma_{digit} = V_d/2^N$  (1.15)

où le photodétecteur est caractérisé par sa bande passante  $B_{det}$  [Hz], son gain  $G$  [V/A], sa sensibilité  $S$  [A/W] et son NEP<sup>1</sup> [W/√Hz] qui représente la puissance minimum détectable pour un temps d'intégration de 1 seconde. Le système de digitalisation possède  $N$  bits et une gamme dynamique  $V_d$  exprimée en Volt. Le bruit de photon dépend de l'énergie du photon  $h\nu$  et du signal exponentiel décroissant  $V(t)$  représentant le signal ring down. Les fluctuations des signaux ring down mesurés sont ainsi caractérisés par  $\sigma_{rd}^2(t) = \sigma_{photon}^2(t) + \sigma_{detect}^2 + \sigma_{digit}^2$ , où le premier terme décroît de manière exponentielle avec le temps. Pour des signaux limités par le bruit de photon ( $\sigma_{photon}^2(t) > \sigma_{detect}^2 + \sigma_{digit}^2$  pour  $t > \tau_{rd}$ ), la précision sur la mesure du ring down est donnée par [58, 66] :

$$\frac{\delta\tau}{\tau} = \sqrt{\frac{G \cdot S \cdot h\nu}{V(t=0) \cdot \tau_{rd}}} \quad (1.16)$$

Cependant, dans la grande majorité des systèmes CW-CRDS c'est le bruit technique  $\sigma_{tech}^2 = \sigma_{detect}^2 + \sigma_{digit}^2$  qui domine les signaux ring down et nous nous plaçons dans cette situation pour la suite. Nous supposons de plus que le temps de réponse  $t_r$  du photodétecteur est suffisamment court pour mesurer un événement ring down ( $t_r < \tau_{rd}/10$ ) [76] sans induire de distortion sur le signal. Dans ce cas, chaque point du signal peut être considéré statistiquement indépendant et la précision sur la mesure du ring down peut être exprimée par [66] :

$$\frac{\delta\tau}{\tau} = \frac{2 \sigma_{tech}}{V(t=0)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot B_{det} \cdot \tau_{rd}}} \quad (1.17)$$

$V(t=0)$  est l'amplitude du signal ring down mesuré à l'instant de la coupure, il s'exprime en fonction de l'intensité transmise  $I_{out}$  par la cavité et des caractéristiques du détecteur :

$$V(t=0) = S \cdot G \cdot I_{out} \quad (1.18)$$

Finalement, la détection limite accessible, qui dépend de  $\eta$  et  $\kappa$ , peut être exprimée à partir de la relation 1.12 et s'écrit :

$$\alpha_{limite}(\eta, \kappa) = \frac{\sqrt{2} NEP}{c \tau_{rd}^{3/2}} \cdot \frac{1}{I_{out}(\eta, \kappa) \sqrt{B_{acq}(\eta, \kappa)}} \quad (1.19)$$

Le nombre de bits de la carte a été considéré suffisant pour que le bruit technique soit décrit uniquement par le bruit du photodétecteur. Cette relation montre que la détection

---

<sup>1</sup>Noise Equivalent Power

limite d'un système par passage en résonance est directement proportionnelle au  $NEP$  du photodétecteur et inversement proportionnelle à l'intensité transmise ainsi qu'à la racine carré du taux d'acquisition des ring down.

L'obtention d'une relation analytique simple, donnant directement la détection limite en fonction de la vitesse de balayage et des paramètres du système expérimental (largeur de raie et puissance du laser, temps de ring down et caractéristiques du détecteur) semble difficile à cause de la nature probabiliste de l'intensité transmise. Le niveau de seuil fixé pour déclencher l'interruption optique et l'acquisition des signaux ring down, doit être également pris en compte. En effet, pour des niveaux de seuil bas, l'intensité transmise est faible mais la probabilité d'obtenir un événement ring down à chaque passage en résonance reste importante. A l'inverse, pour des seuils élevés, l'amplitude transmise augmente mais la probabilité de rater un événement également. La fréquence d'acquisition doit ainsi prendre en compte la probabilité d'obtenir un événement ring down, qui est fonction du seuil. Cette probabilité peut être déterminée en considérant la distribution des maximums d'amplitude transmis par la cavité pour chaque passage en résonance et l'étudier en fonction de la valeur du seuil. Les résultats obtenus dans [74] montrent que cette distribution peut être décrite par une distribution de Poisson, mais son expression en fonction des paramètres physiques  $\eta$  et  $\kappa$  est difficile.

Ainsi, il ne semble pas possible, d'obtenir de manière analytique, la vitesse de balayage optimale d'un système CW-CRDS par passage en résonance. Cependant, ces résultats montrent que pour des détecteurs ayant un  $NEP$  suffisant, les vitesses de balayage optimales peuvent être obtenues au niveau du coude des courbes d'injection, c'est à dire comme nous l'avons défini dans la section précédente, lorsque l'intensité transmise commence à chuter de manière significative. L'amplitude du signal transmis reste alors importante tout en permettant un taux d'acquisition des événements ring down conséquent. Pour le système expérimental mis en place (cf. section 1.3.1), la vitesse de balayage est équivalente à  $\eta \sim 100$ , et correspond à une fréquence d'acquisition des événements ring down de  $B_{acq} \sim 200 \text{ Hz}$ .

## 1.3 Réalisation et caractérisation de la mesure d'absorption par CW-CRDS

### 1.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental décrit par la suite concerne le système CW-CRDS et son implémentation dans la cellule de mesure.

#### 1.3.1.1 Système CW-CRDS

Le dispositif CW-CRDS mis en place est représenté sur la figure 1.4. Il comporte une diode laser à cavité externe (New Focus 6320) en configuration Littman [77], accordable entre 920 et 950 nm et permettant un balayage monomode sur une plage d'environ 50 GHz. La puissance d'émission du laser est de l'ordre 10 mW et sa largeur spectrale annoncée par le constructeur est  $< 300$  kHz pour un temps d'intégration de 50 ms, ce qui correspond bien à la valeur obtenue d'après les courbes d'injection expérimentales (cf. section 1.2.3).

La radiation laser est injectée dans la cavité ring down formée par deux miroirs (Layertec) de réflectivité  $R \sim 99.985\%$  et de 5 m de rayon de courbure. Notons que la densité du spectre de l'eau dans cette région spectrale, implique que le temps de ring down maximum mesuré ( $\sim 17 \mu s$ ) reste souvent bien inférieur au temps de ring down à vide ( $\sim 23 \mu s$ ). Le couplage spatial du faisceau incident sur le mode fondamental  $TEM_{00}$  de la cavité est optimisé avec une lentille de couplage de 70 cm de focale et deux miroirs de renvoi  $m_1$  et  $m_2$ . Ce dispositif prévu initialement pour fonctionner avec des miroirs ring down de 1 m de rayon de courbure permet d'exciter à environ 90% le mode fondamental. Ce couplage est suffisant dans cette configuration de cavité, où les modes transverses sont non dégénérés (cf. Annexe A), pour filtrer l'excitation des modes transverses d'ordre supérieur. Pour ne pas perturber le fonctionnement monomode du laser un isolateur optique (Isowave) est utilisé pour bloquer les réflexions parasites des différents éléments optiques et principalement celle du miroir d'entrée de la cavité. Le taux de réjection de l'isolateur a été mesuré à  $4 \times 10^{-5}$  ( $\sim 44$  dB), valeur suffisante pour travailler avec des diodes laser à cavité étendue. Une lame séparatrice réfléchit environ 2% du faisceau vers un étalon Fabry Perot basse finesse. Cet étalon, constitué d'un barreau de BK7 de 10 cm de long (FSR = 1 GHz), est utilisé pour contrôler le fonctionnement monomode du laser et permet une calibration relative de sa fréquence.

Un élément piézoélectrique (P-305 PI) fixé sur le miroir de sortie permet une translation précise du miroir sur l'axe de la cavité. L'accord entre la fréquence du laser et un mode de résonance de la cavité est obtenu en balayant périodiquement sa longueur. Le mouvement de la cale piézoélectrique est réalisé avec un signal analogique triangulaire ( $\pm 10$  V) créé par une carte d'acquisition (NI 6733) et amplifié par un générateur haute tension ( $\times 100$ ). L'amplitude du balayage est choisie légèrement supérieure à l'intervalle

spectral libre de la cavité de manière à avoir toujours deux résonances à chaque période du signal (rampe montante et descendante). Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie précédente (1.2.3), la fréquence du signal modulant la longueur de la cavité est fixée à 100 Hz ce qui représente un taux d'acquisition des ring down de l'ordre de  $B_{acq} = 200 \text{ Hz}$ .

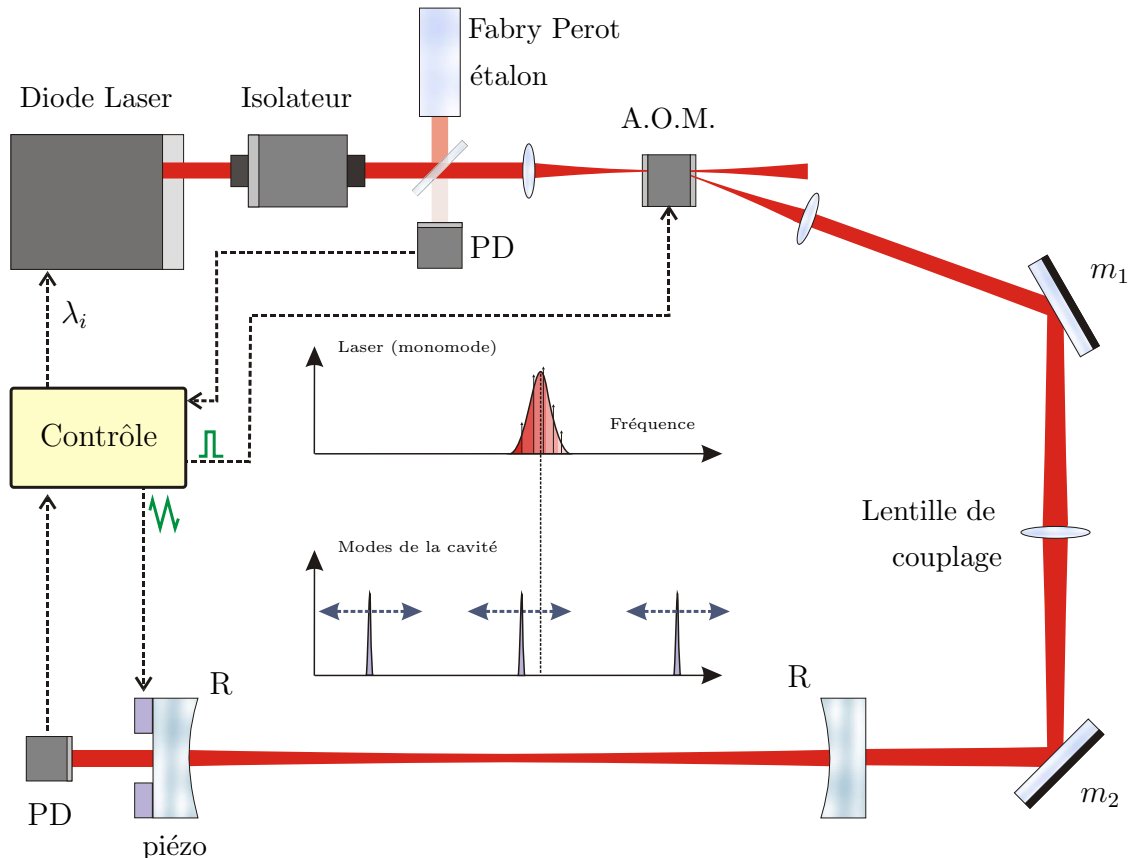


FIG. 1.4 – Schéma du système CW-CRDS. (PD : Photo Diode)

L'intensité transmise par la cavité est convertie en tension avec une photodiode rapide InGaS (Thorlabs PDA400, 700 kHz) et un amplificateur de tension  $\times 10$  (Comlinear, 20 MHz). A chaque résonance, une détection de seuil (Stanford Delay Generator DG535) déclenche l'interruption optique donnant lieu à un événement ring down et l'enregistrement du signal réalisé par une carte d'acquisition rapide (NU-DAQ 98-12, 12 bits,  $\pm 1 \text{ V}$ , 20 MHz). Le temps de ring down est déterminé par un ajustement du signal exponentiel enregistré.

L'extinction optique est obtenue avec un modulateur acousto optique où A.O.M.<sup>2</sup> (MT-200 AA opto-electronic, cristal  $TeO_2$ ) et son module de fréquence (200 MHz). Comme l'efficacité reste inférieure à 100 % (60 % mesuré pour 75% donné dans les spécifications) l'ordre 1 de diffraction est utilisé. Ce dispositif permet une extinction rapide ( $< 50 \text{ ns}$ )

<sup>2</sup>Acousto Optic Modulator

### 1.3. Réalisation et caractérisation de la mesure d'absorption par CW-CRDS

---

du faisceau, négligeable devant le temps de ring down ( $> \mu s$ ). Ces caractéristiques sont obtenues en focalisant le faisceau dans le cristal avec un télescope formé par deux lentilles de 10 cm de focale.

Le spectre d'absorption est réalisé en incrémentant la fréquence du laser par pas de 100 MHz. L'incrémentation de la fréquence est gérée par un signal analogique créé par la carte NI 6733, elle-même connectée au module de la diode laser. Pour chaque point du spectre, correspondant à une fréquence du laser particulière, un certain nombre d'événements ring down sont traités individuellement et les valeurs obtenues de chaque ring down sont ensuite moyennées. Le signal réfléchi par l'étalon Fabry Perot de référence est également mesuré avec une photodiode Thorlabs PDA400. Ce signal est digitalisé par une carte d'acquisition 16 bits (NI 6013). Pour chaque point du spectre quatre informations sont sauvegardées : la tension appliquée au laser, la valeur moyenne du ring down, sa déviation standard (équivalente aux fluctuations coup à coup) et le signal réfléchi par l'étalon bass finesse. La génération et l'enregistrement des signaux analogiques ainsi que le traitement en temps réel du ring down et la sauvegarde des données sont gérés par un programme d'acquisition développé en LabView.

La mesure d'absorption doit pouvoir s'adapter aux conditions atmosphériques d'étude (196  $\rightarrow$  296 K, 100  $\rightarrow$  1020 mbar) et la cavité ring down a de ce fait été implémentée dans une cellule de mesure permettant une régulation précise de la pression et de la température.

#### 1.3.1.2 Cellule de mesure

La cellule, utilisée pour les mesures de vapeur d'eau, a été fabriquée en quartz ayant un faible coefficient de dilatation thermique ( $\alpha_{quartz}^{th} \sim 0,5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ ) de manière à limiter les effets liés à la température. Elle possède une longueur de 140 cm avec un diamètre interne de 5 cm. La température est abaissée par un système commercial de refroidissement cryogénique à 2 étages (Haake KT-90). Une circulation d'éthanol refroidi est réalisée à travers le premier manteau d'isolation thermique, le second manteau est maintenu à vide pour une meilleure isolation (cf. figure 1.5). La cellule est également recouverte de mousse noire isolante (Armaflex) de manière à améliorer l'isolation thermique de l'ensemble. À l'intérieur de la cellule, des capteurs de température Pt100 (erreur absolue  $< 0,1$  K) en contact direct avec le gaz, sont placés tous les 20 cm. Ces températures sont enregistrées (carte 16 bits, NI 6013) et permettent de contrôler l'homogénéité et la stabilité en température du dispositif. La pression est régulée et mesurée avec un contrôleur de pression haute précision (0,1% – MKS Baratron).

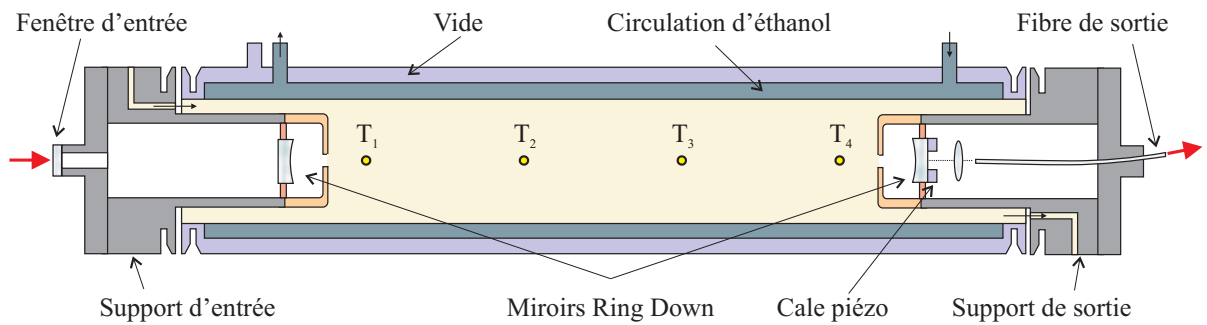


FIG. 1.5 – **Représentation schématique de la cellule de mesure et des supports des miroirs ring down.** Quatre capteurs de température ( $T_1 - T_4$ ) sont placés tous les 20 cm dans la cellule.

La cavité ring down a été implémentant dans la cellule de mesure d'après le schéma représenté sur la figure 1.5. La lumière est introduite par une fenêtre en silicate et en sortie puis est guidée en sortie par une fibre optique multimode couplée à un collimateur ( $f = 11$  mm). Pour garantir l'homogénéité en température en limitant les effets de bords, les miroirs ring down, grâce à des supports spécifiques, ont été placés à environ 20 cm des bords de la cellule.

Les supports des miroirs sont décrits sur la figure 1.6 (1). Les deux miroirs (c) sont placés chacun sur une platine ( $\theta, \phi$ ) piézoélectrique motorisée (d), fixée sur (e), et qui permet l'alignement de la cavité optique. (b) est également fixé sur (e) et permet de purger les miroirs en réduisant les fuites vers l'intérieur de la cellule. L'élément (e) est un tube d'environ 16 cm de long qui contient les câbles d'alimentation des platines motorisées et de la cale piézoélectrique ainsi que l'arrivée du gaz de purge et la fibre optique de sortie. (a) est constitué d'un bloc massif et permet d'équilibrer le centre de gravité de l'ensemble du support, il est fixé à la cellule avec une connexion à vide et il peut être thermo-régulé par élément Peltier. Pour finir, la partie (f) représente l'interface entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Cet élément est visible sur la photo 1.6 (2), il comporte toutes les connexions nécessaires (électrique, gaz, optique).

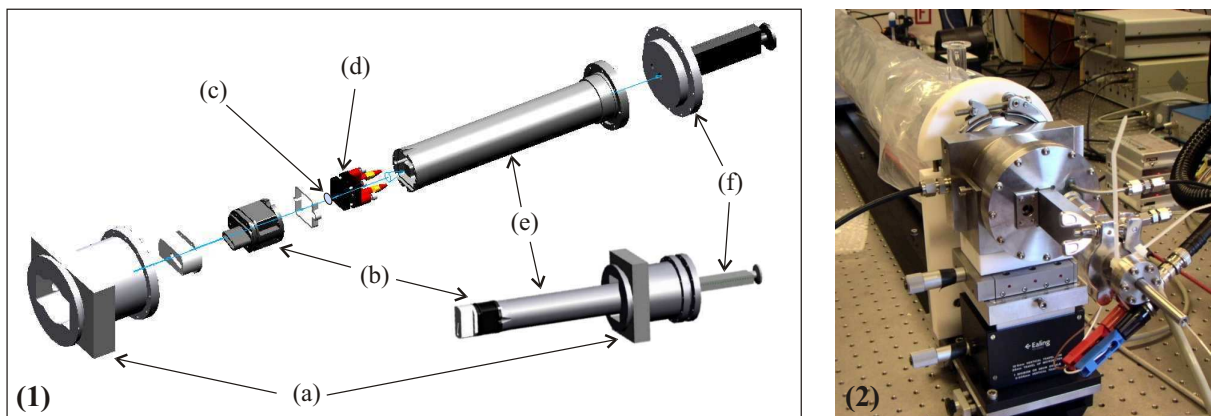


FIG. 1.6 – **Support des miroirs ring down.** (1) illustre les différents éléments constituant les supports des miroirs. (2) est une photo du support de sortie fixé à la cellule.



### 1.3. Réalisation et caractérisation de la mesure d'absorption par CW-CRDS

L'alignement optimal de la cavité est obtenu en plusieurs étapes. Tout d'abord, le support d'entrée est retiré et le miroir de sortie est aligné avec la platine  $(\theta, \phi)$  de manière à ce que le faisceau soit réfléchi identiquement à lui même. Ensuite le support d'entrée est installé et la même procédure est réalisée avec le miroir d'entrée, jusqu'à l'apparition, sur un oscilloscope de contrôle, des modes de résonance obtenus en balayant la longueur de la cavité. Enfin un alignement plus fin des deux miroirs est réalisé pour optimiser à la fois le maximum d'intensité des modes de résonances et le temps de ring down.

La photo illustrée sur la figure 1.7 représente le dispositif expérimental mis en place pour les mesures d'absorption. L'enceinte en polystyrène (2) est réfrigérée et permet l'interface entre la température du laboratoire (20°C) contrôlée par un système de climatisation et celle de la cellule prévue pour atteindre jusqu'à -80°C. Lors des mesures à basse température, l'enceinte est purgée avec un flux d'azote pour diminuer sa concentration en eau et prévenir ainsi les phénomènes de condensation qui pourraient engendrer des court circuits avec les connexions électriques ou des problèmes optiques avec la fenêtre d'entrée.

#### 1.3.2 Mesure du ring down et gamme dynamique en absorption

Nous avons vu dans la section 1.2.3 que la fréquence d'acquisition des événements ring down est fixée à environ 200 Hz. Les signaux sont traités individuellement avec une procédure linéaire pondérée réalisée après avoir corrigé l'offset introduit par le système de détection. Un exemple d'événement ring down donné sur la figure 1.8 (a) montre que le bruit technique domine sur l'ensemble du signal. L'amplitude maximale des signaux mesurés est comprise entre 100 et 300 mV ce qui correspond à des puissances transmises par la cavité de l'ordre du  $\mu\text{W}$ . Notons que la puissance incidente à la cavité est de l'ordre du mW, ce qui est consistant par rapport à la courbe d'injection présentée sur la figure 1.3 en considérant une vitesse d'injection  $\eta \sim 100$ .

La relation 1.17 permet d'estimer la précision sur la mesure d'un seul ring down à 1%. La figure 1.8 (b) illustre également la limite de détection du système pour deux temps de ring down en fonction du nombre de moyennes. Pour la ligne de base ( $\tau_0 = 20 \mu\text{s}$ ), la limite de détection suit de manière parfaite la loi statistique en  $1/\sqrt{N}$  et permet d'atteindre une valeur de  $2 \times 10^{-9}/\text{cm}$  avec un moyennage de  $2^8=256$  ring down, correspondant à une sensibilité d'environ  $2 \times 10^{-9}/\text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$  pour un temps d'échantillonnage équivalent à une seconde. Pour des temps de ring down inférieurs ( $\tau = 10 \mu\text{s}$ ), une déviation par rapport à la loi en  $1/\sqrt{N}$  commence à apparaître à partir d'un nombre de moyennes égal à 128. La différence observée entre les deux mesures est notamment liée aux fluctuations en fréquence du laser produisant des variations de la valeur des ring down qui dépendent de la signature spectrale de l'absorption moléculaire.

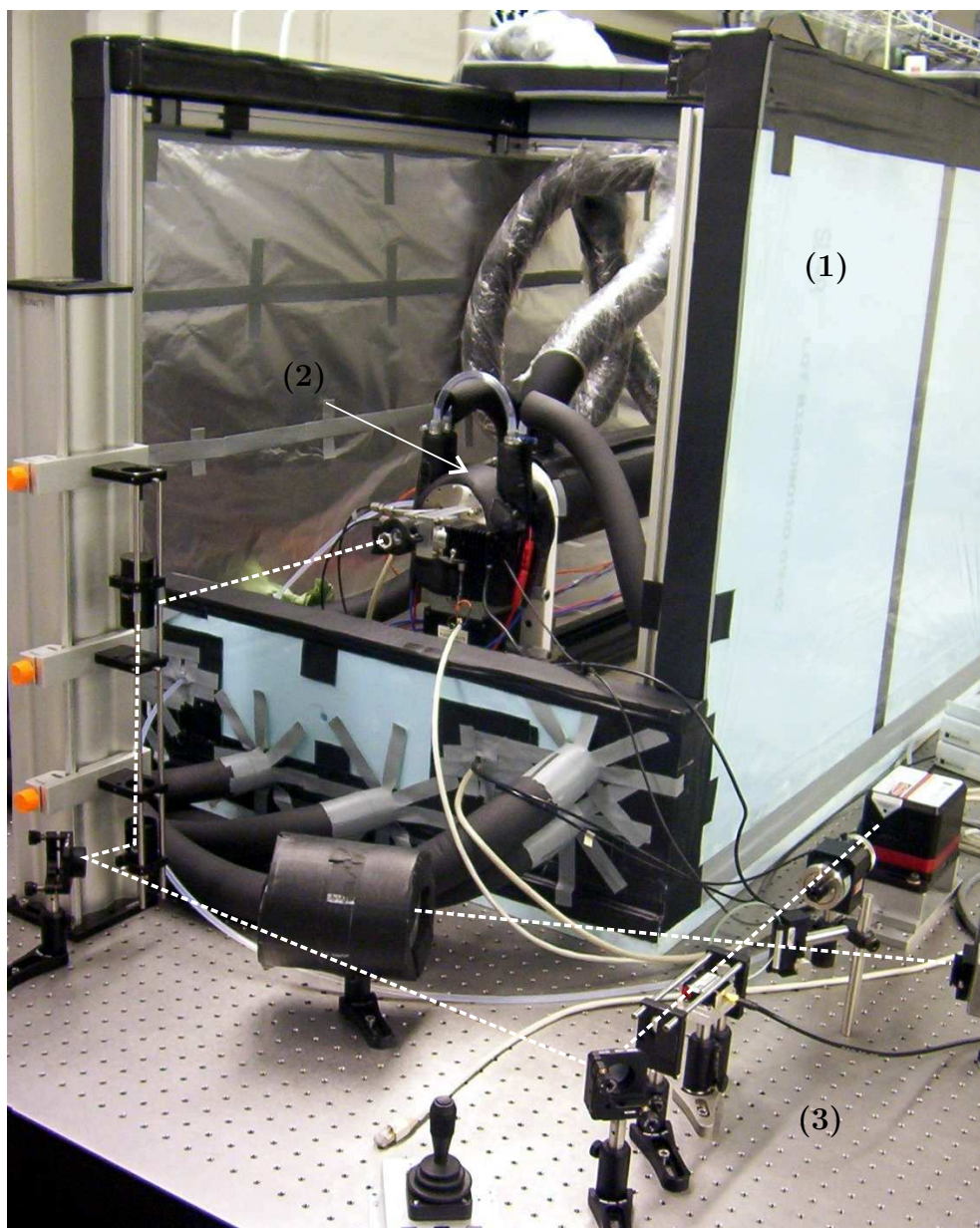


FIG. 1.7 – *Dispositif expérimental du système CW-CRDS basse température réalisé pour les mesures d'absorption.* Le trajet du faisceau laser est représenté en trait pointillés. La cellule (2) est placée dans une enceinte en polystyrène (1). Une partie de la chaîne optique est indiquée par (3) et comporte le laser, l'isolateur optique, l'étalon Fabry Perot, l'A.O.M, les miroirs de renvois et la fenêtre d'entrée dans la cellule.

Le nombre de moyennage est fixé à 80 temps de ring down. Le taux d'acquisition obtenu ( $\sim 2,5$  points/s) permet de réaliser un spectre de 500 points (correspondant à une gamme spectrale balayée d'environ 50 GHz) en 4 minutes environ. La figure 1.9 représente un exemple de spectre exprimé en temps de ring down. La précision coup à coup de la mesure du ring down  $(\Delta\tau/\tau)/\sqrt{80}$  est également illustrée et montre un très bon accord avec le bruit sur la ligne de base estimé à 0,15%.

### 1.3. Réalisation et caractérisation de la mesure d'absorption par CW-CRDS

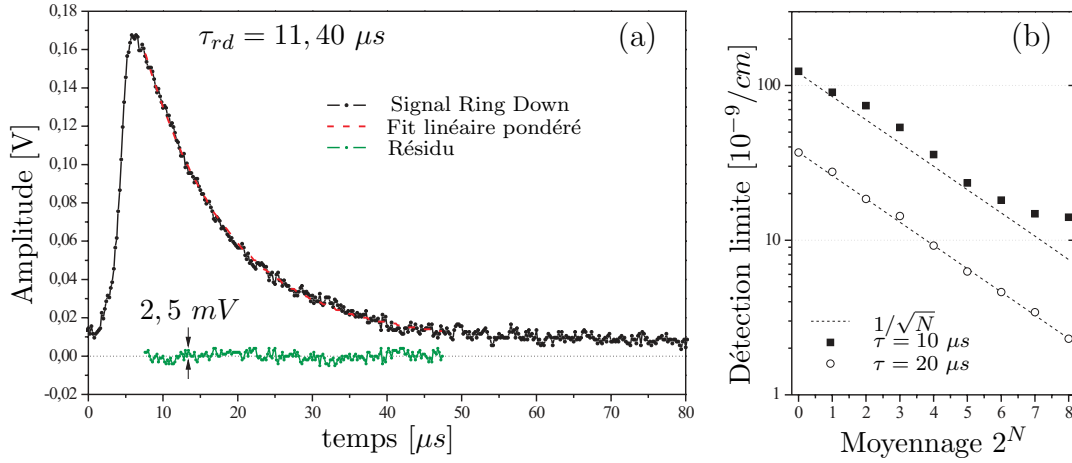


FIG. 1.8 – **Signal ring down et moyennage.** (a) montre un exemple d'événement ring down, l'ajustement exponentiel est réalisé avec un fit linéaire. (b) représente la limite de détection accessible en fonction du nombre de moyennes  $2^N$  pour deux temps de ring down différents comparés à la loi en  $1/\sqrt{N}$ .

La détection limite du système peut être alors estimée en fonction du bruit sur la ligne de base observé sur le spectre, elle est donnée par :

$$\alpha_{limite} = \frac{1}{c \tau_0} \cdot \left( \frac{\Delta\tau}{\tau} \right) \sim 2,5 \times 10^{-9} /cm \quad (1.20)$$

Ceci correspond pour un temps de moyennage de une seconde à une sensibilité de :

$$\alpha_{limite} \sim 1,5 \times 10^{-9} /cm/\sqrt{Hz} \quad (1.21)$$

On peut noter que cette valeur est équivalente à celle obtenue à partir de la figure 1.8.

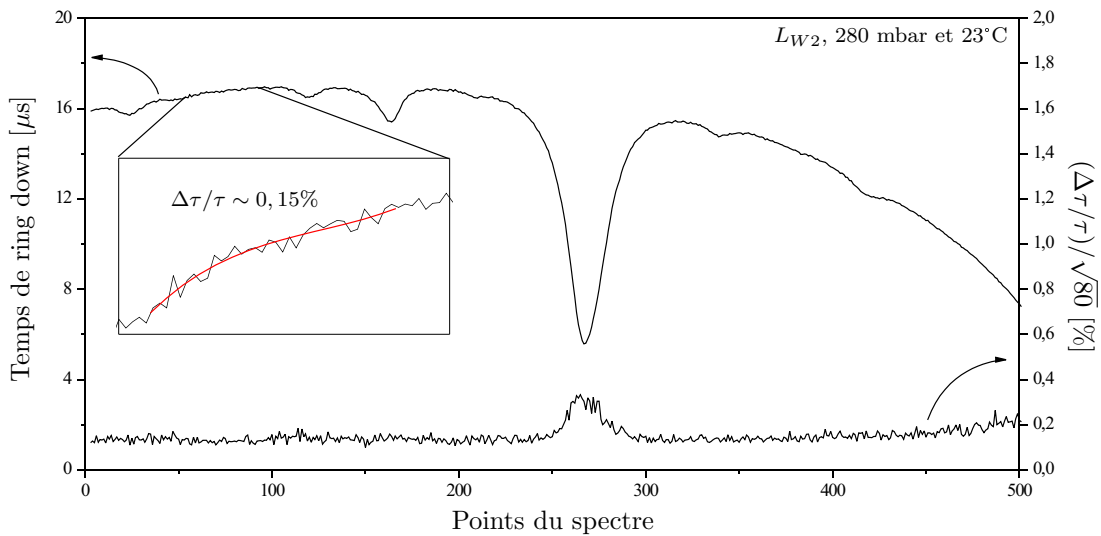


FIG. 1.9 – **Exemple de spectre exprimé en temps de ring down.** Chaque point du spectre est moyenné 80 fois. Le bruit coup à coup  $(\Delta\tau/\tau)/\sqrt{80}$  est comparé au bruit sur la ligne de base obtenu avec un fit polynomial.  $L_{W2}$  est une transition d'étude définie dans le chapitre II.

La gamme dynamique de mesure du système est mise en évidence sur la figure 1.10 montrant que des absorptions maximales de l'ordre de  $10^{-5} /cm$  peuvent être mesurées. La figure 1.10 (a) montre l'évolution de la précision relative sur la mesure du ring down en fonction de la valeur du temps de ring down mesuré. Ces données permettent d'exprimer le rapport signal sur bruit ( $S/B = \alpha/\Delta\alpha$ ) représenté sur la figure 1.10 (b). Cette figure illustre la gamme dynamique de mesure du système et permet d'introduire la plage optimale de mesure définie de manière arbitraire pour un rapport  $S/B$  supérieur à 250. Les meilleures précisions sur la mesure sont obtenues pour des absorptions comprises entre  $0,7 \times 10^{-6} /cm$  et environ  $4 \times 10^{-6} /cm$ .

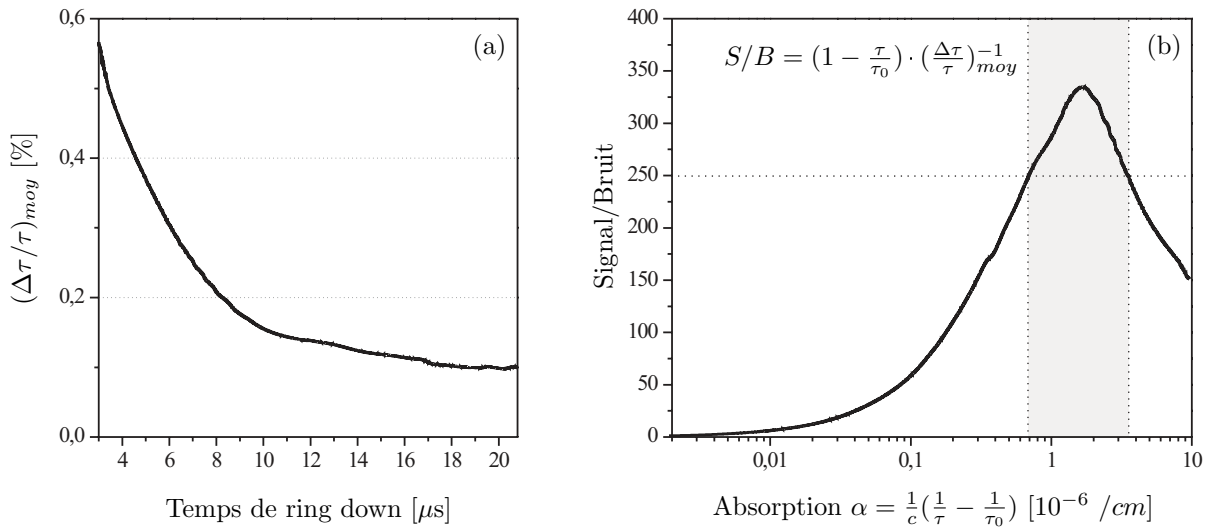


FIG. 1.10 – **Précision relative**  $(\Delta\tau/\tau)_{moy}$  **en fonction du temps de ring down (a) et rapport Signal/Bruit (b) décrit en fonction de l'absorption.** Sur le graphe (a),  $(\Delta\tau/\tau)_{moy}$  représente la précision sur la mesure moyennée sur  $N=80$  événements du temps de ring down. (b) met en évidence la gamme dynamique de mesure accessible.

On peut distinguer deux limitations expérimentales principales à la précision de la mesure du ring down. La première est liée à la puissance transmise par la cavité qui aurait pu être augmentée en optimisant le couplage dans la fibre multimode de sortie. En raison du manque de place disponible à l'intérieur des supports (cf. figure 1.5), le collimateur utilisé est fixé à la platine piézoélectrique et ceci ne permet pas d'optimiser son alignement. Rappelons que les courbes d'injection expérimentales (cf. figure 1.3) ont permis d'estimer ce couplage à une valeur déjà correcte de l'ordre de 70%.

La seconde limitation provient du système de détection utilisé. La précision sur la mesure du ring down aurait pu en effet être améliorée avec l'utilisation d'une photodiode à avalanche offrant, pour des gains équivalents, un NEP bien plus faible ( $< 10^{-12} W/\sqrt{Hz}$ ).

### 1.3.3 Calibration en fréquence et précision

La calibration relative en fréquence est réalisée avec un étalon Fabry Perot basse finesse d'intervalle spectral libre 1 GHz (cf. section 1.3.1). Le signal réfléchi par l'étalon est enregistré durant la mesure du spectre d'absorption et permet de linéariser le balayage en fréquence du laser. Cette opération est réalisée avec une détection de pics effectuée sur le signal de l'étalon et en considérant le balayage en fréquence linéaire entre deux maxima consécutifs (1GHz). Un exemple de traitement est donné sur la figure 1.11 illustrant le signal de l'étalon. Celui-ci est caractérisé par une sinusoïde (interférence à deux ondes). L'intervalle fixe entre les maxima consécutifs de la sinusoïde permet de linéariser le balayage du laser et ainsi de calibrer les spectres en fréquence.

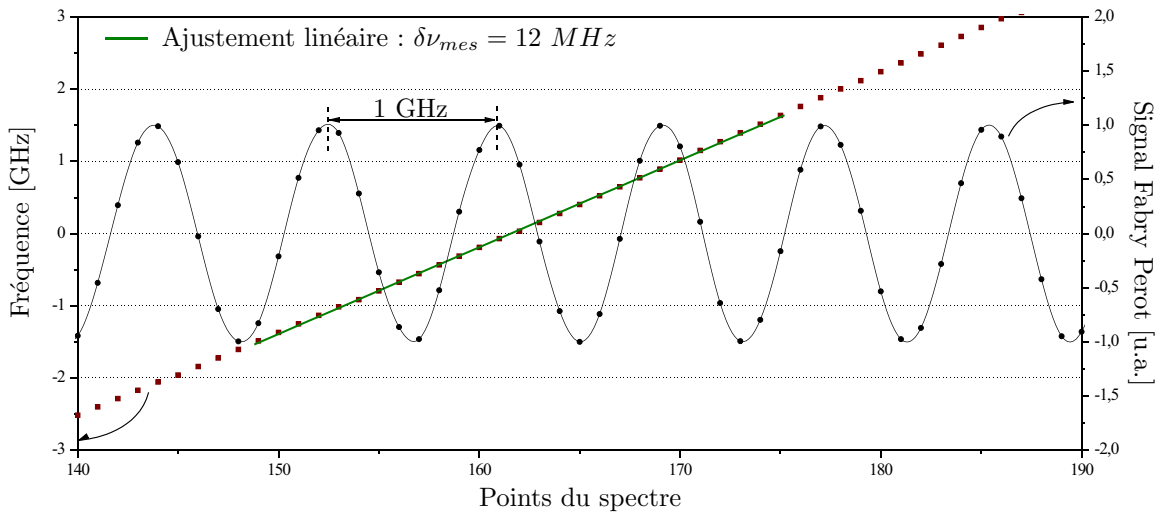


FIG. 1.11 – **Linéarisation de la fréquence.** La fréquence balayée par le laser est linéarisée avec une détection de pics appliquée au signal réfléchi par l'étalon Fabry Perot. L'erreur statistique de mesure est déterminée avec un ajustement linéaire réalisé sur une petite gamme spectrale.

L'incertitude sur la fréquence peut être exprimée comme la somme quadratique d'un terme d'erreur statistique lié à la mesure et d'un terme d'erreur lié à la connaissance de l'intervalle spectral libre de l'étalon utilisé. L'erreur sur la fréquence du  $i^{\text{ème}}$  point du spectre est donné par :

$$\delta\nu_i^2 = \delta\nu_{mes}^2 + \nu_i^2 \cdot \left( \frac{\delta(\Delta\nu)}{\Delta\nu} \right)^2 \quad (1.22)$$

Le terme d'erreur correspondant à la mesure  $\delta\nu_{mes}$  est déterminé par la variation statistique des données expérimentales obtenues après la détection de pics. Comme illustré sur la figure 1.11, cette erreur est estimée à 12 MHz. L'incertitude sur l'intervalle spectral libre  $\frac{\delta(\Delta\nu)}{\Delta\nu}$  peut être exprimée en fonction des erreurs liées à la longueur de l'étalon  $\frac{\Delta e}{e} \sim 10^{-4}$  et de son indice optique  $\frac{\Delta n}{n} \sim 10^{-4}$ . L'incertitude globale sur la fréquence peut ainsi être estimée à environ 20 MHz pour un spectre réalisé sur une gamme spectrale de 50 GHz. Notons que les effets liés à la température ont été négligés. En effet, en considérant le

coefficient de dilatation thermique du BK7 ( $\alpha_{BK7}^{th} \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) on peut estimer l'influence sur l'intervalle spectral libre inférieure à  $10^{-5}$  pour une variation de  $1^\circ\text{C}$ . De plus, les variations "typiques" de température du laboratoire ont été estimées à  $0,03^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Pour calibrer de manière absolue la fréquence des spectres, l'idée initiale consistait à utiliser les positions centrales  $\nu_0$  des raies déduites des mesures FTS. Cependant, la sensibilité du système FTS était en pratique insuffisante pour décrire les transitions faibles avec une assez bonne précision. En conséquence, les fréquences centrales obtenues par ajustement des spectres FTS ont montrées une incertitude importante de l'ordre de  $0,02\text{ cm}^{-1}$ . Les données FTS n'ont ainsi pas été utilisées pour calibrer en absolue la fréquence des spectres CRDS et cette calibration a été réalisée à partir des positions fournies par Hitran 2004. Ce choix est justifié par la très bonne correspondance observée à posteriori entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés à partir de Hitran. La procédure utilisée consiste alors à comparer la position de la plus forte transition du spectre mesuré à celle du spectre simulé. Notons que ceci a rendu malheureusement impossible la détermination du décalage en pression des transitions faibles.

### 1.3.4 Mesures à basses températures

Des mesures ont pu être réalisées pour des températures comprises entre  $23^\circ\text{C}$  et  $-40^\circ\text{C}$ . Pour des températures inférieures, la graisse présente sur les pas de vis micrométrique des platines piézoélectriques motorisées gelaît, empêchant tout alignement des miroirs ring down. Les dérives mécaniques causées par les variations thermiques lentes de la cellule et des supports des miroirs n'ont alors pas permis la prise de spectres. La solution aurait consisté à utiliser des graisses spéciales basses températures mais les contraintes temporelles imposées par le projet n'ont pas permis la réalisation de tests supplémentaires. Néanmoins, la gamme de températures accessibles s'est montrée suffisante pour répondre aux attentes de l'Agence Spatiale Européenne.

La description du dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation spectrale de la vapeur d'eau aux conditions atmosphériques (P et T) vient d'être réalisée. Nous avons également présenté les caractéristiques principales du système CW-CRDS permettant la mesure d'absorption. Cependant, pour obtenir les sections efficaces, il est nécessaire d'avoir un contrôle et une mesure précise de la concentration en vapeur d'eau dans la cellule de mesure. Les différents aspects liés à la détermination des sections efficaces atmosphériques de la vapeur d'eau sont illustrés dans la section suivante.

# 1.4 Mesure des sections efficaces de la vapeur d'eau

Un des objectifs du projet est de pouvoir déterminer le spectre atmosphérique, c'est à dire l'absorption moléculaire seule, de la vapeur d'eau. Cependant, nous avons vu que l'absorption mesurée en CRDS correspond à la contribution de l'absorption moléculaire et des pertes de la cavité. Il faut donc soustraire les pertes seules de la cavité au spectre d'absorption. Les pertes de la cavité seules (ligne de base) doivent être déterminées à vide, c'est à dire sans la présence de l'espèce étudiée. Une difficulté alors, est que toute variation de pression ou de température crée des contraintes mécaniques sur les miroirs et sur l'ensemble du dispositif pouvant modifier l'alignement de la cavité et donc les pertes. Il est ainsi nécessaire de garantir une parfaite stabilité en température et pression du dispositif entre la mesure d'absorption et la mesure à vide.

Dans cette optique, nous avons utilisé un régime de fonctionnement dynamique permettant de changer la teneur en eau d'un flux continu d'azote ( $N_2$ ) sans modifier sa température et sa pression. Pour des conditions stabilisées, les mesures d'absorption avec et sans vapeur d'eau sont alors possibles tout en considérant aucune modification mécanique du système. Le spectre atmosphérique est obtenu ensuite en soustrayant le spectre d'absorption (mesuré à une concentration  $n_{H_2O}$ , une pression et une température données) et la ligne de base qui lui correspond (mesurée immédiatement après aux mêmes T et P). Cette approche offre de plus la possibilité de contrôler la pression sur des gammes de valeurs atmosphériques ( $100 \rightarrow 1020 \text{ mbar}$ ). L'utilisation d'un flux continu permet en effet de purger le système suffisamment longtemps pour obtenir un équilibre entre les phénomènes d'adsorption et de désorption de l'eau sur les surfaces et ainsi de s'affranchir de ces problèmes. Notons que l'absorption mesurée à concentration d'eau fixe et à vide prend en compte la diffusion Rayleigh, de l'ordre de  $10^{-8}/\text{cm}$  vers 950 nm. Par ailleurs, les pertes Rayleigh supplémentaires induites par les molécules d'eau seules, ont une contribution estimée inférieure à  $10^{-9}/\text{cm}$  et sont négligées au vu de la sensibilité de notre système.

### 1.4.1 Contrôle et mesure de la concentration en vapeur d'eau

#### 1.4.1.1 Contrôle de la concentration d'eau

Le schéma expérimental du dispositif est illustré par la figure 1.12. Il a été mis en place par L. Reichert à l'université de Brême. Un flux d'azote est créé grâce à plusieurs contrôleurs de flux CF (Bronkhorst ou MKS) et introduit dans la cellule de mesure. Pour donner un ordre d'idée, le flux a un débit d'environ 3 litres par minutes. La pression est stabilisée par un régulateur de pression CP (MKS Electronic pressure Controller Type 640) placé en sortie de la cellule.

Pour réduire la concentration d'eau résiduelle contenue dans l'azote, un piège à froid alimenté en azote liquide, est utilisé. Le flux est ensuite divisé. Une partie passe à travers un humidificateur pour créer un flux avec de la vapeur d'eau, puis est mélangé avec une autre partie du flux initial considéré sec. La concentration d'eau du flux résultant est déterminée par un capteur d'humidité HR (Vaisala – HMP 238). L'humidité relative (HR) du flux peut être ainsi stabilisée en ajustant grâce à une boucle de régulation la valeur adéquate du mélange des flux sec et humide. De plus, comme indiquée sur la figure 1.12, une partie du flux initial peut permettre de purger les miroirs.

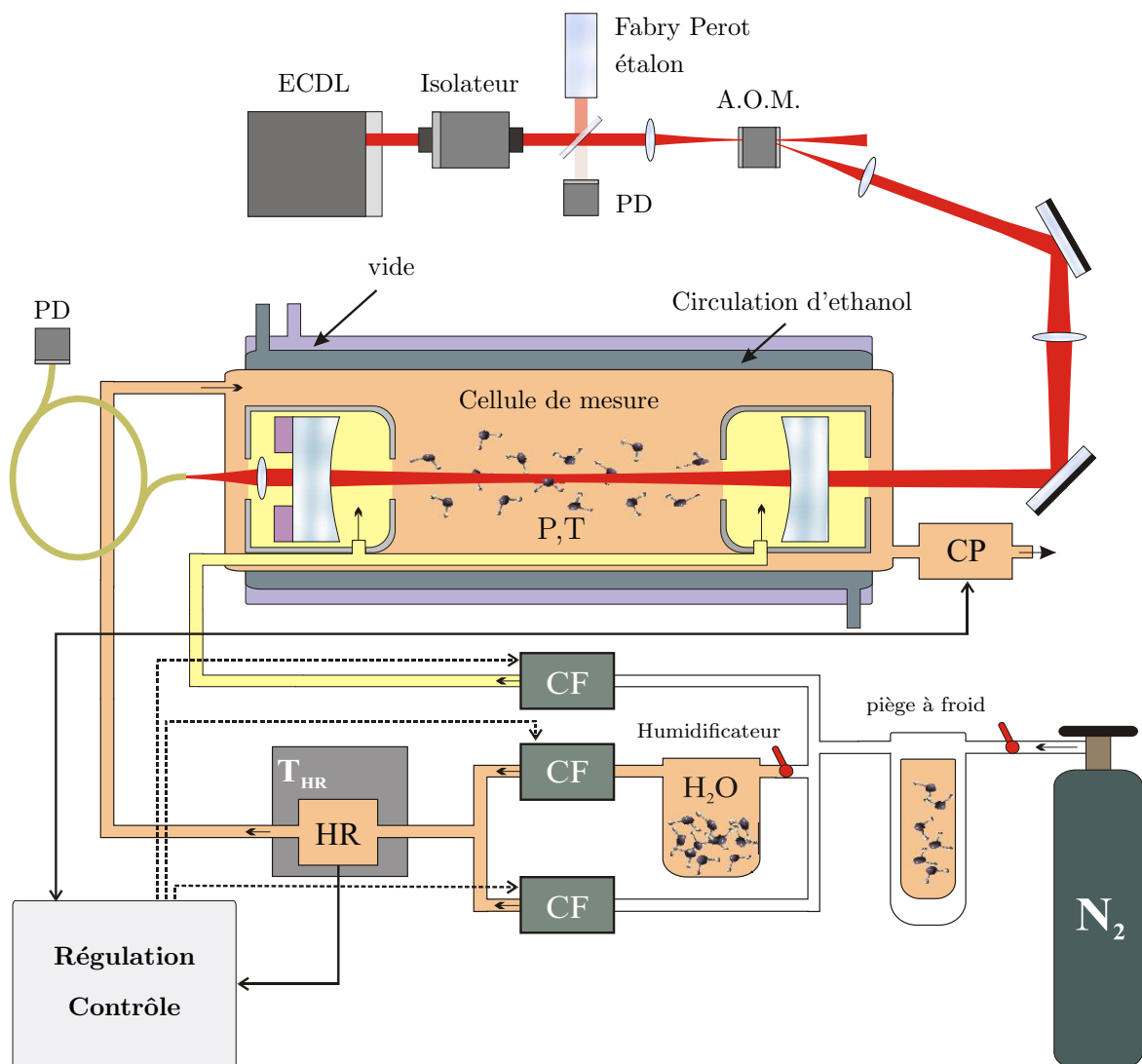


FIG. 1.12 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectre atmosphérique de la vapeur d'eau. CF : contrôleur de flux, HR : capteur d'humidité relative, CP : contrôleur de pression, PD : photodiode. Un système de régulation contrôle le débit du flux généré ainsi que sa concentration en vapeur d'eau. La pression est stabilisée par un contrôleur de pression à capacité, placé en sortie de la cellule.



## 1.4. Mesure des sections efficaces de la vapeur d'eau

La limite supérieure de la concentration en eau du flux pouvant être créée dépend de la pression de vapeur saturante. De manière générale, pour prévenir tout phénomène de condensation sur les parois de la cellule et à la surface des miroirs, l'humidité relative du flux généré est toujours fixée inférieure à 80%. La concentration d'eau est ensuite adaptée à la meilleure gamme de mesure en absorption du système CW-CRDS (cf. section 1.3.2) qui dépend alors des valeurs de section efficace mesurée. Les ordres de grandeur des concentrations nécessaires en fonction de la température et pour les différentes intensités des transitions étudiées, sont illustrées sur la figure 1.13. Celle-ci montre que pour mesurer les sections efficaces aux longueurs d'onde du DIAL sur toute la gamme de température nécessaire et ceci pour des transitions (très faible, faible, moyenne et forte), la concentration d'eau générée doit être ajustée sur environ trois ordres de grandeur (entre  $10^{15}$  molécule/cm<sup>3</sup> et  $8 \times 10^{17}$  molécule/cm<sup>3</sup>).

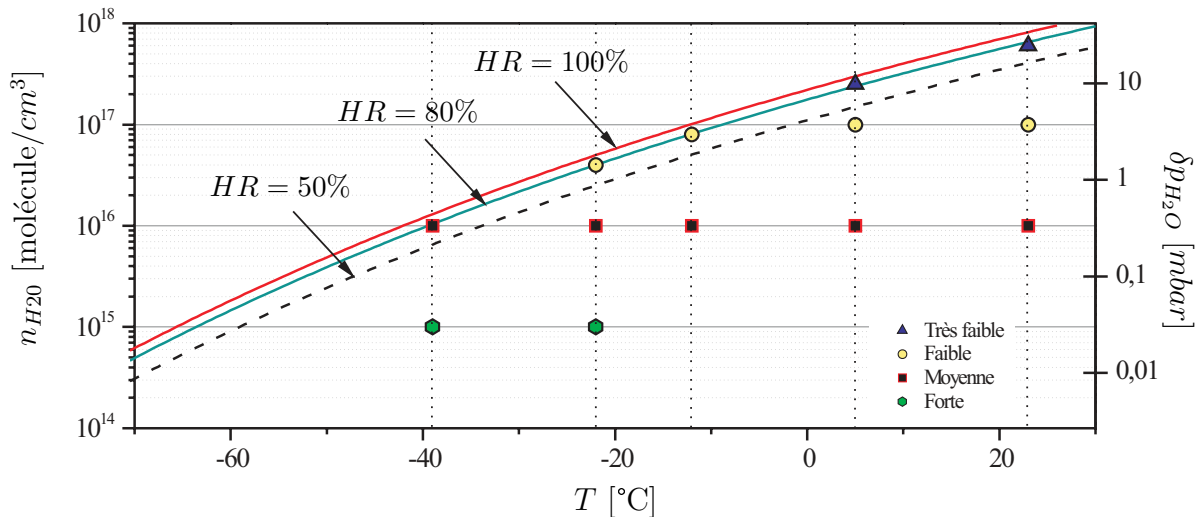


FIG. 1.13 – **Concentration en vapeur d'eau, température et humidité relative.** Les triangles, ronds, carrés et hexagones représentent les concentrations sélectionnées aux différentes températures de mesures pour les transitions respectivement très faible, faible, moyenne et forte. Les valeurs de concentration indiquées correspondent, pour les différentes transitions étudiées, à une absorption maximale de l'ordre de quelques  $10^{-6}$  /cm.

### 1.4.1.2 Mesure de la concentration d'eau

La concentration d'eau doit être mesurée le plus précisément possible et ceci sur les trois ordres de grandeur nécessaires. Cependant, le capteur utilisé (Vaisala – HMP 238) permet une mesure précise sur une gamme restreinte d'humidité relative. La meilleure précision, de l'ordre du %, est obtenue pour un flux ayant HR  $\sim$  80%. Pour des HR plus faible, l'erreur augmente alors de manière importante.

Il est ainsi important de pouvoir jouer sur la température de manière à mesurer la concentration d'eau pour des humidités relatives d'environ 80%. En effet, à température ambiante ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ), 80% d'humidité relative correspond à une concentration de l'ordre de  $6 \times 10^{17} \text{ molécule/cm}^3$ , trop importante même pour la mesure des transitions faibles (cf. figure 1.13). Pour cette raison, le capteur d'humidité a été associé à une enceinte thermo-régulée par élément Peltier (grisée sur la figure 1.13) permettant d'atteindre des températures stabilisées  $T_{HR}$  comprises entre de  $-10^\circ\text{C}$  et de  $20^\circ\text{C}$ . Par exemple, pour mesurer une concentration de  $10^{17} \text{ molécule/cm}^3$  en profitant de la meilleure précision du capteur, la température de l'enceinte doit être ajustée à  $-10^\circ\text{C}$  (cf. figure 1.13).

De manière plus générale, on peut exprimer la concentration d'eau mesurée comme :

$$n_{H_2O} = \frac{P_{cell}}{k_B T_{cell}} \cdot \frac{P_{sat}(T_{sens})}{P_{sens}} \cdot HR \quad (1.23)$$

où  $T_{cell}$  et  $P_{cell}$  correspondent à la température et à la pression de la cellule,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $P_{sens}$  est la pression au niveau du capteur d'humidité et  $P_{sat}(T_{sens})$  est la pression de vapeur saturante pour la température du capteur  $T_{sens}$ . L'erreur sur la détermination de la pression de vapeur saturante est très faible ( $\sim 3 \times 10^{-3}$ ) et peut être négligée. De plus, la pression au niveau du capteur  $P_{sens}$  peut être considérée égale à celle de la cellule. L'incertitude relative sur la mesure de concentration s'exprime alors comme :

$$\left( \frac{\Delta n_{H_2O}}{n_{H_2O}} \right)^2 = \left( \frac{\Delta T_{cell}}{T_{cell}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta HR}{HR} \right)^2 \quad (1.24)$$

L'erreur sur la concentration  $\frac{\Delta n_{H_2O}}{n_{H_2O}}$  mesurée avec cette procédure est de l'ordre de 1,5%. On peut noter que la contribution principale à cette erreur est liée au terme  $\frac{\Delta HR}{HR}$  qui est rappelons le, d'autant plus faible que l'humidité relative est proche de 80%.

Cette approche est cependant mal adaptée à la mesure de concentrations inférieures à  $10^{17} \text{ molécule/cm}^3$  car il s'est avéré difficile d'abaisser la température de l'enceinte au dessous de  $-10^\circ\text{C}$  en conservant une bonne stabilité thermique. Un autre principe a alors été utilisé. Il consiste cette fois à mesurer l'humidité avant de mélanger le flux sec et le flux humide (cf. figure 1.14). Il est alors facile de réduire la concentration d'eau du flux crée mais le mélange doit être pris en compte dans l'expression de la concentration. Celle-ci peut en effet s'exprimée en fonction des rapports d'humidité ("mixing ratio") du flux humide  $M_h$  et du flux sec  $M_s$  ainsi que des proportions du mélange réalisé, à savoir respectivement  $F_h$  et  $F_s$  :

$$n_{H_2O} = \frac{P_{cell}}{k_B T_{cell}} \cdot \frac{F_h (1 - M_s) M_h + F_s (1 - M_h) M_s}{F_h (1 - M_s) + F_s (1 - M_h)} \quad (1.25)$$

Il est nécessaire ici, de prendre en compte la concentration d'eau résiduelle du flux d'azote initial ( $M_s$ ). Celle-ci est déterminée environ toutes les heures avec le système CW-CRDS en mesurant le profil d'absorption d'une raie sélectionnée avec HITRAN.

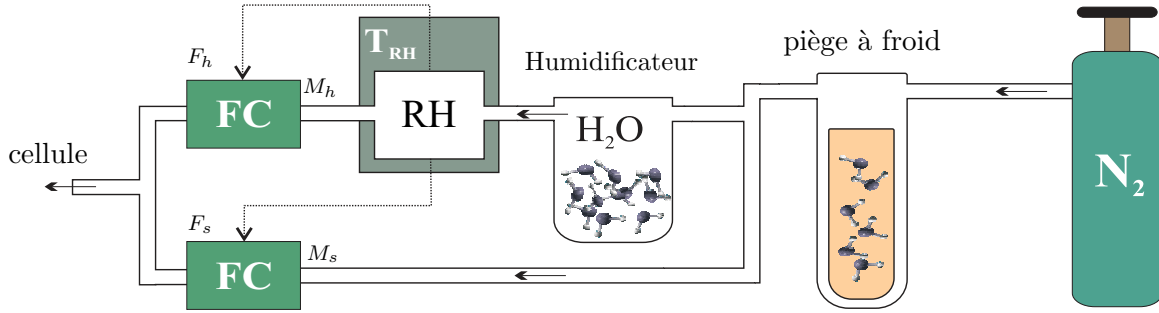


FIG. 1.14 – **Principe de mesure à basse concentration.** La concentration est toujours ajustée en mélangeant les flux d'azote humide et sec mais la mesure d'humidité est réalisée avant le mélange.

La relation 1.25 permet de déterminer l'erreur sur la mesure de concentration en fonction des différents paramètres expérimentaux, cependant il semble inutile de développer cet aspect réalisé dans [54] et qui conduit à des relations assez "lourdes". De manière générale les erreurs obtenues avec ce système sont d'environ 1,8% pour des concentrations  $\sim 10^{16}$  molécule/cm<sup>3</sup> et de 3% pour des concentrations de  $\sim 10^{15}$  molécule/cm<sup>3</sup>.

Les sections efficaces sont obtenues en divisant le spectre d'absorption mesuré par la concentration en eau de la cellule. La procédure de mesure ainsi que les aspects liés à la détermination de la ligne de base sont discutés dans la section suivante.

### 1.4.2 Détermination des sections efficaces : méthodologie

#### 1.4.2.1 Procédure de mesure

La procédure de mesure est illustrée dans le tableau 1.1 indiquant le temps approximatif pour chaque étape sachant que la température de la cellule est préalablement stabilisée et que les mesures sont réalisées sur une seule gamme spectrale. Le temps nécessaire pour une mesure à une condition thermodynamique (P,T) donnée est d'environ une heure. Pour chaque condition de mesure, trois spectres d'absorption sont réalisés ainsi qu'une mesure de la ligne de base. Environ 20 minutes sont nécessaires à la fois pour purger la cellule et pour obtenir une concentration stable en vapeur d'eau. Notons qu'une seule mesure de ligne de base est réalisée pour diminuer le temps nécessaire à chaque condition.

Chaque spectre est obtenu en quatre minutes environ. Pendant ce temps les conditions de mesures, à savoir la température, la pression et la concentration d'eau, sont stabilisées de manière à obtenir des variations respectivement inférieures à 0,5°C, 0,5 mbar et 1%.

La concentration en vapeur d'eau est ajustée par un programme qui contrôle les boucles d'asservissement. Durant chaque changement d'humidité de la cellule, les miroirs sont purgés avec de l'azote pour éviter tout phénomène de condensation qui pourraient apparaître

suite aux oscillations de relaxation du système de régulation.

1	Le système est purgé avec un flux $N_2$ purifié avec un piège à froid	20 min
2	La longueur d'onde du laser est fixée sur le domaine spectral de la raie à étudier	5 min
3	La pression est fixée à une valeur $P_1$	5 min
4	L'alignement de la cavité est optimisé (contrôle de l'amplitude des modes transmis et du temps de ring down)	5 min
5	<b>La ligne de base est mesurée à <math>P_1</math></b>	5 min
6	la cellule est remplie avec la concentration $n_{H_2O}$ souhaitée	20 min
7	<b>3 spectres successifs sont mesurés à <math>P_1</math></b>	15 min
8	La pression est fixée à une valeur $P_2$	5 min
9	L'alignement de la cavité est optimisée	5 min
10	<b>3 spectres successifs sont mesurés à <math>P_2</math></b>	15 min
11	Le système est purgé avec un flux $N_2$ purifié avec un piège à froid	20 min
12	<b>La ligne de base est mesurée à <math>P_2</math> puis retour à l'étape 3 et ainsi de suite...</b>	5 min

TAB. 1.1 – **Procédure de mesure CW-CRDS.** Mesures réalisées à une température fixée pour deux pressions différentes  $P_1$  et  $P_2$ .

Pour déterminer les pertes de la cavité seules, les mesures de lignes de bases doivent être réalisées avec un flux d'azote pur. Cette condition ne peut être obtenue à cause d'une part de la concentration résiduelle dans l'azote et d'autre part de la désorption de l'eau par les parois. Comme nous l'avons signalé dans la section précédente, l'utilisation d'un piège à froid permet de réduire la concentration d'eau résiduelle mais pas de l'annuler. D'un autre côté, la désorption des surfaces peut être rendue négligeable en purgeant le dispositif de mesure mais après un temps qui peut s'avérer très important (de quelques dizaines de minutes à quelques heures en fonction de la concentration initiale en eau de la cellule).

Ces aspects nous ont conduit à mettre en place une procédure différentielle permettant, malgré l'interférence liée à l'absorption de l'eau résiduelle, d'extraire les pertes seules de la cavité.

#### 1.4.2.2 Détermination de la ligne de base

Considérons pour cela à une fréquence  $\nu$  fixée, une mesure d'absorption  $\alpha_i$ , équivalente à un temps de ring down  $\tau_i$  et réalisée à la concentration en vapeur d'eau  $n_i$ , on peut écrire (cf. relation 1.4) :

$$\alpha_i(\nu) = n_i \cdot \sigma_i(\nu) = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau_i(\nu)} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (1.26)$$

En considérant deux mesures d'absorption différentes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  correspondant respectivement à des temps de ring down  $\tau_1$  et  $\tau_2$  et des concentrations  $n_1$  et  $n_2$ , la ligne de base  $\tau_0$

## 1.4. Mesure des sections efficaces de la vapeur d'eau

---

peut s'exprimer comme :

$$\tau_0 = \left[ \frac{r(\nu) n_1}{r(\nu) n_1 - n_2} \cdot \frac{1}{\tau_2(\nu)} - \frac{n_2}{r(\nu) n_1 - n_2} \cdot \frac{1}{\tau_1(\nu)} \right]^{-1} \quad (1.27)$$

où  $r(\nu) = \sigma_1(\nu)/\sigma_2(\nu)$  représente le rapport entre les sections efficaces d'absorption  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  aux concentrations  $n_1$  et  $n_2$ . L'influence de la concentration sur les sections efficaces d'absorption se manifeste par l'élargissement collisionnel causé par les molécules d'eau ("self broadening"). En effet, la largeur collisionnelle des transitions augmente linéairement avec la pression partielle de l'eau créant une diminution du maximum d'absorption au centre (cf. section 2.1). Dans le cas de la vapeur d'eau où sa pression partielle reste bien inférieure à la pression totale du flux, l'erreur commise sur la détermination de la ligne de base a été estimée à 0,05% d'après les valeurs d'élargissement collisionnels fournis par Hitran. Cette valeur négligeable permet de considérer un rapport  $r(\nu)$  égal à 1, ce qui permet d'exprimer la relation 1.27 sous une forme plus simple :

$$\tau_0 = \left[ \frac{n_1}{n_1 - n_2} \cdot \frac{1}{\tau_2(\nu)} - \frac{n_2}{n_1 - n_2} \cdot \frac{1}{\tau_1(\nu)} \right]^{-1} \quad (1.28)$$

Concernant nos mesures, le spectre d'absorption a été réalisé à la concentration de vapeur d'eau  $n_1$  et la ligne de base à la concentration  $n_2$ . La grandeur  $n_2$  supposée constante durant le temps de la mesure prend à la fois en compte l'eau résiduelle contenue dans le flux d'azote et les molécules d'eau désorbées par les parois de la cellule de mesure. La ligne de base réelle du système est déterminée à partir de la relation 1.28 avec une procédure itérative permettant d'ajuster  $n_2$  de manière à obtenir une ligne de base "plate" indépendante de l'absorption moléculaire. Un exemple est donné sur la figure 1.15, il correspond à une mesure réalisée à 560 mbar et à 296K. La concentration  $n_2$  est ajustée jusqu'à faire disparaître la signature spectrale de l'eau, l'optimum est obtenu pour  $n_2 = 8,5 \cdot 10^{14} \text{ molécule/cm}^3$ . La déviation standard déterminée avec un ajustement linéaire est de 0,065% et peut être attribuée aux effets d'élargissement collisionnel discutés plus haut, c'est à dire au fait que  $r(\nu)$  n'est pas tout à fait égal à 1. Un autre exemple illustré sur la figure 1.16 met en évidence la différence entre la ligne de base mesurée  $\tau_2$  et la ligne de base réelle  $\tau_0$  obtenue avec cette procédure. Notons que la concentration résiduelle d'eau dans le flux d'azote varie en fonction des bouteilles d'azote utilisées et de la pression restante dans les bouteilles, elle reste cependant inférieure à  $10^{15} \text{ molécule/cm}^3$ . Pour les mesures à basses températures, l'utilisation du piège à froid permet de réduire cette concentration en dessous de  $3 \times 10^{14} \text{ molécule/cm}^3$ .

Cette approche permet de déterminer à partir d'un simple ajustement à la fois la concentration résiduelle en eau  $n_2$  de la cellule et la ligne de base réelle du système qui est ensuite soustraite au spectre d'absorption pour obtenir le spectre atmosphérique.

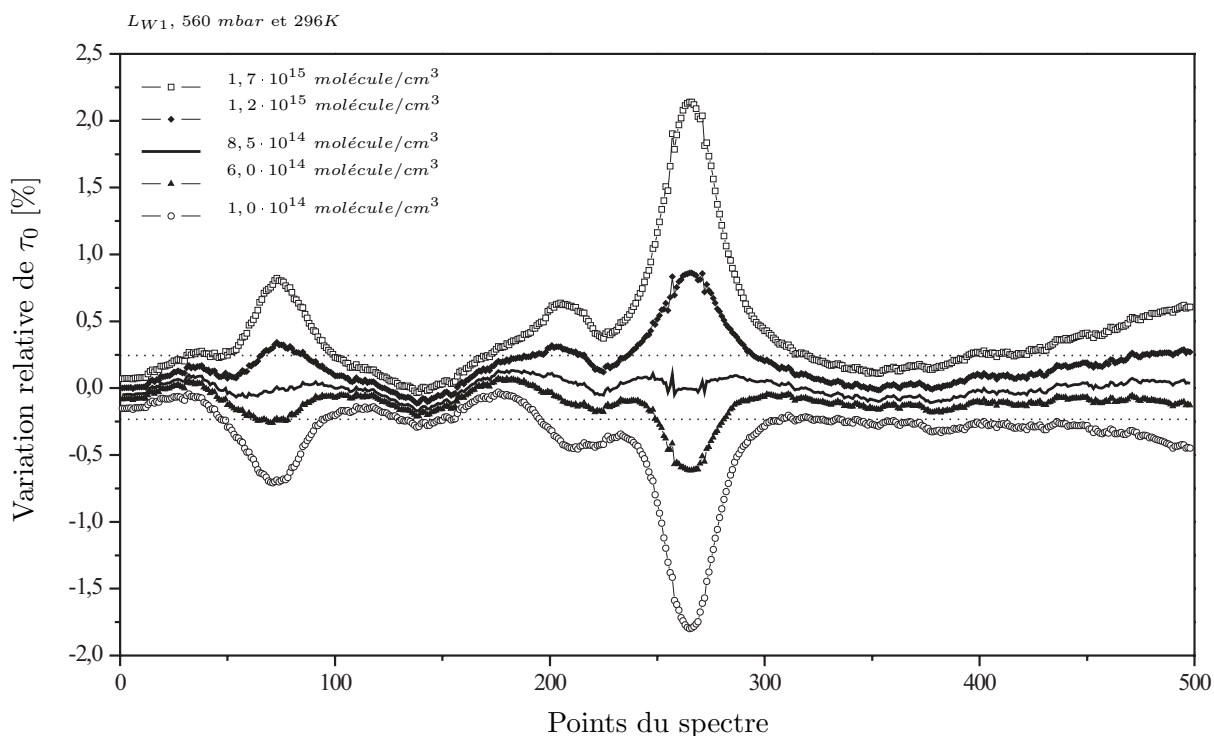


FIG. 1.15 – **Détermination de la ligne de base.** La concentration résiduelle  $n_2$  de l'eau dans la cellule est ajustée pour faire disparaître la signature spectrale de l'eau et obtenir la ligne de base réelle du système.  $L_{W1}$  représente une transition étudiée par la suite, elle sera définie dans le chapitre II.

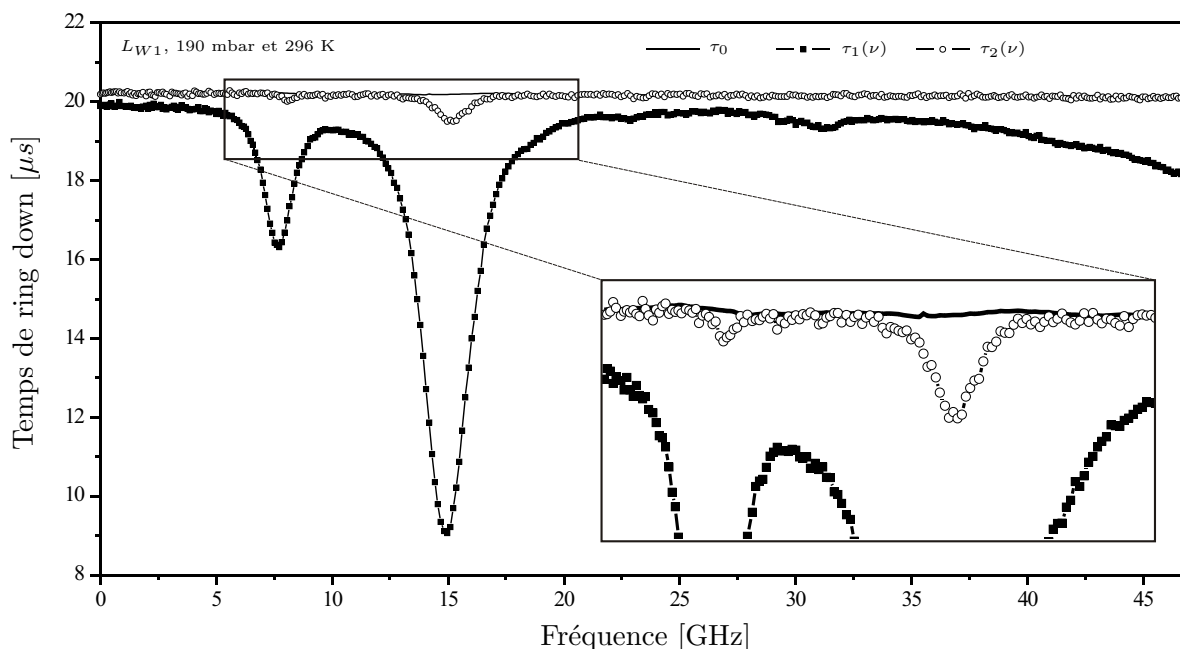


FIG. 1.16 – **Détermination des pertes de la cavité.** Différence entre les spectres d'absorption mesurés aux concentrations  $n_1$  et  $n_2$ , et la ligne de base réelle de la cavité déterminée par la procédure différentielle décrite précédemment.

## 1.4. Mesure des sections efficaces de la vapeur d'eau

### 1.4.2.3 Précision sur les sections efficaces

L'incertitude sur la mesure des sections efficaces d'absorption  $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$  peut être déterminée à partir de la relation 1.26 qui permet d'écrire :

$$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)^2 = \left(\frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \frac{\Delta\tau_1}{\tau_1}\right)^2 + \left(\frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \frac{\Delta\tau_2}{\tau_2}\right)^2 + \left(\frac{n_1}{n_2 - n_1} \frac{\Delta n_1}{n_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{n_2 - n_1} \frac{\Delta n_2}{n_2}\right)^2 \quad (1.29)$$

$\tau_1$  et  $\tau_2$  sont respectivement les temps de ring down mesurés aux concentrations  $n_1$  et  $n_2$  (rappelons que, d'après nos considérations, on a toujours  $n_2 \ll n_1$ ).

Pour estimer l'erreur globale effectuée sur les sections efficaces, on peut supposer  $\tau_1$  environ égal à  $6 \mu s$  et  $\tau_2$  à  $23 \mu s$ . La précision sur la mesure du ring down a été donnée dans la section 1.3.2, et permet de prendre  $\frac{\Delta\tau_1}{\tau_1} \sim 0,30\%$  et  $\frac{\Delta\tau_2}{\tau_2} \sim 0,15\%$ . L'incertitude sur la mesure de concentration représente la contribution principale à l'erreur totale sur les sections efficaces. On peut rappeler que nous avons estimé dans la section précédente  $\frac{\Delta n_1}{n_1}$  à  $1,5\%$ . D'autre part,  $\frac{\Delta n_2}{n_2}$  est l'erreur commise sur la concentration d'eau résiduelle lors des mesures de ligne de base, elle est estimée à  $20\%$  mais a une contribution faible en raison de l'écart important entre les concentrations  $n_1$  et  $n_2$  (entre deux et trois ordres de grandeur dans la majorité des cas).

Le tableau 1.2 illustre l'estimation des erreurs sur les sections efficaces pour trois ordres de grandeur utilisés en concentration. Les limites de détection exprimées en section efficace sont également indiquées. On peut remarquer, comme on pouvait s'y attendre, que plus la concentration  $n_1$  est faible et plus la contribution de la concentration résiduelle  $n_2$  devient importante. Finalement, pour une section efficace à une température donnée, on s'arrange pour se placer dans une gamme de concentration permettant d'obtenir une incertitude minimale sur les sections efficaces. L'erreur obtenue est inférieures à  $2\%$  pour la quasi totalité des mesures.

$n_1$ [molécule/cm <sup>3</sup> ]	$\Delta n_1/n_1$	$\Delta\sigma/\sigma$	$\sigma_{limite}$ [cm <sup>2</sup> /√Hz]
10 <sup>17</sup>	1,6 %	1,6 %	$\sim 1,5 \times 10^{-26}$
10 <sup>16</sup>	1,9 %	2,0 %	$\sim 1,5 \times 10^{-25}$
10 <sup>15</sup>	3,0%	7,8 %	$\sim 1,5 \times 10^{-24}$

TAB. 1.2 – **Estimation des erreurs pour trois concentrations significatives.**  $\sigma_{limite}$  est déterminée avec la limite de détection en absorption obtenue dans la section 1.3.2.  $n_2$  est considérée égale à  $5 \times 10^{14}$  molécule/cm<sup>3</sup>.

## 1.5 Conclusion

Le dispositif expérimental mis en place pour la mesure des sections efficaces de l'eau dans la région du proche infra rouge a été décrit et caractérisé. Les mesures d'absorption ont été réalisées avec la technique CW-CRDS montrant une sensibilité égale à  $1,5 \times 10^{-9}/cm/\sqrt{Hz}$  et une précision sur la fréquence estimée à 20 MHz. Un rapport signal sur bruit supérieur à 250 a été obtenu pour des absorptions comprises entre  $0,7 \times 10^{-6}/cm$  et environ  $4 \times 10^{-6}/cm$ . La cavité optique a été implémentée dans une cellule de mesure et l'ensemble a permis la détermination d'absorption sur une gamme importante de température ( $-39^{\circ}C \rightarrow 23^{\circ}C$ ) et de pressions ( $100 \rightarrow 1020$  mbar), significatives des conditions atmosphériques rencontrées entre 0 et 12 km d'altitude et pertinentes pour la mission WALES.

Le dispositif expérimental repose sur un mode de fonctionnement continu avec un flux d'azote enrichi par la quantité souhaitée de vapeur d'eau. Pour avoir la meilleure précision sur les sections efficaces, le contrôle et la mesure de concentration d'eau a représenté un aspect expérimental essentiel. Les concentrations ont été générées sur presque trois ordres de grandeur ( $\sim 10^{15}$  molécule/cm<sup>3</sup>  $\rightarrow 5 \times 10^{17}$  molécule/cm<sup>3</sup>) de manière à s'adapter aux températures et aux sections efficaces mesurées. Diverses approches ont permis de réduire autant que possible l'incertitude ( 2%) sur la mesure de concentration et ceci sur quasiment toute la gamme de concentration générée.

Une procédure expérimentale a été mise en place pour mesurer dans les meilleures conditions, le spectre d'absorption de la vapeur d'eau à une concentration donnée puis sa ligne de base. Ces deux mesures ont permis l'obtention de spectres atmosphériques représentant les sections efficaces totales de la molécule d'eau. Les résultats expérimentaux obtenus avec ce dispositif vont à présent être illustrés et font l'objet du chapitre II.





# Chapitre 2

## Étude des spectres atmosphériques de la vapeur d'eau

### 2.1 Introduction

Ce chapitre présente les spectres atmosphériques de la vapeur d'eau obtenus avec le dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédent. Pour mettre en valeur ces résultats, nous allons dans un premier temps définir les transitions étudiées ainsi que les mesures réalisées aux différentes conditions thermodynamiques. Puis, une brève introduction à la spectroscopie atmosphérique est exposée et permet d'introduire les paramètres spectroscopiques des transitions.

#### Présentation des régions spectrales étudiées

Comme il a déjà été mentionné dans l'introduction générale de cette partie du manuscrit, deux régions spectrales ont été caractérisées pour la mission WALES. Elles sont mises en évidence sur la figure 2.1 avec un spectre mesuré en FTS (**b**) entre 10600 et 10700  $cm^{-1}$ . Les transitions étudiées appartiennent à la bande  $3\nu$  de l'eau représentée par le spectre (**a**) simulé avec la base de données Hitran. Cette région du spectre d'absorption de l'eau résulte de transitions rovibrationnelles constituant la polyade  $n = 3$  [51]. Cette polyade est formée par 10 niveaux vibrationnels différents (cf section I) et explique la densité et la complexité du spectre de la vapeur d'eau dans cette région spectrale.

Il faut rappeler que les deux régions étudiées ont été choisies pour fournir une forte gamme dynamique en absorption ( $\sim 4$  ordres de grandeur) sur un faible intervalle spectral ( $< 10 cm^{-1}$ ). Les sections efficaces de ces régions sont représentées en échelle logarithmique sur la figure 2.2 avec les spectres mesurés en FTS et en CRDS à 23°C et 830 mbar.

## 2.1. Introduction

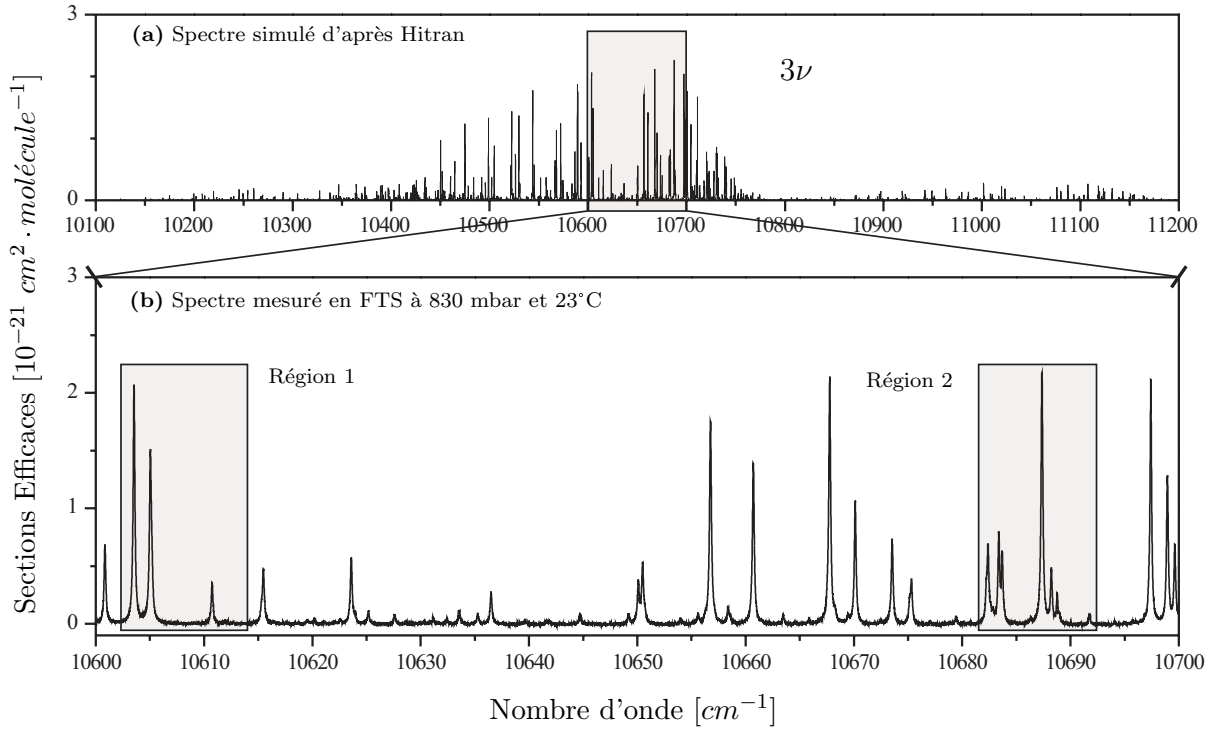


FIG. 2.1 – **Spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans le proche infrarouge, présentation des régions spectrales étudiées.** (a) est un spectre simulé d'après la base de donnée Hitran pour 830 mbar et 23°C, entre 10100 et 11200  $cm^{-1}$ . (b) est un spectre mesuré en FTS aux mêmes conditions entre 10600 et 10700  $cm^{-1}$  faisant apparaître les deux régions spectrales étudiées pour WALES.

Quatre zones du spectre représentant un ordre de grandeur en section efficace (longueurs d'onde du DIAL) ont été caractérisées dans chacune de ces deux régions. Les transitions étudiées ont été nommées d'après leurs intensités : transitions fortes :  $\lambda_1^{on}$  ( $L_{S1}$  et  $L_{S2}$  avec  $\sigma_{max} \sim 2 \times 10^{-21} cm^2$ ), transitions moyennes :  $\lambda_2^{on}$  ( $L_{M1}$  et  $L_{M2}$  avec  $\sigma_{max} \sim 3 \times 10^{-22} cm^2$ ), transitions faibles :  $\lambda_3^{on}$  ( $L_{W1}$  et  $L_{W2}$  avec  $\sigma_{max} \sim 2 \times 10^{-23} cm^2$ ) et les "off line" :  $\lambda_4^{off}$  ( $L_{off1}$  et  $L_{off2}$  avec  $\sigma_{max} \sim 5 \times 10^{-24} cm^2$ ). Notons que les sections efficaces sont données à titre indicatif pour 23°C et 830 mbar. Cette nomenclature est utilisée dans toute la suite du chapitre.

La figure 2.2 met de plus en évidence la différence de gamme dynamique de mesure des deux techniques employées. Le spectre FTS a une résolution de 0,005  $cm^{-1}$  et montre un bruit sur la ligne de base de l'ordre de  $5 \times 10^{-24} cm^2$  (soit environ  $3 \times 10^{-6}/cm$  en absorption) suffisant pour la mesure des transitions forte et moyenne mais ne permettant pas une caractérisation assez précise des transitions faibles. On peut rappeler que la longueur de la cellule multi-passage utilisée pour les mesures FTS est d'environ 40 m. Le dispositif CW-CRDS, possédant une gamme dynamique de mesure plus adaptée aux faibles absorptions (cf. section 1.3.2) permet leurs mesures avec cependant une gamme spectrale limitée par la plage de balayage monomode du laser ( $\sim 1,5 cm^{-1}$ ).

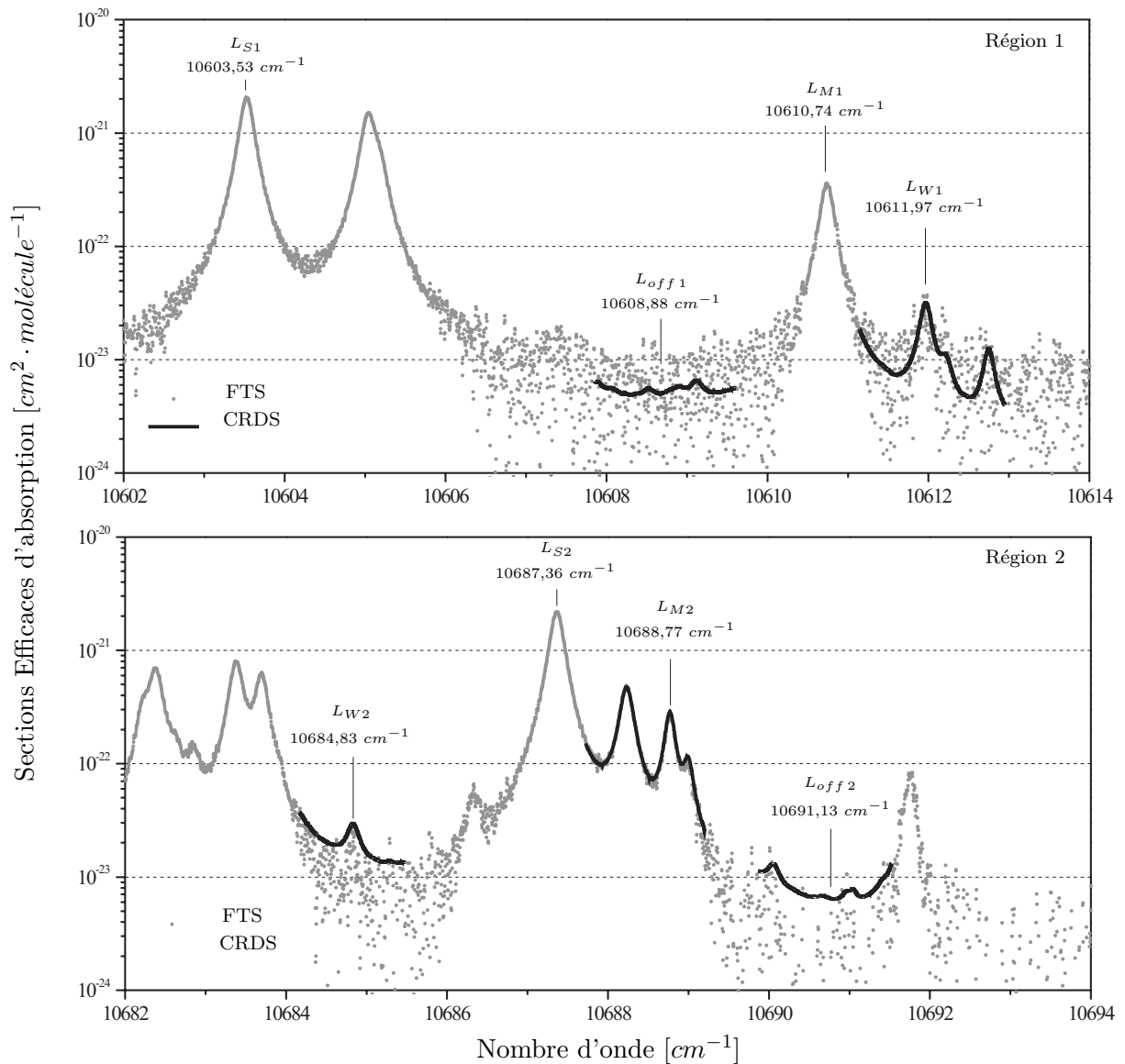


FIG. 2.2 – **Présentation des transitions étudiées.** Spectres mesurés en FTS et CW-CRDS à 23°C et 830 mbar. Chaque transition indiquée correspond à une longueur d'onde du DIAL.

### Présentation des mesures

L'ensemble des conditions mesurées avec le dispositif CRDS est indiqué sur la figure 2.3. Ces conditions s'étalent sur une vaste gamme de températures (23°C, 5°C, -12°C, -22°C, -39°C) et de pressions (100, 190, 280, 340, 560, 700, 830, 920, 1020 mbar). Chaque transition (de  $L_{S1}$  à  $L_{M2}$ ) a été mesurée à la température de référence 296K et sur toute la gamme des pressions accessibles : les transitions moyennes ( $L_{M1}$ ,  $L_{M2}$ ) et fortes ( $L_{S1}$ ,  $L_{S2}$ ) avec la FTS et les transitions faibles ( $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$ ) avec la CRDS. Nous verrons que l'ajustement des spectres atmosphériques a permis de déterminer la largeur et l'intensité de chaque transition.  $L_{M2}$  a également été mesurée en CRDS et les résultats obtenus permettront la comparaison entre les deux techniques.

## 2.1. Introduction

Un plus grand nombre de mesures ont été réalisées dans la région 2, préférée dans un premier temps par l'Agence Spatiale, notamment car la chaîne laser mise en place pour WALES a été étudiée pour émettre dans cette région spectrale. Notons que la plage d'émission du laser est adaptable à l'autre région spectrale [78]. Les spectres présentés par la suite correspondent ainsi principalement à la région 2 souvent mesurée à plus de températures et de pressions. L'ensemble des mesures permet de caractériser l'évolution avec la pression et la température des sections efficaces d'absorption pour les différentes transitions. Il est nécessaire, avant de présenter les résultats, de réaliser une brève introduction à la spectroscopie atmosphérique.

	100 mbar	190 mbar	280 mbar	430 mbar	560 mbar	700 mbar	830 mbar	920 mbar	1020 mbar			
236 K		2 2	2 2	2 2	2 2					S M W O		
	251 K		2 2		1 2 1 2		1 2 1 2				S M W O	
		261 K		2 2		1 2 1 2	2	1 2 1 2	2		1 2 1 2	S M W O
			278 K		2		2	1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2
296 K					2		2			2		
				1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2	1 2 1 2	W O

FIG. 2.3 – *Spectres d'absorption mesurés aux différentes pressions et températures.* **S** (Strong) représente les transitions intenses ( $L_{S1}$  et  $L_{S2}$ ), **M** (Medium) les transitions moyennes ( $L_{M1}$  et  $L_{M2}$ ), **W** (Weak) les transitions faibles ( $L_{W1}$  et  $L_{W2}$ ) et **O** les "off line" ( $O1$  et  $O2$ ). Les chiffres 1 et 2 sont correspondent respectivement aux régions spectrales 1 et 2.

### Définitions liées à la spectroscopie atmosphérique d'absorption

Chaque transition rovibrationnelle, entre un état  $\eta$  et un état  $\eta'$ , est caractérisée par une probabilité d'absorber la lumière définie comme l'intensité  $S_{\eta\eta'}$  et exprimée en  $cm \cdot molécule^{-1}$ . La dépendance de cette probabilité avec la température peut s'exprimer pour la molécule d'eau par [79, 40] :

$$S_{\eta\eta'}(T) = S_{\eta\eta'}^0 \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left\{\frac{hc E_{\eta}}{k} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad (2.1)$$

Le premier terme  $S_{\eta\eta'}^0$  représente l'intensité de la transition à la température de référence  $T_{ref} = 296K$ , le second est une approximation de la fonction de partition rotationnelle

pour une molécule non linéaire et le troisième terme reflète la population du niveau fondamental caractérisée par la distribution de Boltzmann.  $E_\eta$  est l'énergie du niveau le plus bas,  $c$  est la vitesse de la lumière,  $h$  et  $k$  sont respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann. La différence d'énergie entre les deux états  $\eta$  et  $\eta'$  définit la fréquence de la transition  $\nu_0$ .

La section efficace d'absorption  $\sigma$  à la fréquence  $\nu$  s'exprime comme la somme des contributions, à cette fréquence, de toutes les transitions :

$$\sigma(\nu, T, P) = \sum_{\eta\eta'} S_{\eta\eta'}(T) \cdot \Psi_{\eta\eta'}(\nu, \nu_0, \gamma) \quad (2.2)$$

où  $\Psi_{\eta\eta'}$  représente le profil normalisé de la transition  $\eta \rightarrow \eta'$  et reflète sa dépendance en fréquence. Ce profil est caractérisé par la position en fréquence  $\nu_0$  de la transition et une largeur spectrale  $\gamma$  qui dépend, comme nous allons voir, principalement de la pression. Aux conditions atmosphériques, deux phénomènes d'élargissement entrent en compte et vont influencer la forme du profil.

L'élargissement collisionnel est provoqué par les collisions entre molécules. Celles-ci réduisent la durée de vie des niveaux et augmentent ainsi la largeur du profil spectral décrivant la transition. Cet élargissement est caractérisé par un profil de raie lorentzien avec une largeur  $\gamma_{coll}$  proportionnelle à la pression  $P$  et à la pression partielle de la molécule  $p_{H_2O}$ . Celle-ci s'écrit en toute généralité :

$$\gamma_{coll}(T, P, p_{H_2O}) = \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^n \cdot [\gamma_{air}^0 \cdot (P - p_{H_2O}) + \gamma_{self}^0 \cdot p_{H_2O}] \quad (2.3)$$

où  $n$  est le coefficient de dépendance en température,  $\gamma_{air}^0$  et  $\gamma_{self}^0$  sont respectivement les facteurs d'élargissement induit par l'air et par la molécule seule. Ces grandeurs sont définies aux pression et température de référence (1 atm, 296 K), elles sont exprimées en  $cm^{-1}/atm$ .

L'autre facteur d'élargissement à prendre en compte est l'élargissement Doppler induit par l'agitation thermique des molécules. Cet élargissement est caractérisé par un profil gaussien de largeur  $\gamma_{Doppler}$  [80] :

$$\gamma_{Doppler}(T) = 3,58 \times 10^{-7} \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.4)$$

$\nu_0$  est la fréquence de la transition observée,  $M$  est la masse en  $g/mol$  de la molécule et  $T$  la température d'étude. Notons que les définitions données des largeurs  $\gamma_{col}$  et  $\gamma_{Doppler}$  correspondent à des demi-largeurs à mi hauteur.

Aux conditions de température et pression atmosphériques, ces deux phénomènes d'élargissement vont influencer le profil spectral  $\Psi_{\eta\eta'}$  des transitions. Si on suppose que ces deux effets sont décorrélés,  $\Psi_{\eta\eta'}$  peut être décrit par le profil de Voigt, défini comme la convolution des profils gaussien et lorentzien, respectivement liés à l'agitation thermique

## 2.1. Introduction

---

des molécules et aux collisions moléculaires. Ce profil est de manière générale, bien adapté à la description des signatures spectrales observées dans l’atmosphère.

Pour clôturer cette brève description des paramètres spectroscopiques on peut montrer qu’en raison des chocs moléculaires, la fréquence centrale des transitions varie linéairement avec la pression et qu’elle peut s’écrire :

$$\nu_0(P) = \nu_0 + \delta \cdot P \quad (2.5)$$

où  $\delta$  est défini comme le décalage en fréquence du à la pression (“pressure shift”) exprimé en  $cm^{-1}/atm$ .

Les spectres atmosphériques de la vapeur d’eau sont tout d’abord présentés afin de caractériser l’évolution des sections efficaces avec la température et la pression. Dans un deuxième temps, une procédure d’ajustement est décrite et permet de déterminer les paramètres spectroscopiques des transitions étudiées. Pour finir, les paramètres obtenus sont comparés à diverses études puis incorporés dans Hitran pour améliorer la précision de la base de donnée.

## 2.2 Présentation des spectres atmosphériques

### 2.2.1 Variation des sections efficaces d'absorption avec $P$ et $T$

La variation des sections efficaces avec la pression, pour une température, est illustrée sur les figures 2.4 et 2.5 représentant respectivement les transitions intenses  $L_{M2}$  et  $L_{S2}$  puis les transitions faibles  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{off2}$ . Aux pressions atmosphériques ( $\sim 1020$  mbar), les phénomènes d'élargissement sont gouvernés par les effets collisionnels. À basse pression ( $<30$  mbar), l'élargissement lié à l'effet Doppler domine et pour des régimes de pressions intermédiaires les transitions peuvent être décrites par le profil de Voigt. Dans le cas de la molécule d'eau et à  $20^\circ\text{C}$ , la largeur collisionnelle égalise la largeur Doppler pour une pression environ égale à 150 mbar. Nos conditions d'étude ne permettent donc pas d'observer des profils purement Gaussien. Cependant la figure 2.4 met bien en évidence la variation de forme des profils spectraux avec la pression.

Cette figure illustre également l'évolution avec la pression des maxima de  $L_{M2}$  (**a**) et  $L_{S2}$  (**b**), mesurés respectivement à  $-12^\circ\text{C}$  et  $-39^\circ\text{C}$ . Tant que l'élargissement collisionnel domine, c'est à dire pour des pressions supérieures à 700 mbar, le maximum d'une transition isolée évolue de manière inversement proportionnelle à la pression. La comparaison entre les sections efficaces maximales mesurées et la dépendance en  $1/P$  est illustrée pour  $L_{M2}$  sur la figure 2.4. Celle-ci montre un bon accord à haute pression comme on pouvait s'y attendre. L'écart observé à basses pressions s'explique par l'élargissement Doppler qui "aplati" le profil, réduisant ainsi son maximum d'absorption.

La figure 2.5 illustre l'évolution avec la pression de l'environnement spectral des transitions  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$  situées sur les ailes de transitions beaucoup plus intenses. Plus la pression est réduite et plus la contribution de l'environnement diminue en permettant l'apparition de transitions, encore plus faibles, invisibles à plus haute pression. Cet aspect est également observé sur le spectre de  $L_{off2}$ .

Pour les régions de faibles absorptions étudiées, l'influence de l'environnement spectral est d'une grande importance. La contribution principale à cet environnement provient des ailes des transitions intenses proches. L'évolution de l'environnement avec la pression peut ainsi être considérée linéaire. En effet, prenons une raie isolée, supposée Lorentzienne, pour une fréquence éloignée du centre de la transition  $|\nu - \nu_0| > 10 \cdot \gamma_{coll}$ , la section efficace peut s'exprimer proportionnellement à la largeur collisionnelle  $\gamma_{coll}(P)$ , qui dépend elle même linéairement de la pression (cf. relation 2.3). L'environnement, formé par la contribution des transitions plus intenses, a ainsi une variation globale linéaire avec la pression. Cette dépendance linéaire est illustrée sur le spectre de  $L_{off2}$  de la figure 2.5 (**c**).



## 2.2. Présentation des spectres atmosphériques

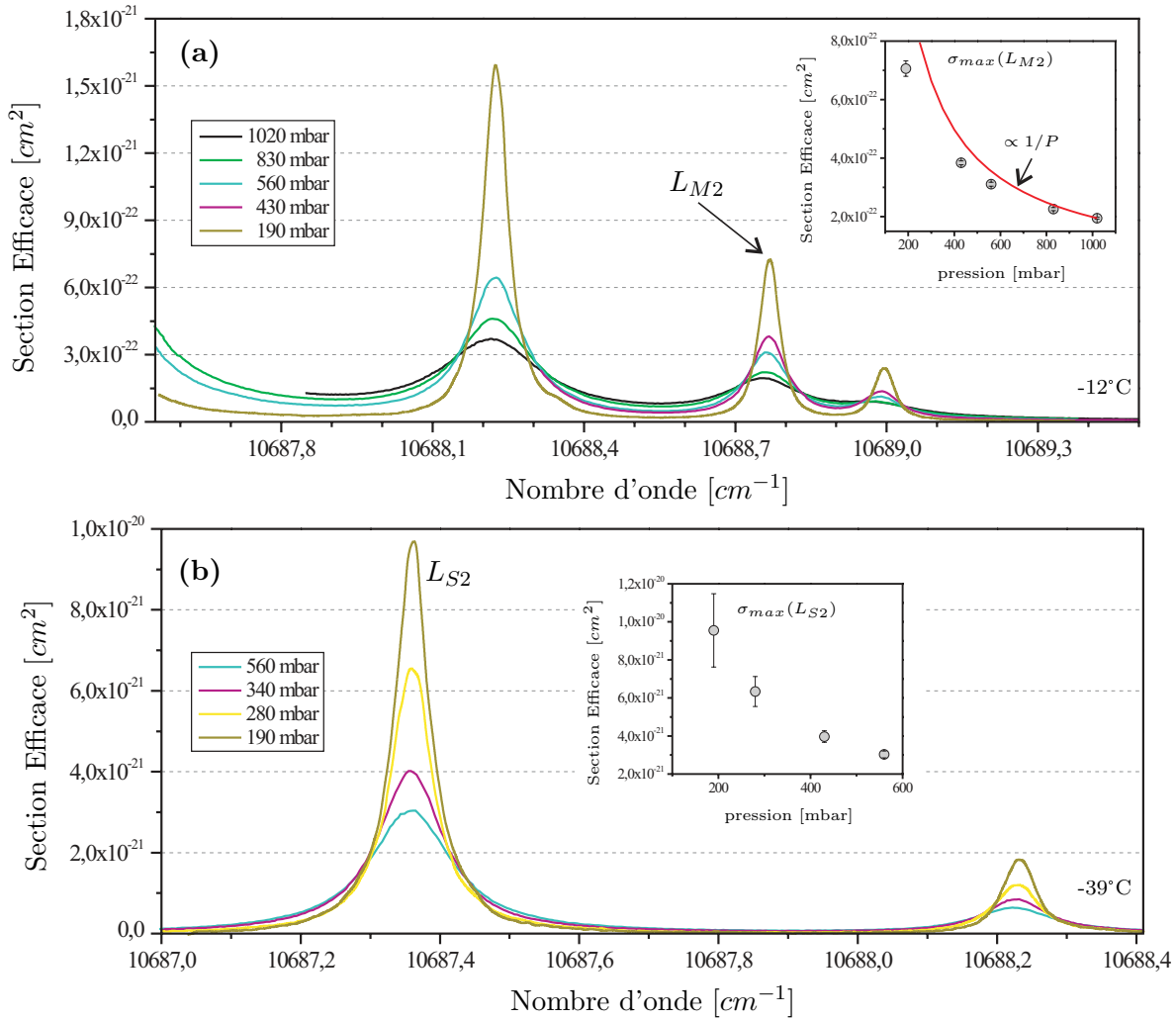


FIG. 2.4 – **Variation des sections efficaces avec la pression : Exemple A.** (a) représente l'évolution avec la pression de  $L_{M2}$  mesurée à  $-12^\circ\text{C}$ . (b) représente  $L_{S2}$  mesurée à  $-39^\circ\text{C}$ .

Pour caractériser l'influence de l'environnement sur les régions de faibles absorptions étudiées, on introduit un paramètre  $\sigma_{env}(\nu)$  exprimé en  $\text{cm}^2/\text{atm}$ . Cette grandeur représente la dépendance de l'environnement spectral, pris au centre des longueurs d'onde du DIAL, avec la pression. Elle peut être estimée à environ  $20 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{atm}$  pour  $L_{W2}$ ,  $8 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{atm}$  pour  $L_{W1}$  et  $7 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{atm}$  pour  $L_{off2}$ . A pression atmosphérique (1020 mbar), la contribution de l'environnement spectral sur les sections efficaces maximales de  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$  est respectivement de 30% et 70%.

La figure 2.6 représente la variation des sections efficaces maximales de  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$  à  $23^\circ\text{C}$  en fonction de la pression. Pour  $L_{W2}$ , lorsque la pression diminue, l'augmentation du maximum d'absorption de la transition est compensée par la baisse de l'environnement spectral. Ainsi, la section efficace maximale de  $L_{W2}$  reste quasiment constante ( $<3\%$  de variation) sur la gamme de pressions comprises entre 600 et 1020 mbar. Ce phénomène n'est pas observé avec  $L_{W1}$  car l'environnement dans cette région n'est pas suffisamment fort pour compenser complètement l'évolution du maximum avec la pression.

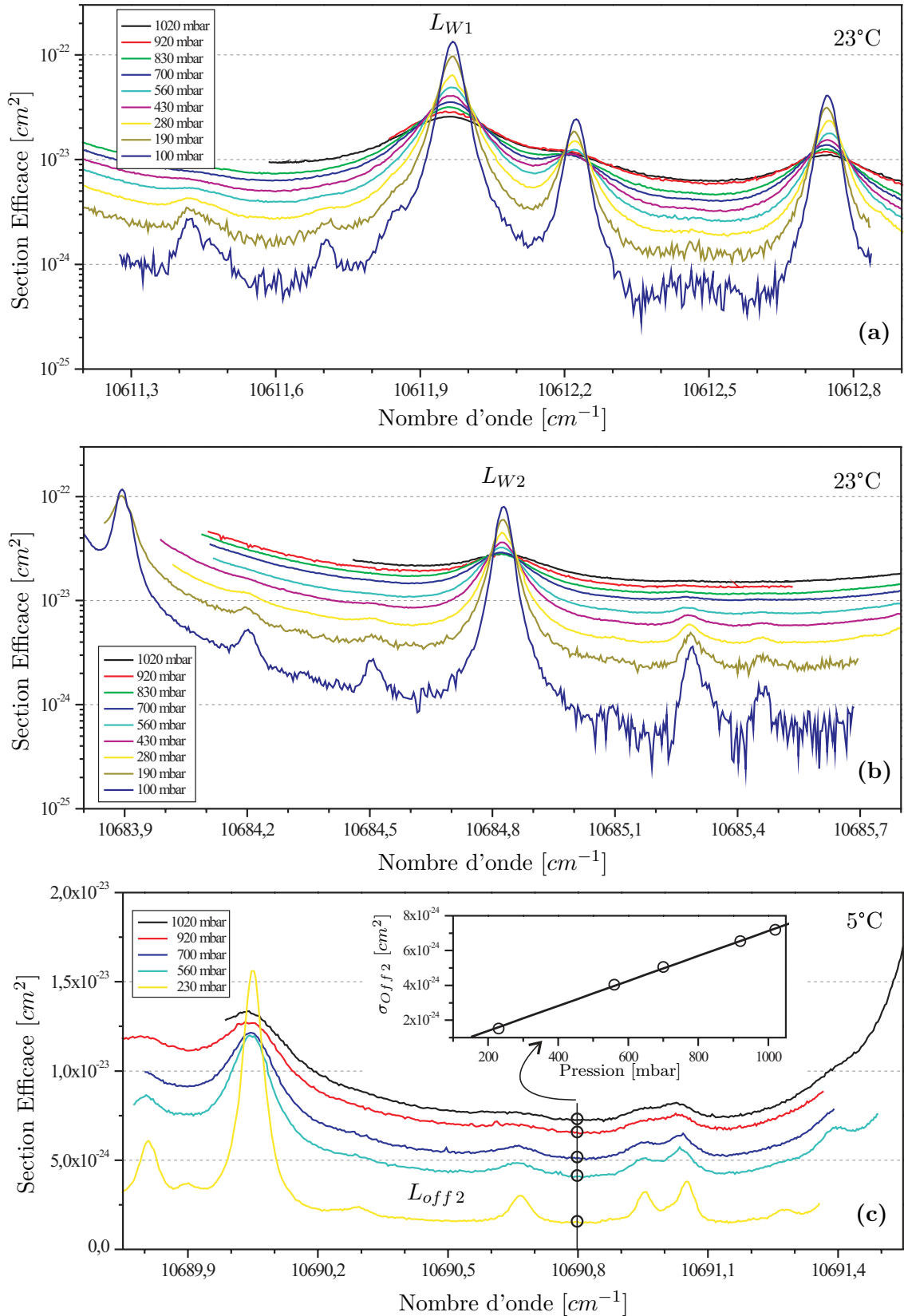


FIG. 2.5 – **Variation des sections efficaces avec la pression : Exemple B.** Mesures à  $23^\circ C$  de  $LW_1$  (a) et  $LW_2$  (b) pour des pressions variant entre 1020 et 100 mbar. (c) est un spectre de la région  $L_{off2}$  réalisé à  $5^\circ C$  mettant en évidence la contribution linéaire avec la pression de l'environnement spectral sur  $\sigma_{Off2}$ .

## 2.2. Présentation des spectres atmosphériques

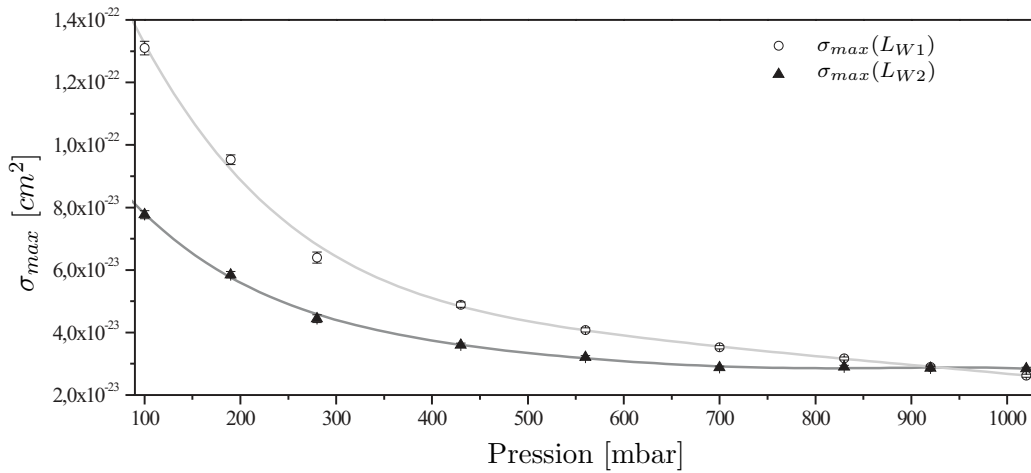


FIG. 2.6 – **Variation des sections efficaces maximales avec la pression.** Les sections efficaces mesurées à 23°C sont prises au centre des transitions  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$ . Les courbes en traits pleins correspondent à des ajustements polynomiaux.

Les figures 2.5 et 2.4 mettent de plus en évidence une gamme dynamique de mesure de quatre ordres de grandeur en sections efficaces. Le maximum  $\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$  est obtenu pour  $L_{S2}$  à 190 mbar et le minimum  $\sim 10^{-24} \text{ cm}^2$  pour  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$  à 100 mbar. Il faut rappeler que la calibration absolue en fréquence est réalisée à partir de la base de données Hitran où le décalage des raies avec la pression est pris en compte. Les aspects liés à la mesure relative de fréquence et au décalage du à la pression sont abordés dans la dernière partie du chapitre (cf. section 2.4.2).

Contrairement à l'effet de la pression, qui a pu être décrit de manière globale à partir des spectres atmosphériques, l'influence de la température sur les sections efficaces est beaucoup plus complexe. En effet, l'intensité des transitions dépend de la population des niveaux, donnée par la distribution de Boltzmann, et de la fonction de partition rovibrationnelle, ces deux termes étant non linéaires avec la température (cf. équation 2.1). La distribution de Boltzmann montre également que le sens de variation, avec la température, de l'intensité dépend de l'énergie du niveau le plus bas  $E_\eta$  et donc des transitions observées. Chaque transition a ainsi une dépendance particulière liée au peuplement de ses niveaux d'énergie. Cet aspect est mis en évidence sur la figure 2.7 qui illustre l'augmentation de l'intensité de  $L_{M2}$  lorsque la température augmente, contrairement à la transition plus forte située à gauche qui diminue.

L'évolution différente de chaque transition avec la température induit une variation globale très complexe des spectres atmosphériques observés. La figure 2.8 montre l'évolution de  $L_{W2}$  à deux pressions différentes 700 mbar **(a)** et 430 mbar **(b)**. La variation des sections efficaces maximales est également représentée. Pour le spectre **(b)**, mesuré à basse pression, l'environnement spectral est négligeable et l'intensité de  $L_{W2}$  diminue

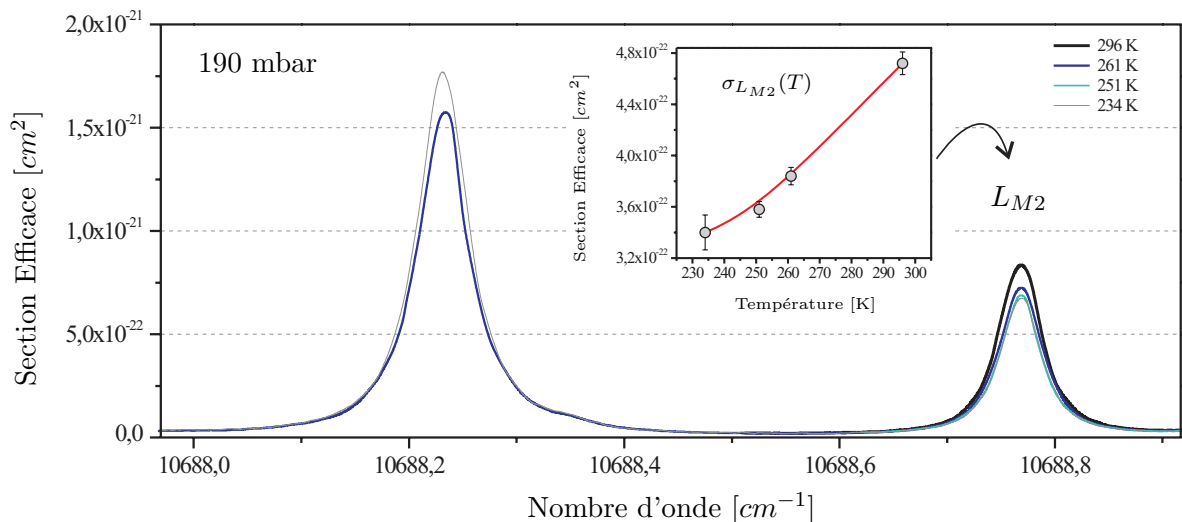


FIG. 2.7 – **Variation des sections efficaces avec la température : Exemple A.** Les spectres de  $L_{M2}$  représentés ont été mesurés à 190 mbar.

lorsque la température baisse en induisant une variation quasi linéaire des sections efficaces maximales. Pour le spectre (a), l'environnement spectral plus fort ne varie pas dans le même sens que l'intensité de  $L_{W2}$ . Il y a ainsi compensation entre l'environnement spectral et le maximum d'absorption de  $L_{W2}$ , induisant une variation moins prononcée de la section efficace maximale.

### 2.2.2 Application au DIAL Vapeur d'eau

Pour aller plus loin dans l'analyse des spectres atmosphériques, notamment afin de définir laquelle des régions spectrales (région 1 ou région 2) est la plus appropriée pour la mission WALES, il est nécessaire de prendre en compte certains aspects de la technique DIAL. Nous commençons par une brève introduction au DIAL vapeur d'eau.

Pour les systèmes au sol, destinés à mesurer la vapeur d'eau troposphérique, les bandes  $4\nu$  (720 nm) et  $3\nu + \delta$  (830 nm) sont les plus utilisées [81, 82, 83, 84, 85]. Cependant ces deux polyades ne présentent pas de transitions suffisamment intenses pour mesurer les faibles concentrations d'eau de la basse stratosphère et seule la polyade  $3\nu$  (940 nm), choisie pour WALES, est utilisable [86]. Un système DIAL à cette longueur d'onde a d'ailleurs déjà été réalisé, pour des mesures aéroportées, permettant de sonder les altitudes comprises entre 5 et 11 km [87]. Il faut remarquer que pour obtenir de bonnes précisions, les systèmes DIAL vapeur d'eau nécessitent l'utilisation de laser ayant une largeur spectrale très fine ( $< 100$  MHz), au moins un ordre de grandeur inférieur à la largeur de la transition moléculaire observée (1 GHz en régime Doppler) [87]. Les meilleures performances spectrales sont obtenues en utilisant des lasers injectés [81] qui nécessitent alors le développement d'une chaîne complexe.

## 2.2. Présentation des spectres atmosphériques

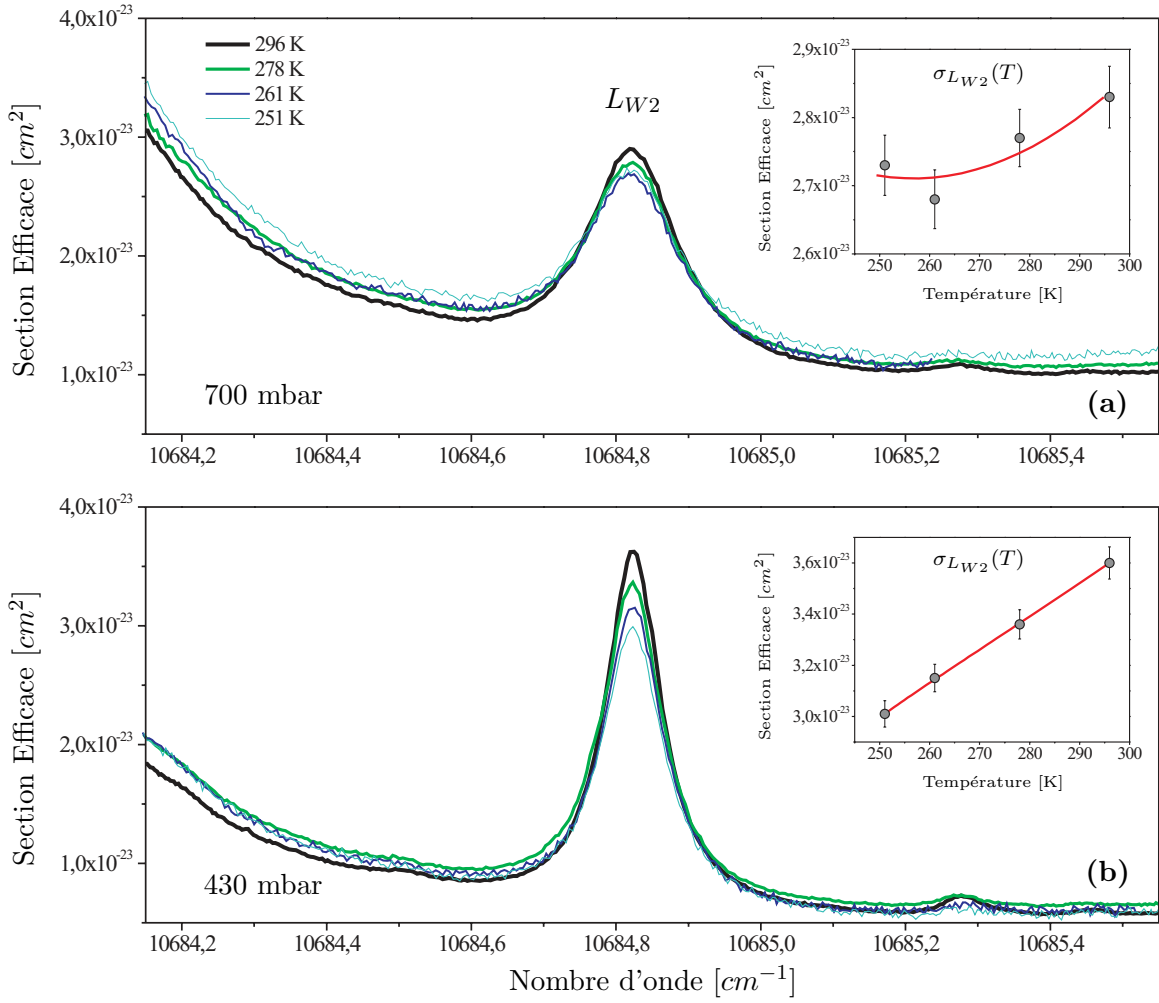


FIG. 2.8 – **Variation des sections efficaces avec la température : Exemple B.** (a) et (b) correspondent aux spectres atmosphériques de  $LW2$  mesurée respectivement à 700 mbar et 430 mbar. L'évolution des sections efficaces maximales de  $LW2$  avec la température est également représentée.

De manière générale, un aspect essentiel pour le DIAL concerne la sélection d'un couple de longueur d'onde ( $\lambda^{on}, \lambda^{off}$ ) possible dans la région spectrale considérée [88, 89]. On distingue cinq critères distincts :

- (1) :  $\lambda^{on}$  doit être située au centre d'une transition bien caractérisée.
- (2) : la transition choisie doit être peu dépendante de la température. La plus faible dépendance en température est obtenue pour des transitions ayant des niveaux d'énergie  $E_\eta \sim 180 / cm^{-1}$  [86], cependant des valeurs comprises entre  $0 / cm^{-1}$  et  $300 / cm^{-1}$  restent acceptables, induisant des variations inférieures à  $0,4\%/K$ .
- (3) : l'intensité de la transition doit être choisie de manière à obtenir les meilleures performances du DIAL (résolution, sensibilité, distance sondée) pour la gamme de concentrations considérée.
- (4) : pour optimiser la précision sur la mesure de concentration, l'influence des

transitions voisines doit être aussi faible que possibles.

- **(5)** : la longueur d'onde  $\lambda^{off}$  doit être proche de  $\lambda^{on}$ , pour pouvoir négliger les autres facteurs d'absorption (moléculaire ou lié à la diffusion) ayant une dépendance spectrale beaucoup plus large [88].

Ces critères ne peuvent cependant pas être tous appliqués à la sélection des transitions de WALES. Dans le cas de WALES, le choix est en effet très restreint à cause du faible nombre de transitions ayant une intensité suffisamment importante pour la mesure en basse stratosphère. Dans toute la bande  $3\nu$ , seules cinq transitions ont une intensité supérieure à  $5 \times 10^{-22} \text{ cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$ . Les deux régions étudiées ont été sélectionnées en considérant d'une part, la faible dépendance en température des transitions fortes  $\lambda_1^{on}$  et d'autre part, la présence des longueurs d'onde  $\lambda_2^{on}$ ,  $\lambda_3^{on}$  et  $\lambda_4^{off}$ , ayant des sections efficaces vérifiant le critère **(3)**. Une discussion s'impose alors pour déterminer la région spectrale la plus pertinente pour WALES. De plus, comme les transitions fortes  $L_{S1}$  et  $L_{S2}$ , ont été sélectionnées avec des caractéristiques équivalentes, c'est l'influence des autres transitions qui va être discutée.

Dans la région 2, la transition moyenne  $L_{M2}$  ne peut pas être considérée isolée (cf. figure 2.2) car elle reste proche de la transition forte  $L_{S2}$ . D'autre part,  $L_{M2}$  présente une forte dépendance à la température estimée à  $0,65\%/K$ . Au sujet de  $L_{W2}$ , nous avons vu que l'environnement spectral avait un effet important sur ses sections efficaces. La dépendance en température de  $L_{W2}$  a été mesurée à basse pression (430 mbar) de manière à limiter l'influence des transitions intenses proches et montre une valeur importante de l'ordre de  $0,45\%/K$ . Cependant pour des pressions plus grande ( $> 700$  mbar), l'environnement spectral compense cet effet pour donner finalement une dépendance beaucoup plus faible d'environ  $0,1\%/K$  du maximum d'absorption.

Dans la région 1, la transition moyenne  $L_{M1}$  est isolée (cf. figure 2.2) et sa section efficace maximale est faiblement dépendante de la température ( $\sim 0,1\%/K$ ), c'est ainsi une "bonne" transition pour le DIAL. La transition faible  $L_{W1}$  montre également une faible dépendance à la température estimée à  $\sim 0,2\%/K$ . Elle est de plus située dans un environnement spectral moins important que  $L_{W2}$ . Par ailleurs, l'environnement provient principalement des ailes de  $L_{M1}$ , il est ainsi facilement quantifiable.

En conclusion, la région 1 semble plus appropriée, pour le DIAL à quatre longueurs d'onde. En effet, bien que l'environnement spectral permette de compenser les variations de  $L_{W2}$ , la transition  $L_{M2}$  a une dépendance trop importante avec la température. D'un autre côté, seulement dix transitions sont suffisantes pour décrire la région 1 alors qu'il en faut trois fois plus pour la région 2 en raison de sa plus grande complexité.

## 2.3 Paramètres des transitions

Une procédure d'ajustement a été mise en place pour déterminer les paramètres des transitions faibles situées dans un environnement spectral important.

### 2.3.1 Ajustement des spectres atmosphériques

Les spectres atmosphériques sont ajustés avec plusieurs profils de Voigt en utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt, fourni par le logiciel OriginPro 7, et donnant la valeur des paramètres et une estimation de leurs erreurs. Rappelons que chaque profil de Voigt est caractérisé par quatre paramètres : position, intensité, largeur collisionnelle et largeur Doppler. L'élargissement Doppler (cf. relation 2.4) est calculé pour chaque température et laissé fixe durant l'ajustement.

Pour ajuster au mieux les données expérimentales il faut également décrire la contribution de l'environnement spectral sur les régions étudiées et son évolution avec les différentes conditions de mesures. Une possibilité consiste à utiliser une fonction polynomiale, cependant sa courbure impose l'emploi de polynômes d'ordre élevé. Cette procédure s'avère ainsi lente et fastidieuse car l'initialisation des paramètres doit être réalisée pour chaque condition de mesure.

Une autre alternative, plus simple à mettre en oeuvre est de définir deux profils supplémentaires, dit virtuels, positionnés en dehors de la gamme spectrale étudiée. Cet aspect est illustré sur la figure 2.9; un des profils est positionné à gauche et l'autre à droite du spectre ajusté, ils décrivent l'environnement spectral créé par les transitions intenses proches. La position des profils virtuels est optimisée pour chaque ajustement.

Il faut noter que l'utilisation du profil de Voigt ne prend pas en compte le changement des vitesses moléculaires induit par les collisions (effet Dicke [90]) qui conduit à un rétrécissement des raies. Cette approximation induit une distortion spécifique [91, 92, 40] centrée sur la transition et visible sur le résidu de l'ajustement (cf figure 2.10). Le profil de Voigt reste cependant suffisant pour décrire la largeur et l'intensité des transitions avec une précision de l'ordre du %.

Pour tous les spectres ajustés, le résidu est contrôlé et ne doit pas présenter de distortions larges attribuées à l'environnement spectral. Idéalement, il doit être gouverné par le bruit statistique des données expérimentales. Cependant, certaines transitions restent trop faibles pour permettre à l'ajustement de converger, elles apparaissent alors sur le résidu comme indiqué sur la figure 2.10 par ↓.

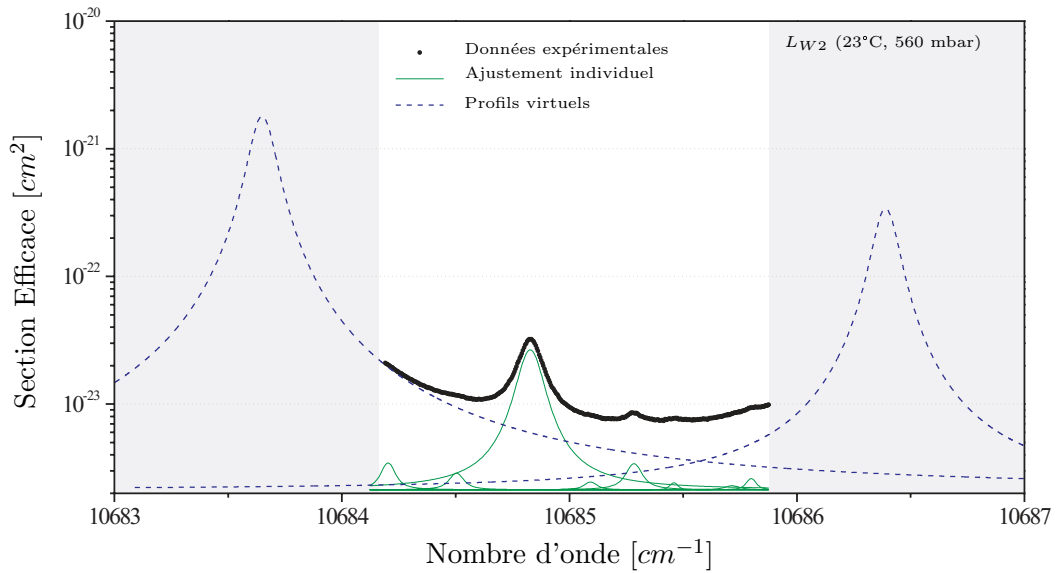


FIG. 2.9 – **Procédure d'ajustement.** Influence des transitions intenses situées à proximité de la gamme spectrale étudiée. Deux profils de Voigt supplémentaires, dit virtuels, sont introduits pour décrire l'influence des raies intenses proches.

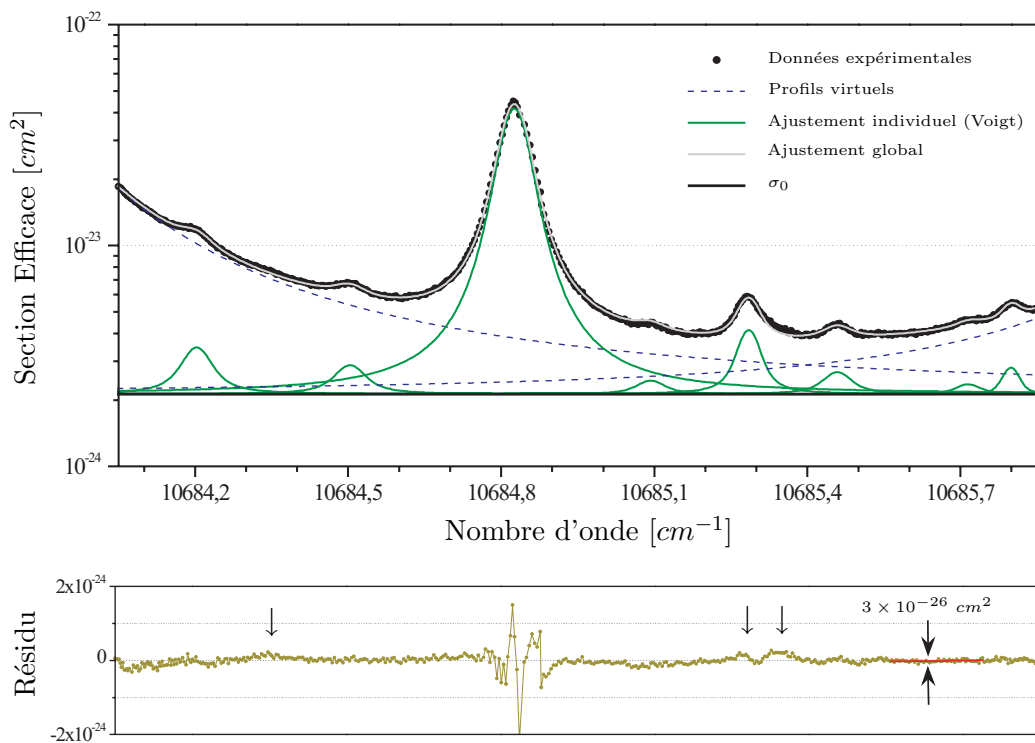


FIG. 2.10 – **Procédure d'ajustement et détermination des paramètres.** Le spectre de  $LW_2$  est ajusté avec plusieurs profils de Voigt pour décrire la gamme spectrale sondée. Le résidu doit être gouverné par le bruit statistique expérimental sans présenter de distortion autre que celles induites par l'utilisation du profil de Voigt. Le bruit mesuré sur le résidu ( $3 \times 10^{-26} cm^2$ ) correspond bien au bruit expérimental lié à l'absorption ( $3 \times 10^{-9} / cm$ ) pour une concentration d'eau de  $10^{17} molécul/cm^3$ . Notons la présence sur le résidu de transitions trop faibles ( $\downarrow$ ) pour permettre à l'algorithme de converger.



### 2.3. Paramètres des transitions

Au sujet des erreurs obtenues sur les paramètres, plus la contribution de l'environnement est forte par rapport à la transition étudiée et moins la précision sur les résultats est bonne. En effet, chaque point du spectre contient à la fois des informations sur la transition étudiée et sur son environnement, l'incertitude sur les paramètres est ainsi d'autant plus importante que l'environnement est fort. Aux pressions atmosphériques ( $\sim 1020$  mbar) l'importance de l'environnement se traduit par des erreurs élevées sur les paramètres. Ensuite, la contribution de l'environnement diminue avec la pression jusqu'à devenir négligeable, et induit également la diminution des erreurs observées. Sans l'influence de l'environnement, la précision des paramètres est liée uniquement aux erreurs expérimentales du système de mesure. Pour des pressions plus basses, comme la largeur collisionnelle diminue ainsi que le nombre de points décrivant la transition, l'erreur relative observée augmente. Ce comportement est parfaitement retrouvé sur la figure 2.11, illustrant l'évolution avec la pression des erreurs relatives de l'intensité et de la largeur collisionnelle données par l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Cette figure montre finalement, que la gamme de pression comprises entre 300 et 700 mbar offre les meilleures précisions relatives pour déterminer la largeur collisionnelle et l'intensité des transitions.

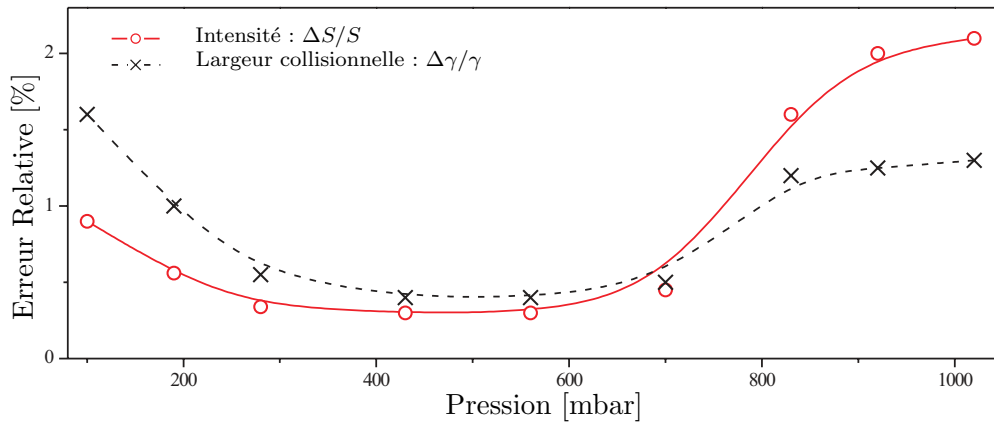


FIG. 2.11 – **Erreurs des paramètres avec la pression.** Ajustements de  $L_{W_2}$ , à 296K, sur toute la gamme de pression. Les erreurs relatives indiquées sont celles données par l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

Cependant, pour estimer l'erreur réelle obtenue sur chaque paramètre nous n'avons pas considéré les erreurs calculées par la procédure d'ajustement de Levenberg-Marquardt. En effet, bien que ces erreurs représentent une très bonne estimation, elles peuvent être parfois sous estimées par rapport aux erreurs réelles observées. Ainsi pour chaque condition et chaque transition étudiée, trois spectres sont mesurés et ajustés (cf. section 1.1), la déviation standard des paramètres obtenus avec ces trois ajustements permet d'estimer l'erreur de chaque paramètre.

### 2.3.2 Détermination des paramètres spectroscopiques

L'ajustement des spectres atmosphériques permet d'obtenir la valeur des paramètres des transitions pour chaque condition de mesure. Les relations 2.1 et 2.3 permettent ensuite d'exprimer respectivement les variations d'intensité avec  $T$  et celle de largeur collisionnelle avec  $P$ ,  $T$  et  $p_{H_2O}$ . La dépendance de ces deux paramètres avec les conditions de mesure permet alors de déterminer les paramètres plus généraux  $S_0$ ,  $\gamma_{air}^0$ ,  $\gamma_{self}^0$ ,  $n$  et  $E_J$  définis dans la section 2.1. L'élargissement collisionnel de la molécule seule  $\gamma_{self}^0$  n'a pu être déterminé en raison d'une part des faibles concentrations d'eau utilisées et d'autre part du manque de mesures à différentes pressions partielles. Un rapport constant entre les deux facteurs d'élargissement collisionnel, donné dans diverses études [92, 93, 94], est considéré  $\gamma_{self}^0/\gamma_{air}^0 = 5,0$  et permet de transformer la relation 2.3 :

$$\gamma_{col}(P, T, p_{H_2O}) = \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^n \cdot \frac{\gamma_{air}^0 \cdot P}{1 + 4,0 \cdot r_{H_2O}} \quad (2.6)$$

On peut remarquer que  $\gamma_{self}^0$  aurait pu être obtenu à partir de plusieurs mesures à pressions identiques, choisies pour minimiser l'effet de l'environnement ( $P \sim 500 \text{ mbar}$ ), et pour différentes pressions partielles ( $0,1 \rightarrow 10 \text{ mbar}$ ).

Les figures 2.12 (a) représentent l'évolution linéaire de l'élargissement collisionnel avec la pression pour  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$  à deux températures. Un facteur de proportionnalité apparaît entre les deux courbes, il est lié à la dépendance de l'élargissement à la température comme indiqué avec la relation 2.6. L'évolution de la largeur collisionnelle, en fonction des conditions, permet d'estimer à la fois  $\gamma_{air}^0$  et  $n$ . Les figures 2.12 (b) illustrent les intensités de  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$  pour quatre températures différentes. Pour chaque température, les variations d'intensité obtenues aux différentes pressions, permettent d'estimer les barres d'erreur. Le paramètre  $E_\eta$  est alors déterminé à partir de la relation 2.1.

Les paramètres obtenus pour les  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$  sont résumés dans le tableau 2.1. Les erreurs indiquées sont évaluées en prenant en compte d'une part l'erreur estimée sur l'ensemble des ajustements et d'autre part les erreurs sur les grandeurs expérimentales comme la température, la pression, la concentration d'eau et la fréquence. Il n'apparaît pas nécessaire de développer cet aspect en détail et pour plus d'information le lecteur pourra trouver dans [54], une analyse précise des erreurs.

Transition	$\gamma_{col}^{mes} [cm^{-1}/atm]$	$S_0 [10^{-24} \text{ moléc}^{-1} \cdot cm^{-1}]$	$E_\eta [cm^{-1}]$	n
$L_{W1}$	$0,104 \pm 0,003$	$7,3 \pm 0,2$	$306 \pm 50$	$1,9 \pm 0,6$
$L_{W2}$	$0,098 \pm 0,003$	$4,2 \pm 0,1$	$450 \pm 80$	$0,8 \pm 0,4$
$L_{M2}$	$0,079 \pm 0,002$	$55,7 \pm 1,5$	$570 \pm 90$	$0,5 \pm 0,2$

TAB. 2.1 – **Paramètres de  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$  obtenus avec la procédure d'ajustement.**

### 2.3. Paramètres des transitions

Ces résultats montrent que l'élargissement collisionnel et l'intensité sont déterminés avec une incertitude inférieure à 3%. La procédure d'ajustement utilisée semble pertinente puisque la précision obtenue sur les paramètres de  $L_{W_1}$  et  $L_{W_2}$ , très sensibles à l'environnement spectral, est équivalente à celle obtenue pour les paramètres de  $L_{M_2}$ . Ensuite, comme les relations 2.1 et 2.3 sont non linéaires, une petite erreur sur la largeur collisionnelle ou l'intensité a un effet conséquent, respectivement sur  $n$  et  $E_\eta$  [8], ce qui explique la plus grande imprécision de ces paramètres. Ces paramètres sont d'ailleurs données uniquement à titre indicatif.

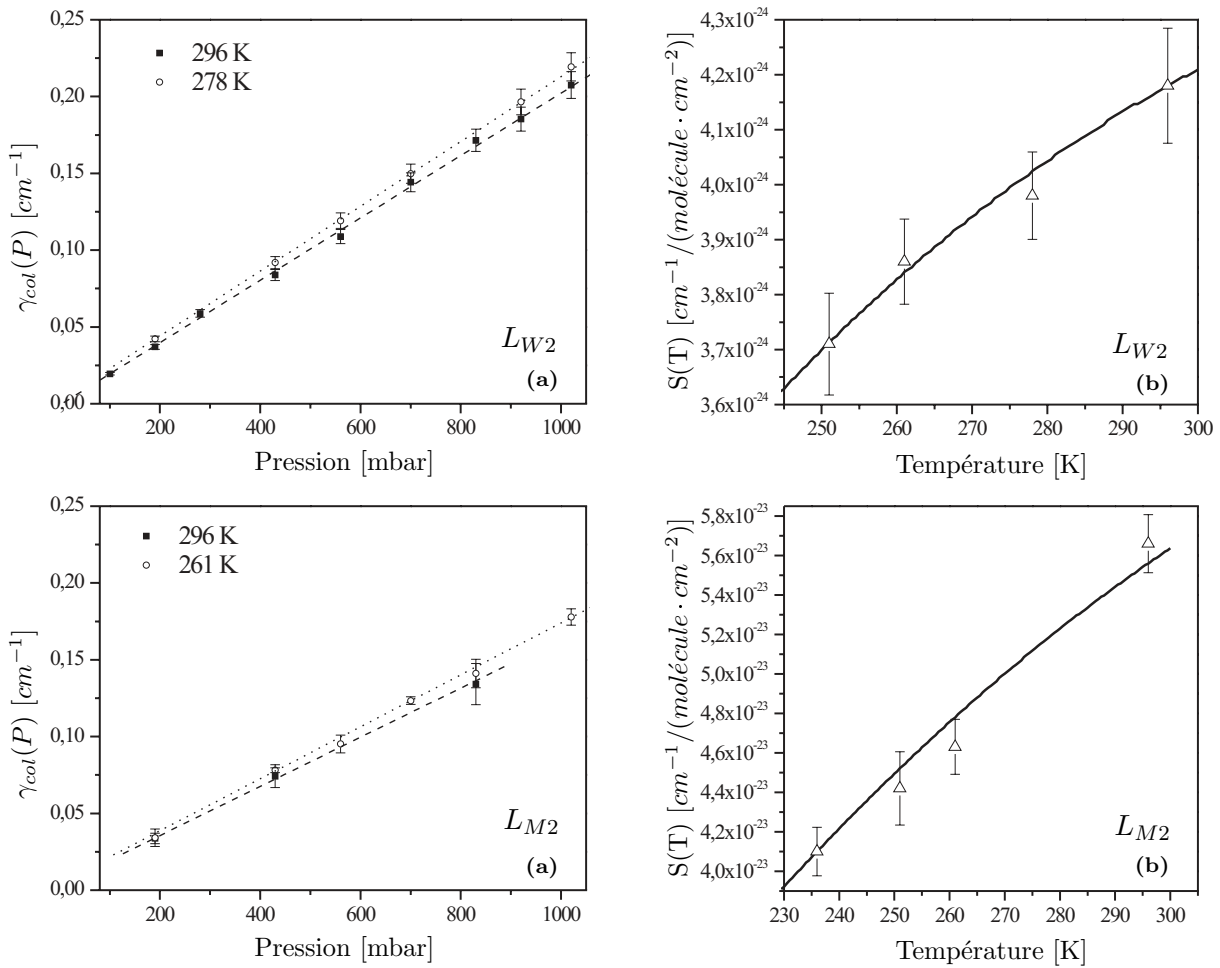


FIG. 2.12 – **Largeur collisionnelle et intensité pour  $L_{W_2}$  et  $L_{M_2}$ .** Les graphes (a) illustrent la variation avec la pression de la largeur collisionnelle pour  $L_{W_2}$  et  $L_{M_2}$  à deux températures différentes. Les graphes (b) indiquent l'évolution avec la température des intensités de  $L_{W_2}$  et  $L_{M_2}$ . Les courbes en trait plein correspondent à un ajustement théorique obtenu à partir de la relation 2.1.

## 2.4 Analyse et comparaison des résultats

Cette section a pour objectif de comparer, avec diverses études, les paramètres des transitions obtenus et d'améliorer la base de données Hitran pour permettre une simulation plus précise des sections efficaces aux longueurs d'onde du DIAL.

### 2.4.1 Paramètres des transitions

Nous présentons dans un premier temps les paramètres des transitions étudiées avec le système CRDS, c'est à dire les paramètres de  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$ . Ces résultats sont comparés à la base de données Hitran 2004 ainsi qu'à deux études récentes Schermaul et al. [8, 9] et Mérienne et al. [44]. La première étude [8, 9], également réalisée pour l'Agence Spatiale Européenne, fournie dans la région spectrale du proche infrarouge de nouvelles mesures FTS pour les transitions ayant des intensités supérieures à  $10^{-23} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ces données expérimentales sont couplées à des calculs *ab initio* sur les transitions plus faibles, ce qui a permis la construction d'une base de données (ESA-WVR<sup>1</sup>) couvrant la région spectrale  $8600 - 15000 \text{ cm}^{-1}$ . La seconde étude [44] fournit des mesures précises sur les transitions faibles, obtenues avec un spectromètre à transformé de Fourier couplé à une cellule multipassage de 600 m. Ce sont, à notre connaissance, les seules données expérimentales sur les paramètres des transitions  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$  et elles permettent ainsi une comparaison directe avec nos résultats.

Il faut tout d'abord souligner un aspect important : la largeur collisionnelle fournie par Hitran pour chaque transition est donnée dans l'air (collision  $H_2O - \text{air}$ ) alors que nos mesures ont été réalisées dans l'azote (collision  $H_2O - N_2$ ). L'élargissement collisionnel dépend de l'interaction entre les différentes molécules présentes dans le gaz étudié, il est ainsi différent pour l'azote ou pour l'air ( $79\% \times N_2 + 21\% \times O_2$ ). Un facteur correctif doit donc être appliqué, cependant peu d'études sur la vapeur d'eau ont été effectuées à la fois dans l'azote et dans l'air, et aucune dans la gamme spectrale étudiée. L'étude la plus proche [92], réalisée vers 720 nm montre un rapport moyen des largeurs égal à  $\gamma_{\text{air}}/\gamma_{N_2} = 0,907 \pm 0,011$ . Cette étude montre que l'azote a un effet plus important sur l'élargissement collisionnel que l'oxygène [92]. Notons que d'autres études réalisées dans le domaine du micro onde [95, 96] ont montrées un rapport  $\gamma_{\text{air}}/\gamma_{N_2}$  respectivement égal à 0,905 et 0,906. Nous utilisons donc par la suite, le rapport  $\gamma_{\text{air}}/\gamma_{N_2} = 0,907$  pour corriger les largeurs collisionnelles et fournir des résultats exprimés dans l'air.

Le tableau 2.2 illustre les largeurs collisionnelles obtenues comparées aux diverses études. Pour  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$ , un bon accord est observé avec Mérienne et Hitran, cependant

<sup>1</sup><http://badc.nerc.ac.uk/data/esa-wv>

## 2.4. Analyse et comparaison des résultats

la comparaison avec Schermaul montre un écart significatif de l'ordre de 10%. Cet écart est également observé sur le tableau 2.3 représentant les intensités. On peut penser que cette différence provient des difficultés liées aux calculs théoriques des paramètres des faibles transitions [41, 8]. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les deux études expérimentales donnent des valeurs très proches pour les paramètres de  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$ . Par ailleurs, comme nous verrons dans la section suivante 2.4.2, la base de donnée ESA-WVR (Schermaul) semble assez imprécise pour les transitions faibles. Ces résultats montrent de manière générale une très bonne correspondance avec les autres valeurs existantes dans la communauté.

Transition	$\gamma_{N_2}^{mes}$	$\gamma_{air}^{mes *}$	Hitran 2004	Schermaul et al.	Mérienne et al.
$L_{W1}$	$0,104 \pm 0,003$	0,095	0,099 (a)	0,113 (a)	0,101
$L_{W2}$	$0,098 \pm 0,003$	0,089	0,089 (a)	0,101 (a)	0,088
$L_{M2}$	$0,079 \pm 0,002$	0,072	0,070	0,074	—

TAB. 2.2 – **Largeur Collisionnelle** [ $cm^{-1}/atm$ ] **des raies**  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  **et**  $L_{M2}$ . Pour comparer nos mesures réalisées dans l'azote aux autres résultats obtenus dans l'air, on utilise le facteur introduit dans [92] et  $\gamma_{air}^{mes *} = 0,91 \times \gamma_{N_2}^{mes}$ . Les paramètres notés par (a) sont calculés.

Transition	$S_0^{mes}$	Hitran 2004	Schermaul et al.	Mérienne et al.
$L_{W1}$	$7,3 \pm 0,2$	7,09 (a)	7,82 (a)	7,09
$L_{W2}$	$4,2 \pm 0,2$	4,15 (a)	3,58 (a)	4,13
$L_{M2}$	$55,7 \pm 1,5$	54,0	57,8	—

TAB. 2.3 – **Intensité** [ $10^{-24} \text{ moléc}^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]. Les paramètres notés par (a) sont calculés.

Le coefficient de dépendance en température  $n$  et les énergies du niveau le plus bas  $E_\eta$  sont également indiqués à titre indicatif dans le tableau 2.4. La mauvaise précision observée traduit la difficulté d'extraire ces paramètres de nos données expérimentales. Ces résultats confirment cependant la forte dépendance en température des transitions  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$  déjà discutée précédemment dans la section 2.2.2.

On peut remarquer que l'absence de calibration absolue en fréquence n'a pas permis la détermination de paramètres comme la fréquence centrale et le décalage en pression des transitions. Ces paramètres sont pourtant pertinents en physique atmosphérique, car le décalage des transitions avec la pression (et donc l'altitude) induit également une variation de forme de leurs profils. Nous présentons dans la deuxième partie du manuscrit un système permettant une mesure haute précision de ce type de paramètre.

Transition	$n^{mes}$	Hitran 2004	$E_{\eta}^{mes}$	Hitran 2004
$L_{W1}$	$1,9 \pm 0,6$	0,80	$306 \pm 50$	212,2
$L_{W2}$	$0,8 \pm 0,4$	0,62	$454 \pm 80$	382,5
$L_{M2}$	$0,5 \pm 0,2$	0,78	$570 \pm 90$	488

TAB. 2.4 – *Dépendance en température  $n$  et Énergie  $E_{\eta}$  [ $cm^{-1}$ ].*

Cette étude a permis une caractérisation précise des transitions faibles  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$  ainsi que  $L_{M2}$ . Les mêmes types de résultats ont été obtenus avec la FTS pour les autres transitions étudiées ( $L_{S1}$ ,  $L_{M1}$ ,  $L_{S2}$  et  $L_{M2}$ ) pour WALES. L'ensemble des résultats est présenté dans le rapport final du projet SOLUTION [54].

Enfin, il est nécessaire de comparer les deux techniques utilisées, pour ceci  $L_{M2}$  a été mesurée à la fois en CRDS et en FTS. Cette comparaison est illustrée dans le tableau 2.5 et donne une bonne correspondance entre les valeurs des paramètres obtenus. Ces résultats confortent la stratégie adoptée pour le projet SOLUTION consistant à utiliser deux techniques différentes (FTS et CRDS) pour couvrir la gamme dynamique de mesure nécessaire.

Paramètres de $L_{M2}$	FTS	CRDS
$S_0^{mes}$ [ $10^{-24} \text{ moléc}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	$55,3 \pm 2,0$	$55,7 \pm 1,5$
$\gamma_{air}^{mes} * [\text{cm}^{-1}/\text{atm}]$	$0,076 \pm 0,003$	$0,072 \pm 0,002$

TAB. 2.5 – *Comparaison des largeur collisionnelles et des intensités obtenues pour  $L_{M2}$  d'après les mesures CRDS et FTS.*

## 2.4.2 Comparaison des spectres atmosphériques avec Hitran

La comparaison des spectres atmosphériques expérimentaux avec les spectres simulés à partir des bases de données comme Hitran ou ESA-WVR doit être réalisée avec précaution, plusieurs aspects sont à prendre en compte. Tout d'abord, la simulation des spectres est réalisée par un algorithme modélisant chaque transition par un profil de Voigt. Ces simulations sont calculées avec les transitions appartenant à la bande  $3\nu$  (cf. figure 2.1) et l'effet des bandes d'absorption plus lointaines, bien inférieur au ‰ pour les gammes d'absorption mesurées, est négligé. Ensuite, comme les spectres atmosphériques ont été mesurés dans l'air, les simulations sont obtenues en corrigeant la largeur collisionnelle  $\gamma_{air}^0$  fournie par les bases de données avec le facteur 0,907 (cf. section 2.4.1). Enfin, comme la pression partielle de l'eau intervient dans la valeur de l'élargissement collisionnel, les spectres simulés sont calculés aux mêmes conditions que les spectres expérimentaux.

## 2.4. Analyse et comparaison des résultats

---

Les figures 2.13 (a) et (b) illustrent deux exemples de spectres mesurés à basse pression, pour les régions  $L_{W2}$  et  $L_{off2}$ . Ils sont comparés aux spectres calculés à partir de Hitran 2004 et ESA-WVR. On observe tout d’abord que les spectres simulés avec ESA-WVR montrent de grandes imprécisions, surtout pour les transitions faibles, permettant d’identifier seulement les transitions principales 3 et 8 des deux gammes spectrales mesurées. Ensuite, la comparaison avec Hitran montre globalement une bien meilleure correspondance, même si un décalage entre la ligne de base des spectres mesurés et simulés apparaît. Cet écart en section efficace est lié à une mauvaise description de l’environnement et il peut avoir plusieurs origines.

Tout d’abord, il peut provenir d’une mauvaise estimation des paramètres (largeur collisionnelle et/ou intensité) des transitions intenses contribuant à l’environnement. Cet aspect est prépondérant dans le cas de  $L_{W2}$ , la figure 2.13 (a) montre en effet que l’écart non linéaire observé correspond au profil d’une transition intense située à gauche de  $L_{W2}$ . Le profil de Lorentz utilisé pour décrire l’élargissement collisionnel repose sur l’approximation où la durée du choc entre molécules est beaucoup plus courte que le temps moyen entre deux collisions. Cette approximation reste valide pour des écarts faibles par rapport à la fréquence de résonance  $|\nu - \nu_0| \leq 10 \text{ cm}^{-1}$  et peut être ainsi mal adaptée à la description des ailes lointaines des transitions. Notons que l’estimation des erreurs sur les sections efficaces mesurées permet d’assurer que ce décalage en absorption ne provient pas d’un problème expérimental.

Rappelons que la calibration absolue est réalisée en attribuant la position, donnée par Hitran, de la transition “principale” du spectre mesuré. Pour la région  $L_{off2}$ , l’ajustement absolu en fréquence est réalisé à partir de la transition indiquée par 8 sur la figure 2.13 (b). D’ailleurs, cette figure met en évidence la qualité de la calibration relative en fréquence des données expérimentales. Une très bonne correspondance est en effet observée entre la position des transitions visibles sur les spectres simulés et sur les spectres expérimentaux. Celle-ci témoigne de la qualité de Hitran dans cette région spectrale.

Des différences peuvent cependant être observées au niveau des intensités, par exemple avec les transitions 6 et 8 qui ont une valeur surestimée par Hitran. Notons de plus que les intensités des transitions 11 et 12 semblent avoir été inversées. Plus important encore, certaines transitions, indiquées par ↓ sur la figure 2.13, sont absentes de la base de données. Ces trois transitions ont également été mises en évidence par Mérienne et sont référencées dans le tableau 2.6.

L’important pour le DIAL est de pouvoir quantifier les sections efficaces maximales en fonction des conditions d’étude et ces valeurs sont calculées à partir des bases de données existantes. Cependant, si on compare les sections efficaces expérimentales à celles calculées avec Hitran on observe de fortes différences, de l’ordre de 5% pour les transitions faibles

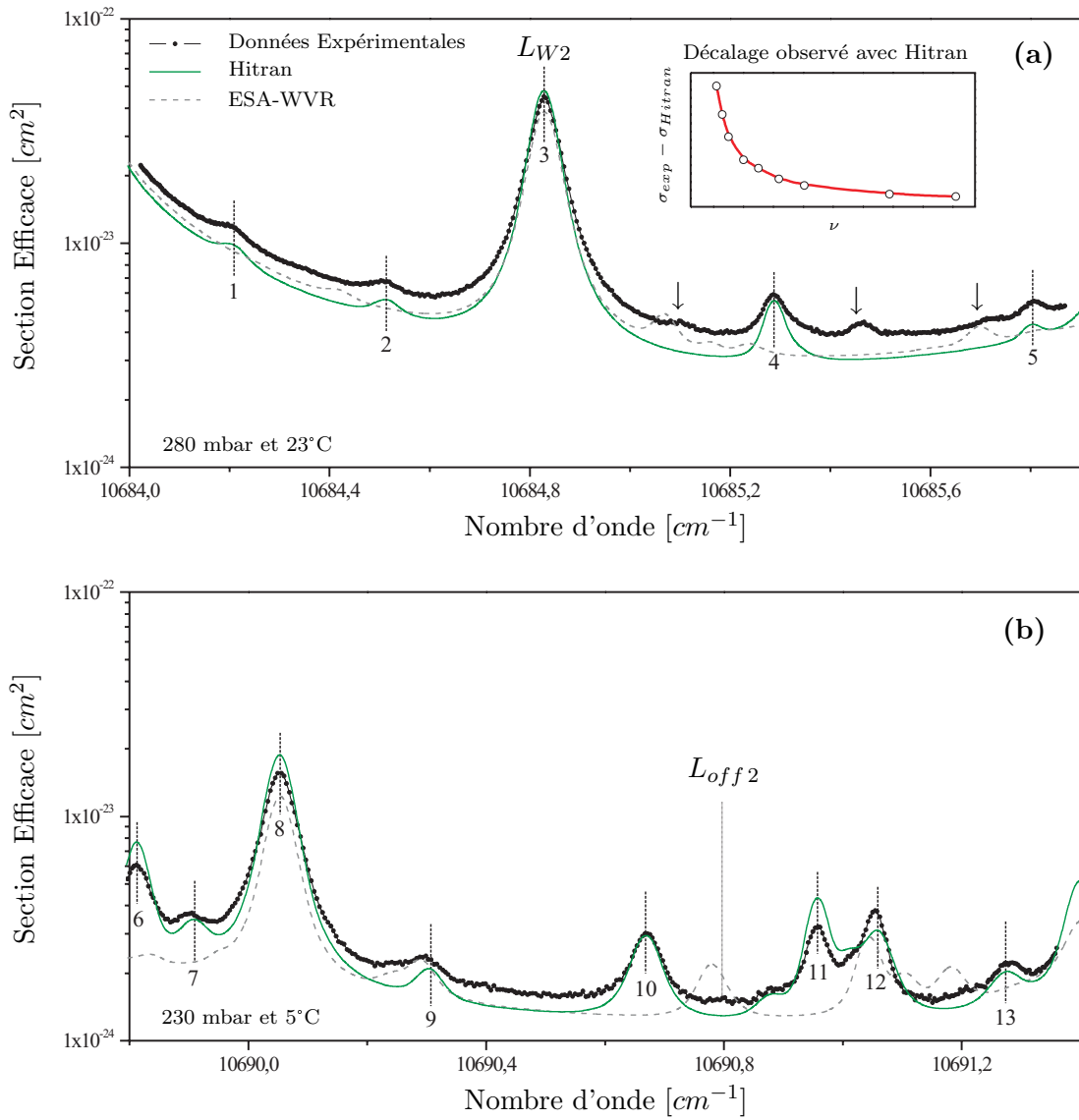


FIG. 2.13 – **Exemples de spectres atmosphériques comparés à Hitran.** (a) et (b) représentent des spectres mesurés dans les régions de  $L_{W2}$  et  $L_{off2}$ . Ces spectres mettent en évidence certaines transitions (indiquées par  $\downarrow$ ) non référencées dans Hitran.

Position [ $cm^{-1}$ ]	$S_{mesuré}$	$S_{Mérienne}$
10611,467	$7,2 \times 10^{-26}$	$3,6 \times 10^{-26}$
10685,093	$1,0 \times 10^{-26}$	$1,3 \times 10^{-26}$
10685,459	$4,8 \times 10^{-26}$	$3,3 \times 10^{-26}$
10685,715	$2,1 \times 10^{-26}$	$1,2 \times 10^{-26}$

TAB. 2.6 – **Transitions absentes de la base de données Hitran comparées à Mérienne et al.** Les intensités sont exprimées en [ $cm^{-1} \cdot cm^2$ ]. Ajustements réalisés à basse pression (200  $\rightarrow$  500 mbar) sur les gammes spectrales d'étude des raies  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$ . L'erreur moyenne sur les intensités donnée par l'algorithme de Levenberg-Marquardt est de l'ordre de  $2 \times 10^{-26} cm^{-1} \cdot cm^2$ .



## 2.4. Analyse et comparaison des résultats

---

$L_{W1}$  et  $L_{W2}$ , de presque 8% pour  $L_{M2}$  et d'environ 25% pour  $L_{off1}$  et  $L_{off2}$ . De tels écarts conduisent à corriger la base de données Hitran avec les paramètres des transitions mesurées.

### 2.4.3 Correction de la base de donnée

Pour améliorer le calcul des sections efficaces aux longueurs d'onde du DIAL, la base de données Hitran est modifiée en corrigeant les paramètres de certaines transitions influentes. Les paramètres de  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$  déterminés avec les mesures CRDS (cf. section 2.4.1) sont ainsi remplacés. De plus, les spectres obtenus avec la FTS sont utilisés pour déterminer les paramètres des transitions intenses (en plus de  $L_{S1}$ ,  $L_{M1}$  et  $L_{S2}$ ) ayant une contribution sur les régions spectrales sondées. Enfin, les transitions faibles absentes de la base de données ou ayant des paramètres incorrects, sont mises à jour.

La figure 2.14 illustre les mêmes spectres atmosphériques que la figure précédente mais comparés cette fois aux spectres simulés à partir de la base de données corrigée. On peut remarquer un meilleur accord dans les deux régions. La ligne de base du spectre reste cependant encore sous estimée, malgré la correction des paramètres des transitions intenses obtenus après ajustement des spectres FTS.

Les sections efficaces maximales ont également été calculées avec cette base de données corrigée et comparées aux valeurs expérimentales. Les écarts obtenus sont bien meilleurs, inférieurs à 3% pour  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$  et de l'ordre de 20% pour  $L_{off1}$  et  $L_{off2}$ . Bien que l'amélioration soit notable, ces différences restent significatives. Elles s'expliquent tout d'abord par l'imprécision des paramètres des transitions influentes. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné, le profil de Voigt ne permet pas une description précise à la fois du centre des transitions et des ailes lointaines des raies. Enfin, il ne faut pas omettre l'effet des erreurs expérimentales, d'environ 2% pour la grande majorité des spectres mesurés (cf. section 1.4.2). L'écart de 20% obtenu pour les régions des "off line" reste important. Cependant, comme illustré sur la figure 2.15, la différence observée a un comportement linéaire avec la pression. Il est ainsi possible d'améliorer la précision des spectres simulés pour les régions de faibles sections efficaces en ajoutant un facteur supplémentaire dans l'algorithme de simulation.

L'analyse des résultats présentée a permis d'améliorer les simulations des sections efficaces pour les gammes spectrales étudiées. Cependant, avant de clôturer cette partie une question peut être posée, à savoir comment déterminer encore plus précisément les sections efficaces pour l'application au DIAL ?

La première possibilité consiste à améliorer encore les bases de données existantes. Ceci implique la mesure des paramètres de toutes les transitions ayant une influence

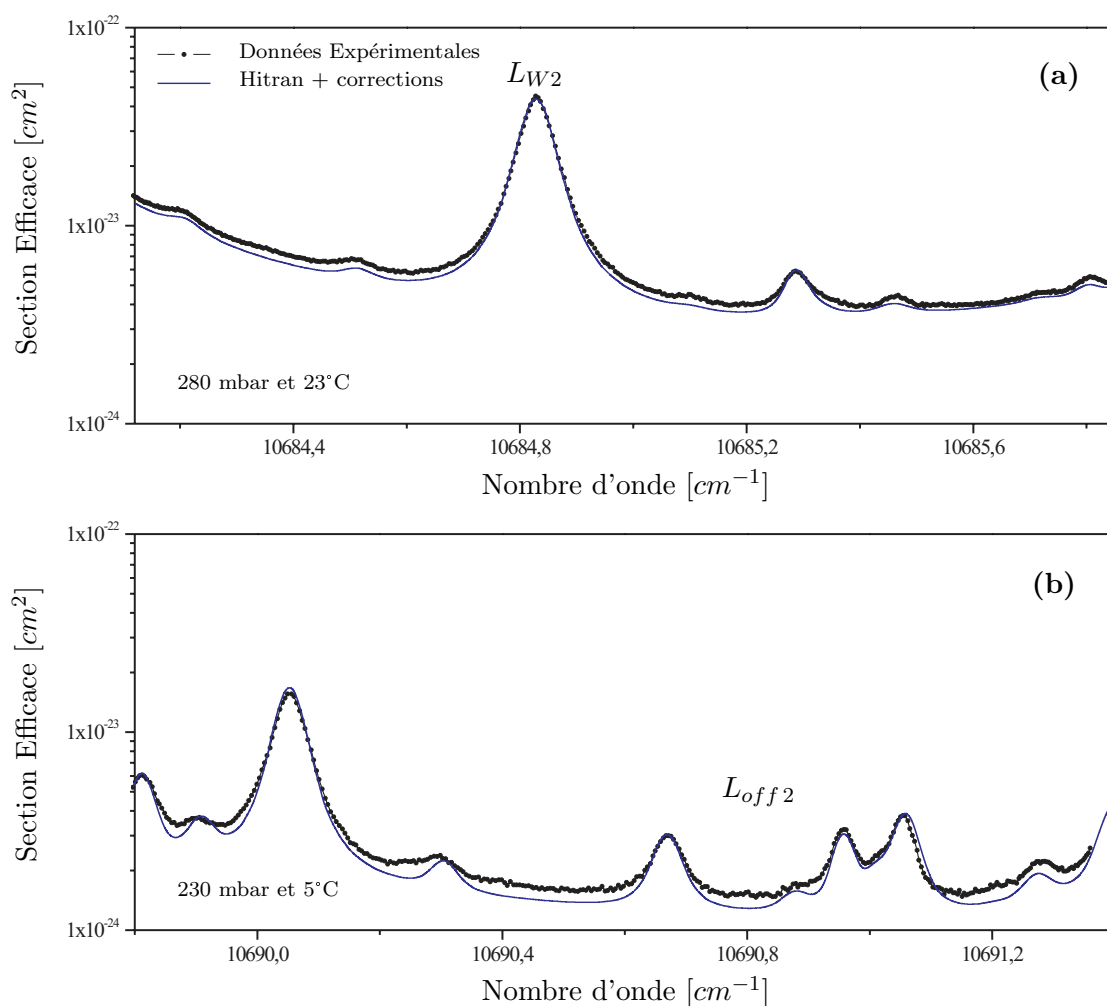


FIG. 2.14 – **Spectres atmosphériques comparés à la “nouvelle” base de donnée.** (a) et (b) représentent des spectres mesurés dans les régions de  $L_{W2}$  et  $L_{off2}$ . Les spectres simulés ont été obtenus en considérant la base de donnée Hitran où nous avons incorporé les paramètres des transitions étudiées.

sur les régions spectrales considérées. La précision sur les paramètres doit bien sur être la meilleure possible. Une étude préalable doit être effectuée pour estimer l'influence, avec les conditions d'étude ( $P$ ,  $T$  et  $p_{H_2O}$ ) de chaque transition sur les régions spectrales sondées. Ainsi, les conditions de mesures doivent être adaptées à la mesure de chaque paramètre, nécessitant alors un nombre très important de mesures. Une comparaison minutieuse doit être de plus réalisée entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés surtout pour les régions des “off line” difficiles à décrire. Cette approche reste limitée par le profil spectral utilisé pour décrire les transitions. En considérant les erreurs introduites avec l'utilisation du profil de Voigt combinées aux erreurs expérimentales, cette méthodologie permet d'atteindre une précision de quelques %.

Une autre approche consiste à construire à partir des spectres atmosphériques expérimentaux, une base de données donnant directement les sections efficaces maximales aux longueurs d'onde du DIAL. Les sections efficaces doivent être mesurées pour différentes  $P$ ,  $T$  et  $p_{H_2O}$  significatives puis être extrapolées à l'aide de fonctions polynomiales. Cette

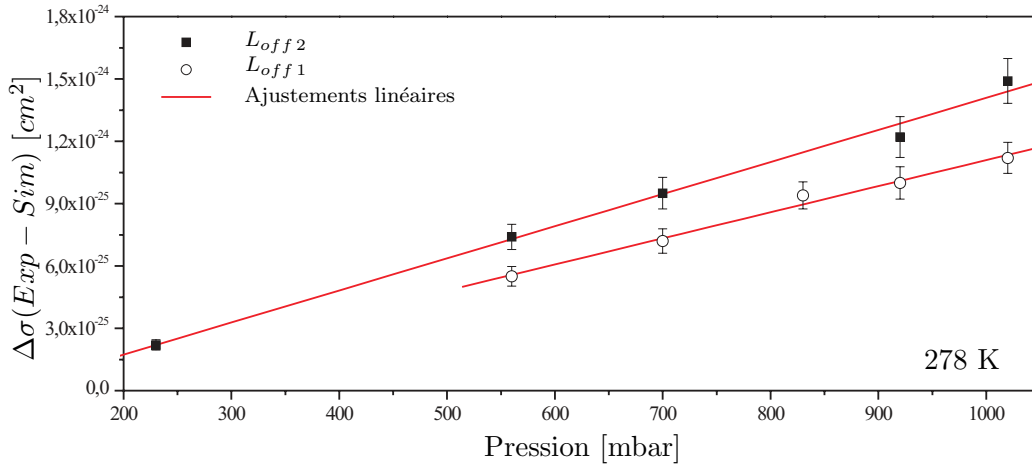


FIG. 2.15 – *Évolution de l'écart entre les sections efficaces mesurées et simulées pour les deux régions des "Off Line". On remarque une dépendance linéaire qui pourrait être facilement prise en compte pour améliorer la précision des simulations.*

approche possède deux avantages majeurs. Tout d'abord, la précision obtenue est limitée uniquement par les erreurs expérimentales et peut ainsi atteindre le %. Ensuite, le temps de calcul est bien plus rapide que pour les bases de données comme Hitran où le profil de chaque transition est calculé indépendamment. Cette approche s'avère ainsi très pertinente dans le cas du DIAL haute précision. Cependant une des difficultés est qu'il faut décrire suffisamment de conditions et le nombre de mesures nécessaires peut devenir vite très important. Par exemple, pour décrire correctement l'évolution de ses sections efficaces maximales d'une transition faibles ( $L_{W1}$  ou  $L_{W2}$ ) troposphérique, 5 pressions (560 → 1020 mbar), 4 températures (251 → 296 K) et 4 pressions partielles (0,1 → 25 mbar) sont nécessaires, ce qui représente au total 80 mesures différentes. Un autre problème plus important encore est qu'il faut disposer d'un système possédant, en plus d'une haute résolution et d'une haute sensibilité, une gamme dynamique de mesure d'absorption, estimée à plus de quatre ordres de grandeur, pour couvrir l'ensemble des conditions à une longueur d'onde.

## 2.5 Conclusion

Le système de mesure mis en place a permis la mesure des sections efficaces d'absorption de la vapeur d'eau sur quatre ordre de grandeur ( $10^{-24} \rightarrow 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) et ceci sur une vaste gamme de températures ( $-39^\circ\text{C} \rightarrow 23^\circ\text{C}$ ) et de pressions ( $100 \rightarrow 1020 \text{ mbar}$ ). L'analyse des spectres atmosphériques de la vapeur d'eau a permis de distinguer plusieurs résultats importants résumés ci-dessous.

Tout d'abord, cette analyse met en évidence la gamme spectrale la plus pertinente pour des mesures DIAL à quatre longueurs d'onde destinées à sonder la concentration d'eau entre 0 et 12 km d'altitude. En effet, les spectres atmosphériques ont permis de quantifier l'évolution des sections efficaces des transitions étudiées avec les conditions de température et de pression. Ces résultats montrent que les transitions  $L_{S1}$ ,  $L_{M1}$  et  $L_{W1}$  situées vers  $10600 \text{ cm}^{-1}$  sont mieux adaptées au DIAL, car elles ont globalement une dépendance plus faible en température que les transitions  $L_{W2}$ ,  $L_{S2}$  et  $L_{M2}$ .

Ensuite, l'ajustement des données expérimentales a permis de caractériser précisément les paramètres des transitions  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$ . Rappelons que la précision obtenue sur l'intensité et la largeur collisionnelle de ces transitions est inférieure à 3% et reste en parfait accord avec les valeurs données par la communauté scientifique.

Les spectres atmosphériques obtenus ont également permis de mettre en évidence quatre transitions très faibles absentes de la base de données Hitran et ayant des intensités de l'ordre de  $5 \times 10^{-26} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

De manière générale, la procédure d'ajustement utilisée s'est montrée très bien adaptée à la complexité du spectre proche infrarouge de la vapeur d'eau en permettant d'extraire des transitions ayant des intensités comprises entre environ  $10^{-26}$  et  $10^{-22} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Enfin, la base de données Hitran a été corrigée avec les paramètres obtenus pour les transitions  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$ . Les nouvelles transitions observées ont également été incorporées. L'analyse des spectres FTS a de plus permis la mise à jour des paramètres des transitions intenses contribuant à l'environnement spectral.

Cette base de donnée corrigée a permis d'améliorer la précision des sections efficaces simulées sur toute l'étendue des conditions thermodynamiques sondées. En effet, les différences observées entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés ont été réduites de manières significatives et restent inférieures à 3% pour  $L_{W1}$ ,  $L_{W2}$  et  $L_{M2}$ .

Cette étude fournie à notre connaissance la plus grande quantité de mesures, sur ces gammes de pressions et températures, et pour des transitions aussi faibles que  $L_{W1}$  et  $L_{W2}$ .



# Conclusion

Le spectre de la vapeur d'eau dans la région du proche infrarouge a été étudié dans le cadre de l'évaluation de la mission WALES proposée par l'Agence Spatiale Européenne. Deux régions du spectre contenant chacune quatre longueurs d'onde DIAL potentielles, ont été caractérisées pour des températures et pressions reflétant les conditions atmosphériques entre 0 et 12 km d'altitude. Deux techniques de spectroscopie d'absorption complémentaires ont été utilisées. Tout d'abord la FTS pour les absorptions fortes en permettant de plus une large couverture spectrale, puis la CW-CRDS pour les absorptions plus faibles et les mesures à basse température. Le travail réalisé pour ce projet vient d'être exposé et on peut brièvement résumer les principaux aspects.

Le dispositif expérimental, mis en place pour la mesure des spectres atmosphériques de l'eau, a été décrit et caractérisé dans le Chapitre I. Le système CW-CRDS a été implémenté dans une cellule de mesure permettant un contrôle précis des conditions thermodynamiques sur une vaste gamme de températures ( $-39^{\circ}\text{C} \rightarrow 23^{\circ}\text{C}$ ) et de pressions ( $100 \rightarrow 1020$  mbar). Des températures plus basses n'ont pas pu être obtenues en raison de la graisse présente dans les platines piézoélectriques qui gelait rendant impossible l'alignement de la cavité.

La mesure des spectres atmosphériques de la vapeur d'eau, correspondant aux sections efficaces totales, a constitué un défi important du projet. Un mode de fonctionnement continu où un flux d'azote est enrichi avec la quantité d'eau souhaitée, a été utilisé. La concentration en eau a pu être générée et mesurée avec une très bonne précision sur trois ordres de grandeurs. Une procédure de mesure permettant la détermination de la ligne de base du système a été mise en place.

L'analyse des spectres atmosphériques a été présentée dans le Chapitre II. L'ensemble des résultats obtenus montre la pertinence de l'approche expérimentale employée. Ces résultats ont permis de déterminer la gamme spectrale la plus adéquate pour la mission WALES. La grande complexité du spectre de l'eau dans la région du proche infrarouge a nécessité l'utilisation d'une procédure d'ajustement permettant d'extraire les paramètres d'une transition située dans un environnement spectral important. Les paramètres des transitions étudiées montrent de plus un très bon accord avec les valeurs obtenues dans diverses études. Enfin, les spectres atmosphériques ont été comparés aux spectres simulés

---

d'après Hitran et la correction des paramètres de certaines transitions influentes a permis d'améliorer la précision des sections efficaces calculées.

Il faut rappeler que ce projet a fait l'objet d'une collaboration avec l'Institut de Physique de l'Environnement situé à Brême. Le dispositif CW-CRDS a tout d'abord été testé et caractérisé à Lyon avant d'être implémenté dans la cellule de mesure à Brême où ont eu lieu les diverses campagnes de mesures. Il faut noter que les contraintes temporelles et budgétaires n'ont pas permis la possibilité de mesures supplémentaires. Notamment on peut souligner que la détermination des intensités très faibles ( $< 10^{-24} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) aurait pu être facilitée par une mesure d'absorption de vapeur d'eau pure en régime Doppler, permettant de bien identifier chaque transition.

Le 19 Avril 2004, un comité scientifique formé par l'Agence Spatiale s'est réuni pour choisir, parmi six projets dont WALES, la prochaine mission "Earth Explorer" qui sera lancée. WALES n'a malheureusement pas été sélectionnée, principalement à cause de la chaîne laser très complexe à mettre en oeuvre, elle sera cependant réexaminée dans quelques années et elle aura la possibilité d'être réactivée.

Le "final meeting", clôture officielle du projet SOLUTION, s'est déroulé le 14 octobre 2004 au Centre de Recherche et Technologie de l'Agence Spatiale Européenne (ESTEC, Pays Bas). A cette occasion, les membres rapporteurs de l'Agence Spatiale ont montré leurs satisfactions aux vues du travail accompli et des résultats obtenus.

Ce travail met de plus en évidence l'intérêt pour les études atmosphériques, des systèmes de mesure d'absorption haute sensibilité et haute résolution. Le développement méthodologique de technique haute précision s'avère ainsi très pertinent pour la caractérisation spectrale de molécules atmosphériques. Nous présentons, dans la deuxième partie du manuscrit, un dispositif permettant d'une part d'améliorer de manière importante la gamme dynamique de mesure et d'autre part de permettre la calibration absolue en fréquence des spectres.







## Deuxième partie

### Cavité Brewster et OF-CEAS



# Introduction

Jusqu'à présent, les pertes d'une cavité de haute finesse ont pu être déterminées en mesurant la durée de vie ( $\tau_{rd}$ ) des modes de résonance. Nous avons montré que cette approche Cavity Ring Down Spectroscopy, permettait la caractérisation précise et absolue de l'absorption d'espèces présentes au sein de la cavité.

Au cours des différentes discussions abordées, nous avons mis en évidence que les pertes pouvaient être également déduites de la mesure du maximum de lumière transmis par les modes de la cavité. C'est A. Kastler [97] en 1962 qui a le premier souligné la possibilité d'utiliser les résonances d'une cavité optique en spectroscopie pour mesurer des absorptions très faibles. Cette stratégie, nommée CEAS pour "Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy" repose donc sur la mesure de l'amplitude transmise par la cavité. Nous avons vu qu'en toute généralité, celle-ci pouvait s'exprimer comme :

$$P_{max} = |\epsilon_{00}|^2 \times H_{max}(\alpha) \times E_{ff}(\eta, \kappa) \times P_{in} \quad (2.7)$$

où on rappelle que  $|\epsilon_{00}|^2$  correspond au coefficient de couplage spatial,  $P_{in}$  est la puissance incidente,  $H_{max}$  la fonction de transfert de la cavité affectée par l'absorption  $\alpha$  et  $E_{ff}$  l'efficacité d'injection liée à la vitesse de balayage  $\eta$  et à la largeur de raie du laser  $\kappa$ . Ce signal dépend ainsi (par l'intermédiaire de  $H_{max}$ ) de l'absorption moléculaire présente au sein de la cavité mais les fluctuations de  $E_{ff}$  masquent, dans le cas général, l'information sur l'absorption. L'une des difficultés avec cette approche est donc de s'affranchir de ces fluctuations pour pouvoir déterminer l'absorption de manière quantitative.

Différents schémas CEAS ont été proposés dans ce sens. On peut considérer ceux consistant à intégrer le signal transmis par la cavité. Cette intégration réduit en effet significativement le bruit lié aux fluctuations de l'intensité transmise. De plus, l'intégration du signal permet des vitesses de balayage élevées, et par effet de moyennage, de déterminer le spectre d'absorption. Il est nécessaire toutefois de s'affranchir de la nature discrète du signal transmis obtenu en excitant uniquement le mode fondamental  $TEM_{00}$ . Une possibilité est d'exciter l'ensemble des familles de modes transverses afin de créer un pseudo continuum. Cette approche nommée ICOS [25] (Integrated Cavity Output Spectroscopy) se distingue par sa simplicité mais a cependant des performances limitées en sensibilité,

typiquement de  $2 \times 10^{-8} / \text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$  [98]. Cette limitation provient entre autre des modes transverses  $TEM_{mn}$  excités qui ont des pertes non égales à cause de leurs répartitions différentes sur les miroirs.

Une approche plus fine est de choisir une géométrie de cavité particulière (longueur et rayon de courbure des miroirs) permettant d’obtenir une structure de modes hautement dégénérés, on parle d’injection “Off-Axis” [3]. Dans ce cas, les modes sont dégénérés en groupe pour qu’ils correspondent rigoureusement à  $N$  ( $\gg 1$ ) divisions de l’intervalle spectral libre de la cavité. Dans ce cas, la structure transverse, et donc la répartition sur les miroirs, reste inchangée et la sensibilité peut être grandement améliorée pour atteindre quelques  $10^{-10} / \text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$  [26]. Cette approche souffre cependant d’un faible niveau de signal transmis et une autre difficulté provient du fait que la condition sur la longueur de la cavité est d’autant plus délicate à obtenir que la finesse est grande.

D’autres schémas CEAS consistent à rendre la fréquence du laser monochromatique vis à vis de la largeur des modes de la cavité ( $\overline{E_{ff}} = 1$ ). Certains reposent sur un principe électronique d’asservissement permettant de faire coïncider de manière durable la fréquence du laser avec celle d’un mode de la cavité. Ce verrouillage étant réalisé, la cavité est ensuite lentement balayée pour obtenir un spectre. La méthode la plus utilisée est la technique Pound-Drever-Hall [27]. Elle consiste à moduler la fréquence du laser incident pour créer deux bandes latérales et permettre l’obtention d’un signal d’erreur “robuste” garantissant la stabilité de l’asservissement. Cette approche a déjà permis d’atteindre des détections limites très faibles de l’ordre de  $10^{-11} / \text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$  [28] et peut être encore améliorée en utilisant une technique de spectroscopie par modulation de fréquence (FMS<sup>2</sup>). C’est le schéma NICE-OHMS (Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy), proposé par J. Hall, qui a permis d’atteindre un record absolu de sensibilité avec  $10^{-14} / \text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$  [28]. Dans ce schéma, deux bandes latérales sont créées avec une fréquence de modulation rigoureusement égale à un intervalle spectral de la cavité. Trois modes successifs de la cavité sont alors excités simultanément. L’absorption peut être extraite en démodulant le signal transmis, réduisant ainsi le bruit résiduel de conversion fréquence – amplitude du mode de résonance. Cependant, ces excellents résultats ont été obtenus sur des gammes spectrales très étroites ( $< 1$  GHz) et certaines difficultés apparaissent lorsqu’on augmente la gamme de balayage. On peut distinguer notamment la baisse de sensibilité à environ  $10^{-9} / \text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$  induite par des effets d’interférence (“etaloning”) [99]. De manière générale cette approche reste ainsi mal adaptée aux études atmosphériques nécessitant un balayage sur plusieurs dizaines de GHz. De plus, la grande sensibilité de l’asservissement électronique à l’environnement (température, vibrations mécanique et acoustique) montre que cette technique n’est pas assez

---

<sup>2</sup>Frequency Modulation Spectroscopy

---

robuste pour la détection de trace et les mesures de terrains.

Une autre possibilité pour asservir la fréquence du laser à celle des modes de la cavité est d'utiliser un asservissement optique. Cette méthodologie a été développée pour les cavités haute finesse par J. Morville et D. Romanini [29]. Son principe consiste à réinjecter dans le laser une partie du champ constructif de la cavité. L'effet de cette rétroaction optique spécifique induit un affinement spectral considérable de l'émission laser devenant bien inférieure à la largeur des modes de la cavité. La fonction de transfert peut être alors mesurée directement.

Ce schéma, initialement développé au Laboratoire de Spectrométrie Physique (Grenoble) a été utilisé avec des diodes laser télécom à réseaux distribués (DFB<sup>3</sup>). Il a été baptisé OF-CEAS pour "Optical Feedback – Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy" et a déjà montré d'excellentes caractéristiques pour la mesure d'absorption, à la fois sur la sensibilité, la gamme dynamique et le temps de réponse [30].

Ce travail s'intègre dans la continuité de ces développements et un des objectifs a été d'évaluer la faisabilité de ce schéma d'injection avec des diodes laser à cavité étendue (ECDL) reposant sur une dynamique quelque peu différente. L'extension aux ECDL de cette technique pourrait en effet permettre d'étendre les gammes spectrales sondées entre 400 nm et 2  $\mu\text{m}$  comparée au DFB émettant principalement aux longueurs d'ondes télécom (1  $\rightarrow$  2  $\mu\text{m}$ ). Ceci ouvrirait ainsi de nouvelles perspectives en permettant d'accéder aux transitions électroniques intenses de certaines molécules ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{HCHO}$  ...) situées dans le bleu.

Dans le premier chapitre, les effets induits par la rétroaction optique sur l'émission laser sont décrits de manière phénoménologique. Nous verrons que ces effets peuvent être obtenus avec une configuration de cavité particulière où la lumière est injectée par réflexion sur une lame de verre proche de l'angle de Brewster. Cette cavité, nommée par la suite "cavité Brewster" a pu être caractérisée de manière aboutie grâce à l'emploi de la rétroaction optique et à l'affinement spectral qui en découle.

Dans un deuxième temps les différents aspects liés aux développements expérimentaux sont détaillés. Nous décrirons la méthodologie employée pour déterminer les pertes de la cavité à partir du maximum d'amplitude transmis par les modes de résonance. Une approche originale permettant la mesure du temps de ring down est également présentée, elle repose sur le contrôle du courant d'injection de la diode laser. Ces aspects permettront de décrire et de caractériser deux méthodologies différentes (OF-CRDS et OF-CEAS) reposant sur un régime d'acquisition mode par mode.

Pour finir, certaines transitions de la bande B de l'oxygène sont étudiées de manière

---

<sup>3</sup>Distributed FeedBack Diode Laser

---

précise. Ces résultats permettent d'évaluer les performances accessibles avec la technique OF-CEAS pour la spectroscopie haute sensibilité et haute précision. Nous verrons que l'exploitation du peigne de mode de la cavité permet l'obtention de précisions excellentes notamment sur la mesure de "pressure shift".

# Chapitre 3

## Cavité Brewster et rétroaction optique

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons de manière phénoménologique l'influence sur l'émission laser d'une rétroaction optique issue d'un résonateur Fabry Perot externe. Nous verrons que cette rétroaction optique spécifique permet d'une part d'augmenter considérablement la longueur de cohérence de l'émission laser et d'autre part d'asservir temporairement sa fréquence à celle des modes de la cavité. Cette rétroaction facilite ainsi l'injection des cavités de haute finesse [30, 70, 100, 29] et nous discuterons l'influence des différents paramètres expérimentaux dans le but d'optimiser le passage en résonance et la mesure du maximum de transmission des modes de la cavité.

Ensuite, une "nouvelle" configuration de cavité permettant l'asservissement optique est introduite. Avec cette configuration, la lumière est couplée dans une cavité de haute finesse par l'intermédiaire d'une lame placée sur l'axe optique de la cavité et avec un angle proche de l'angle de Brewster. L'évolution avec l'angle d'incidence des différents signaux observés, a été caractérisée par la mesure du maximum de la fonction de transfert, celle-ci étant rendue possible grâce à la rétroaction optique. Nous verrons enfin que des finesse supérieures à 15 000 peuvent être obtenues malgré l'ajout de matière condensée dans le résonateur.



### 3.2 Injection des cavités par rétroaction optique

De nombreuses études [101, 102, 103, 104, 105, 106] ont montré que la longueur de cohérence d'une diode laser pouvait être considérablement améliorée en lui injectant le champ constructif issu d'un résonateur Fabry Perot. Ces résultats, mis en évidence avec des cavités de finesse de quelques centaines, ont été étendus aux cavités de plus hautes finesses par les travaux de J. Morville et D. Romanini [29, 30, 70, 100]. Ces résultats montrent en effet, avec une cavité à trois miroirs de finesse supérieure à 20 000 (configuration en V) couplée à une DFB, que l'augmentation de cohérence observée sur l'émission laser rend possible la mesure du maximum de transmission des modes de résonance et donc la CEAS avec des cavités de haute finesse. Cette technique baptisée OF-CEAS <sup>1</sup> a été brevetée en 2003 [107], son instrumentation est décrite dans le chapitre IV du manuscrit.

#### 3.2.1 Affinement spectral de l'émission laser

Les effets désirés de la rétroaction optique sont obtenus en couplant une diode laser à un résonateur Fabry Perot, avec une configuration permettant de réinjecter dans le laser une partie du champ constructif de la cavité. Ceci peut être représenté par une boucle d'asservissement illustrée sur la figure 3.1. Ce schéma de principe permet une description phénoménologique simple des effets induits par la rétroaction optique.

En sortie du laser la lumière possède une amplitude stable ( $\sim 10^{-4}$ ) mais une dispersion spectrale importante liée à son faible temps de cohérence [67]. Le faisceau est couplé dans la cavité qui convertit, avec son temps de réponse, les fluctuations de fréquence en fluctuations d'amplitude (cf. section 1.2.3.1). L'intensité transmise par la cavité possède alors une amplitude fluctuante mais une fréquence définie par celle du mode excité ( $\sim$  kHz). Une fois le champ réinjecté dans le laser, les fluctuations d'amplitude sont rapidement amorties par le mécanisme de saturation du gain [64, 63]. Finalement, le champ résultant a une amplitude très stable et un temps de cohérence pouvant être supérieur de plusieurs ordres de grandeurs au temps de réponse de la cavité [104]. La source laser peut être alors considérée monochromatique par rapport à la largeur des modes de la cavité. Le résonateur externe permet ainsi de réduire significativement le bruit en fréquence du laser en agissant comme un intégrateur des fluctuations de phase.

---

<sup>1</sup>Optical Feedback – Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

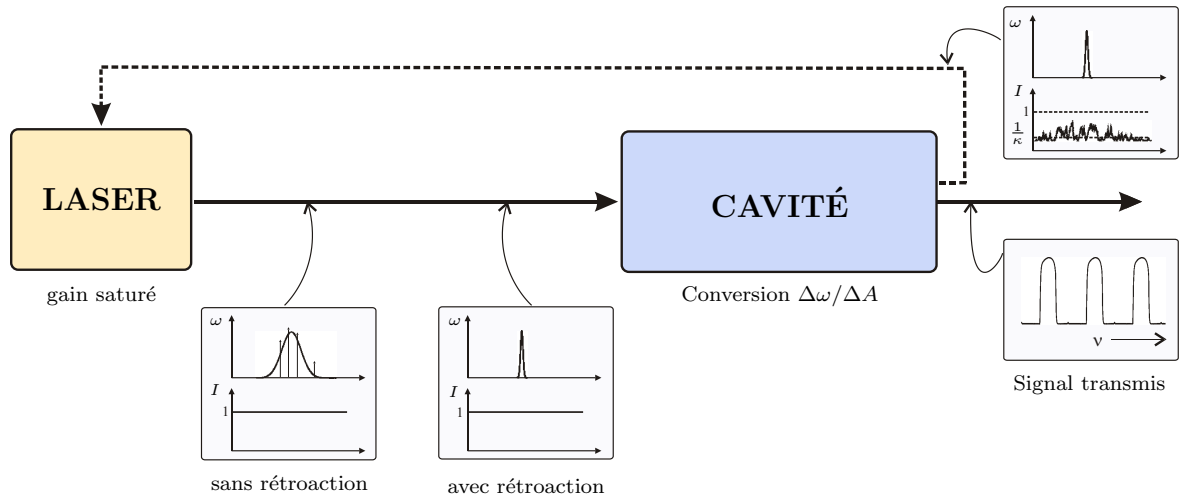


FIG. 3.1 – **Principe d’injection avec rétroaction optique.** Le faisceau laser est couplé dans la cavité (trait plein). Une partie du champ constructif de la cavité est réinjectée dans le laser (trait pointillé) et donne lieu à l’affinement spectral de l’émission (équivalent à l’augmentation de la longueur de cohérence) devenant inférieure à la largeur des modes de la cavité. Ceci permet un passage en résonance monochromatique caractérisé par des profils de modes transmis lisses.

### 3.2.2 Verrouillage de la fréquence

En plus de l’affinement spectral, la rétroaction optique issue d’un résonateur Fabry Perot induit un effet de verrouillage et permet d’asservir temporairement la fréquence du laser sur celle des modes de la cavité. Ceci peut être mis en évidence grâce à une analogie avec les lasers à signal injecté.

En effet, une méthode courante pour stabiliser spectralement un laser est de lui injecter la radiation issue d’un autre laser de fréquence mieux définie. Ce type de schéma est représenté sur la figure 3.2. Le champ émis par un laser “maître” M est injecté dans un second laser “esclave” E et permet le transfert de la pureté spectrale de M vers E.

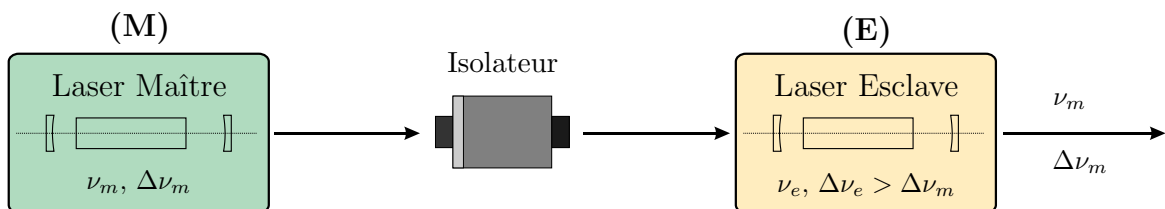


FIG. 3.2 – **Principe des lasers à signal injecté.** La radiation issue du laser maître, définie par sa fréquence  $\nu_m$  et sa largeur spectrale  $\Delta\nu_m$ , est injectée dans un laser esclave de largeur  $\Delta\nu_e$  plus importante. Ce schéma d’injection permet de transférer les propriétés spectrales du laser maître vers le laser esclave tout en conservant sa puissance.

Le comportement d’un laser à signal injecté est bien connu et peut s’expliquer simple-

### 3.2. Injection des cavités par rétroaction optique

ment [64]. Si on considère le laser E seul (c'est à dire isolé de M), celui-ci est équivalent à un oscillateur de fréquence  $\nu_e$ . Lorsque la radiation issue de M est injectée dans E, un deuxième oscillateur de fréquence  $\nu_m$  est alors couplé au premier. On obtient finalement un système d'oscillateurs couplés montrant de fortes analogies avec certains montages rencontrés en mécanique ou en électronique. Si l'amplitude du signal injecté est très faible, E continue d'osciller à la fréquence  $\nu_e$  sans être perturbé par M. Au contraire, pour des amplitudes plus importantes, la fréquence du laser esclave se trouve asservie sur celle du laser maître, l'ensemble oscille à la fréquence  $\nu_m$ . De manière générale, si les fréquences  $\nu_e$  et  $\nu_m$  ne sont pas trop éloignées, le système couplé adopte une fréquence d'oscillation commune, on parle alors de verrouillage en fréquence. De ce fait, un effet d'accrochage apparaît lorsque la fréquence du laser maître  $\nu_m$  est balayée autour de celle du laser esclave  $\nu_e$ . L'intervalle en fréquence  $\Delta\nu_{acc}$  durant lequel  $\nu_e$  reste verrouillée à  $\nu_m$  peut être défini comme la gamme d'accrochage et celle-ci est d'autant plus importante que l'amplitude du signal injecté (ou "force" de l'oscillateur couplé) est grande.

Si on considère à présent le schéma d'injection décrit sur la figure 3.3, la diode laser peut être assimilée au laser esclave E et le résonateur Fabry Perot au laser maître M. Dans ce cas M est une cavité passive et un signal est injecté dans E uniquement si la fréquence du laser (E) coïncide avec celle d'un mode de la cavité (M). Ainsi, lors d'un balayage continu, la fréquence émise  $\nu_e$  se verrouille temporairement sur celle des modes excités. On peut montrer [29, 30, 104] que la gamme d'accrochage observée est proportionnelle à la racine du taux de rétroaction optique  $\kappa_{FB}$  défini comme le rapport des puissances réinjectée et incidente ( $\kappa_{FB} = P_{FB}/P_{in}$ ) et au rapport  $\tau_{cav}/\tau_{DL}$  des durées de vie des deux cavités introduites sur la figure 3.3.

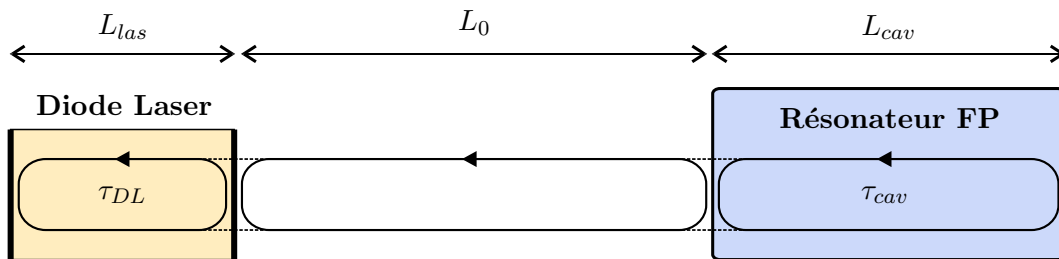


FIG. 3.3 – *Diode laser couplée à une cavité de haute finesse.* La cavité laser caractérisée par sa durée de vie  $\tau_{DL}$  est couplée à une cavité haute finesse de durée de vie  $\tau_{cav}$ . Ces deux cavités sont séparées par la distance  $L_0$ .

Les effets de la rétroaction optique sur l'émission laser viennent d'être introduits et nous allons à présent décrire les signaux observés en transmission de la cavité.

### 3.2.3 Conséquences sur la transmission de la cavité

Les propriétés de l'émission laser observ es avec et sans rétroaction optique sont r sum es sur la figure 3.4 (a). Dans son mode de fonctionnement normal, c'est à dire sans rétroaction optique, la largeur spectrale du laser définie par la limite de Shawlow–Townes ( $\sim$  MHz), est bien supérieure à la largeur des modes de la cavité ( $\sim$  kHz). Lorsque la fréquence est balayée, à chaque coïncidence avec un mode, la résonance se construit et une partie du champ est r inject e dans le laser. Le spectre de l'émission laser s'affine et devient inférieur à la largeur des modes de la cavité. La fréquence du système couplé reste verrouill e temporairement sur celle du mode excité, la durée du verrouillage étant directement li e    $\kappa_{FB}$ . Puis, la fréquence saute et rattrape celle du balayage libre jusqu'à coïncidence avec un autre mode de la cavité.

Considérons à présent l'intensité transmise par la cavité repr sent e à titre d'exemple sur la figure 3.4 (b). La largeur spectrale du laser devenant bien inférieure à celle des modes, on obtient à présent des passages en résonances monochromatiques caractérisés par des profils transmis lisses. Ce schéma d'injection rend ainsi possible la mesure de l'amplitude maximale transmise par les modes et donc la détermination de la fonction de transfert de la cavité aux fréquences de résonance. Cette mesure est de plus facilit e (détection de faible bande passante nécessaire) par l'effet de verrouillage de la fréquence qui induit un élargissement important des profils de modes transmis observés.

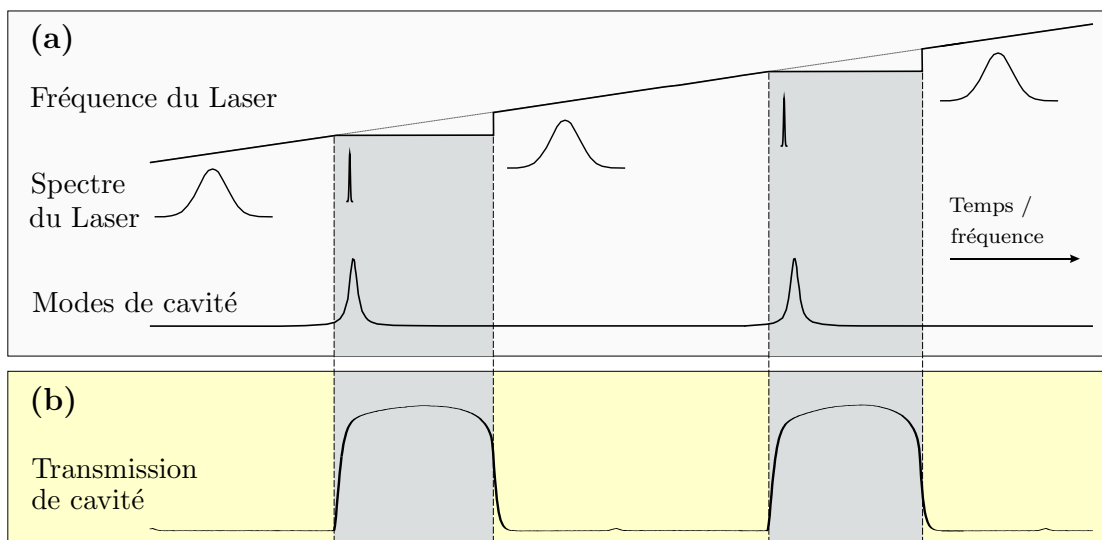


FIG. 3.4 – **Principe du passage en résonance avec rétroaction optique.** (a) la fréquence du laser est balayée continûment, à chaque coïncidence avec un mode de la cavité, la fréquence du laser s'affine et se verrouille temporairement sur celle du mode. (b) en transmission de la cavité, les signaux obtenus sont lisses et très élargis.

### 3.2. Injection des cavités par rétroaction optique

---

Cependant, ce schéma d'injection repose sur un processus d'interférence intervenant dans le milieu de gain du laser. La phase de l'onde réinjectée joue ainsi un rôle primordial et nous allons décrire son influence sur les signaux observés en transmission.

Exprimons tout d'abord la phase réinjectée  $\Phi_n$  d'un mode de résonance  $n$  de fréquence  $\omega_n = n \pi c / L_{cav}$  quelconque.  $\Phi_n$  correspond à la propagation aller et retour de l'onde entre le laser et la cavité. En définissant  $L_0$  comme la distance entre le laser et un noeud de l'onde stationnaire de la cavité, situé sur un des miroirs,  $\Phi_n$  peut s'exprimer comme :

$$\Phi_n = \omega_n \cdot \frac{2 L_0}{c} = 2\pi n \frac{L_0}{L_{cav}} \quad (3.1)$$

$L_0$  a ici une définition un peu différente de celle introduite précédemment sur le schéma de la figure 3.3, ceci permet en effet d'adopter un discours plus général et applicable quelle que soit la configuration de cavité utilisée.

La relation 3.1 montre que pour un rapport  $L_0/L_{cav}$  arbitraire, la valeur de  $\Phi_n$  dépend du mode excité. L'influence de la phase sur les signaux transmis peut ainsi être étudiée en excitant plusieurs modes consécutifs, chacun ayant une valeur  $\Phi_n$  distincte. Cette approche est illustrée sur la figure 3.5 et permet de distinguer particulièrement deux aspects. Tout d'abord, les maxima de transmission des modes sont très affectés par la phase, ils varient en effet de zéro à une valeur maximale (obtenue pour une valeur particulière  $\Phi^*$ ). Ensuite, la forme du profil des modes transmis est également très sensible à la phase. Une forme symétrique est observée pour des valeurs proches de  $\Phi^*$  et antisymétrique dans les autres cas. Remarquons d'ailleurs, comme on peut le remarquer sur la figure 3.5, que l'asymétrie des profils est inversée lorsque la phase est supérieure ou inférieure à  $\Phi^*$ .

Le maximum de transmission d'un mode peut être ainsi mesuré lorsque la phase de l'onde réinjectée est proche de  $\Phi^*$ , on parlera alors d'accord de phase. Il est essentiel pour déterminer les maxima de transmission, que chaque mode excité lors d'un balayage en fréquence soit réinjecté avec la même phase, celle-ci devant vérifier l'accord de phase. Toutefois, comme le montre la relation 3.1, dans le cas général la phase réinjectée est différente pour chaque mode excité. Pour que deux modes quelconques  $m$  et  $n$  aient la même phase, il faut que  $\Phi_m - \Phi_n = k 2\pi$ , où  $k$  est entier. Ceci correspond à  $L_0 = k/N \times L_{cav}$ , avec  $N = m - n$  défini comme la période, exprimée en ISL, entre modes de même phase. Finalement, la condition pour que tous les modes excités aient une phase identique, est que  $L_0$  soit un multiple entier de  $L_{cav}$  (équivalent à  $N = 1$ ).

Quelques exemples de signaux transmis par la cavité sont illustrés sur la figure 3.6 pour différents rapports  $L_0/L_{cav}$ . Tout d'abord, si  $L_0/L_{cav}$  est entier (**a**), tous les modes ont la même phase et dans ce cas, l'accord de phase est vérifié et l'amplitude des modes est maximale. De manière générale, lorsque  $L_0/L_{cav}$  est entier (égal à  $k$ ), tout changement de phase de  $\Phi^*$  à  $\Phi^* \pm \pi$  (équivalent à une variation sur  $L_0$  de  $\lambda/4$ ) modifie le maximum

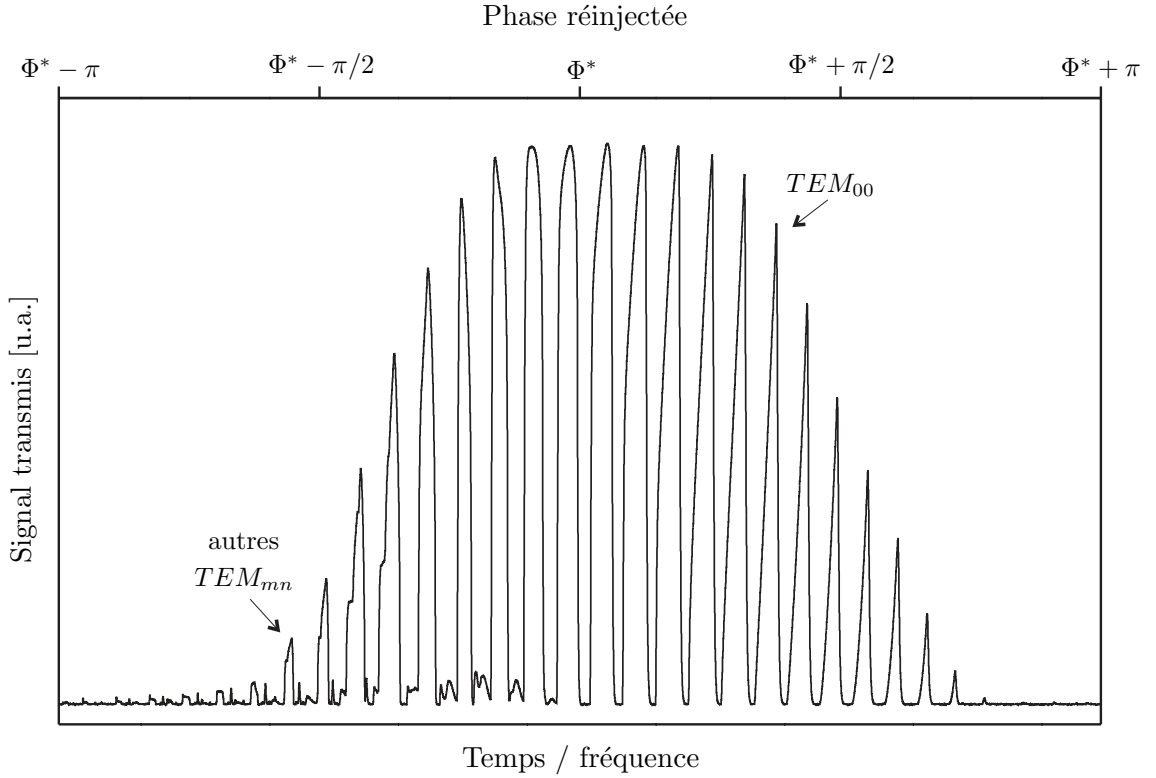


FIG. 3.5 – **Signal transmis par la cavité.** Exemple de transmission mettant en évidence l’influence de la phase sur les maxima de transmission des modes. On peut observer sur la partie gauche de la figure que d’autres modes transverses  $TEM_{mn}$  sont excités lors du balayage. Cependant, leur gamme d’accrochage reste bien plus faible que celle du mode  $TEM_{00}$  car leur taux de rétroaction correspondant est beaucoup moins important.

transmis de la valeur maximale   zéro. Ensuite, lorsque  $L_0/L_{cav}$  s’éloigne de cette valeur entière (**b**, **c**, **d**), une modulation prononc e sur l’amplitude des modes transmis apparaît. La période de battement, exprim e en nombre de mode, est d’autant plus faible que le rapport  $L_0/L_{cav}$  est diff rent de  $k$ . On peut remarquer que sa période devient infinie lorsque le rapport des distances  $L_0/L_{cav}$  est rigoureusement entier.

L’influence de la phase sur les signaux transmis vient d’être  tudi e de manière qualitative, pour plus d’information le lecteur peut se référer à plusieurs études plus d taill es [29, 30, 104].

Expérimentalement, la longueur de la cavité est fixe et la distance laser – cavité  $L_0$  est ajust e à l’aide d’une platine de translation micrométrique pour obtenir la période de battement la plus grande possible. Ensuite un système électronique est utilisé pour contrôler et ajuster, à l’échelle sub-longueur d’onde, la distance laser–cavité de manière à asservir la phase r inject e à la valeur  $\Phi^*$ . Ce système d’asservissement repose sur l’analyse de la forme des modes transmis et sera décrit dans le chapitre suivant.

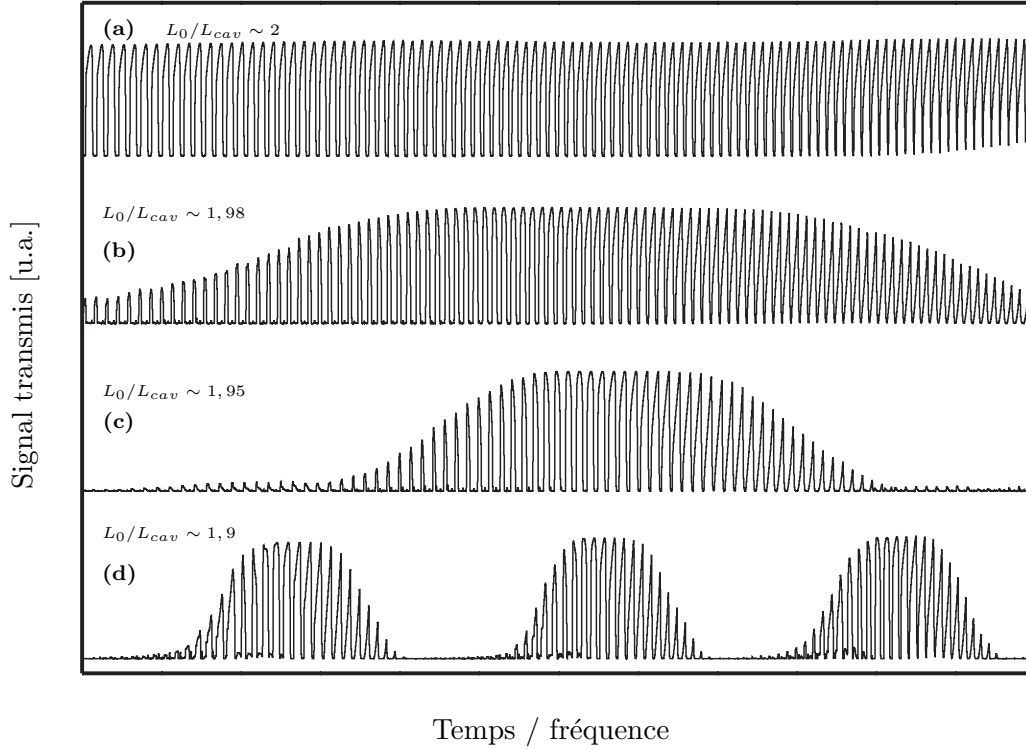


FIG. 3.6 – **Signaux transmis par la cavité pour différentes valeurs de  $L_0/L_{cav}$ .** La fréquence du laser est balayée pour exciter une centaine de modes de la cavité. La période de modulation observée est d’autant plus grande que  $L_0/L_{cav}$  est proche d’un nombre entier. Ces enregistrements ont été obtenus avec la “cavité Brewster” qui sera décrite dans la section 3.3.

La pertinence de la rétroaction optique pour l’injection des cavités de haute finesse est illustrée sur la figure 3.7. Une rampe est appliquée à la fréquence du laser (sinusoïde obtenue sur le signal de l’étalon) et permet l’excitation d’environ 40 modes successifs de la cavité. Sans rétroaction optique (a) les maxima transmis par les modes de la cavité sont très bruités en raison de la longueur de cohérence insuffisante du laser (cf. section 1.2.3.1). Avec rétroaction optique (b), l’affinement spectral (ou de manière équivalente l’augmentation de la longueur de cohérence) de l’émission laser permet d’obtenir la fonction de transfert aux fréquences de résonance de la cavité et fait apparaître la signature spectrale d’une absorption invisible dans le cas précédent. Le bruit obtenu sur les maxima de transmission des modes provient alors uniquement du dispositif de mesure (détecteur, carte d’acquisition) et du nombre de photons détectés (bruit de photon). La figure 3.7 montre également que la rétroaction optique permet d’augmenter l’intensité du signal transmis de plus d’un ordre de grandeur. Enfin, l’effet de verrouillage de fréquence permet d’optimiser la vitesse de passage en résonance sur les modes de la cavité. La vitesse de balayage est en effet diminuée de manière “automatique” à chaque coïncidence avec un mode de résonance. Il est ainsi possible d’obtenir de forts taux d’acquisition tout en conservant le régime des vitesses adiabatiques.

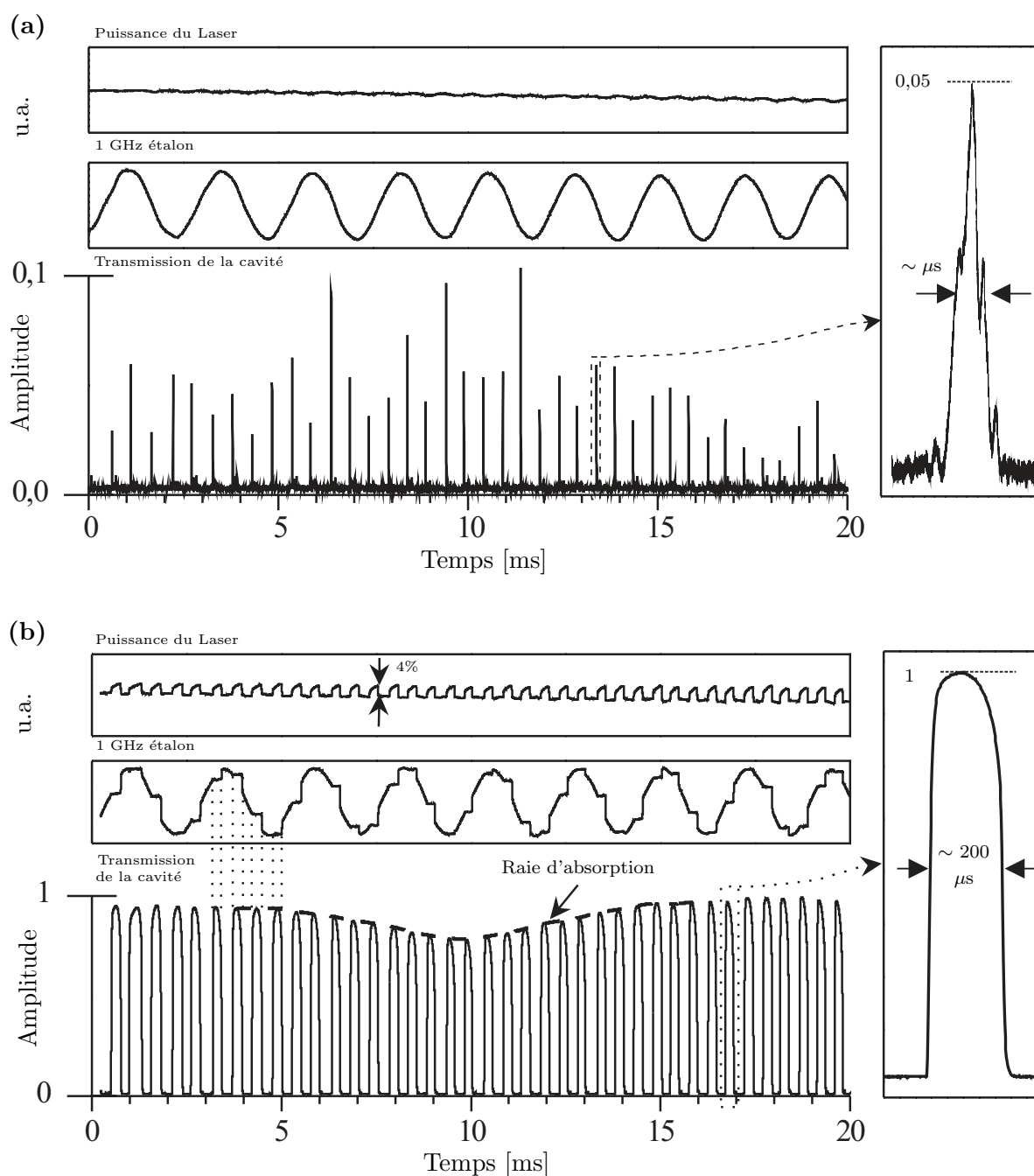


FIG. 3.7 – **Intérêt de la rétroaction Optique.** (a) Signal transmis par la cavité sans rétroaction optique, signature bruit e des modes de résonances transmis. (b) Signal transmis par la cavité avec rétroaction optique, verrouillage de la fréquence du laser sur les modes successifs de la cavité, passage en résonance monochromatique. L'accrochage de la fréquence du laser sur les modes successifs de la cavité est observ e par la présence de marche sur le signal de l'étalon. Notons que la rétroaction optique a également un effet ( $\sim 4\%$ ) sur la puissance émise par le laser.

Ce schéma d'injection permet l'excitation rapide des modes successifs de la cavité. Pour les applications à la spectroscopie, l'absorption peut être d termin e en mesurant soit la durée de vie des modes de résonances (CRDS), soit les maxima des modes (CEAS).



## 3.2. Injection des cavités par rétroaction optique

---

Dans le dernier cas, la valeur des maxima doit être normalisée par la puissance incidente pour s'affranchir des variations d'intensité de l'émission laser. Le fait que la puissance soit perturbée par la rétroaction optique (cf. figure 3.7) n'a donc pas d'influence sur la mesure. Ces différents aspects seront traités dans le chapitre IV.

Pour étudier l'effet de la vitesse de passage en résonance sur les signaux transmis, nous allons à présent décrire les courbes d'injection expérimentales.

### 3.2.4 Efficacité d'injection : aspect dynamique

Les données présentées dans ce paragraphe ont été mesurées avec le dispositif expérimental décrit dans la section 4.2. Celui-ci comporte une ECDL émettant vers 680 nm couplée à la cavité "Brewster" introduite dans la section 3.3. La figure 3.8 représente les courbes d'efficacité d'injection mesurées pour trois taux de rétroaction  $\kappa_{FB}$  différents. Celui-ci peut en effet être modifié par l'ajout de filtre neutre de différentes valeurs sur le parcours du faisceau. Nous avons également ajouté sur cette figure à titre de comparaison, le cas idéal d'une source monochromatique et les résultats obtenus dans la première partie du manuscrit avec un passage en résonance sans rétroaction optique.

Rappelons que la notion d'efficacité d'injection  $E_{ff}$  a été introduite dans la section 1.2.3.1 et a été définie par :

$$E_{ff}(\eta) = \frac{I_{out}}{|\epsilon_{00}|^2 \cdot H_{max} \cdot I_{in}} \quad (3.2)$$

Celle-ci est représentée sur la figure 3.8 en fonction d'une fraction  $\eta$  de la vitesse caractéristique  $\frac{\delta\nu_{1/2}}{\tau_{rd}}$  de la cavité, où  $\delta\nu_{1/2}$  est la largeur pleine du mode de résonance à mi-hauteur.

Tout d'abord, pour les régimes des faibles vitesses, l'efficacité d'injection est de 100% alors qu'elle est égale, sans rétroaction optique, au rapport des largeurs  $\delta\nu_{1/2}/\Delta\nu_{laser}$  (ici d'environ 5%). Ceci est caractéristique de l'affinement spectral du laser qui garantit une efficacité d'injection maximale tant que le régime des vitesses est adiabatique. Rappelons de plus que les signaux transmis sont lisses contrairement à ceux observés sans rétroaction optique qui présentent de fortes fluctuations.

Ensuite, avec la rétroaction optique, le plateau des courbes d'injection s'étend de manière beaucoup plus importante que dans le cas idéal monochromatique. L'écart observé provient de la réduction de la vitesse de balayage induite par l'effet de verrouillage de fréquence et montre que cet effet permet d'augmenter considérablement le régime des vitesses adiabatiques. Ce décalage est donc lié à la gamme d'accrochage et va dépendre à la fois de  $\sqrt{\kappa_{FB}}$  et du rapport des durées de vie des deux cavités  $\tau_{cav}/\tau_{DL}$ . Cette dé-

pendance en  $\sqrt{\kappa_{FB}}$  de la position du coude est bien observ e. De plus, la position sur l'axe des vitesses des courbes d'injection est environ deux ordres de grandeur inférieure, pour les mêmes taux de couplage, à celles obtenues dans [30] avec une DFB. Cette valeur correspond bien au rapport des durées de vie des photons d'une DFB ( $\sim 10^{-12}$  s) et d'une ECDL ( $\sim 10^{-10}$  s).

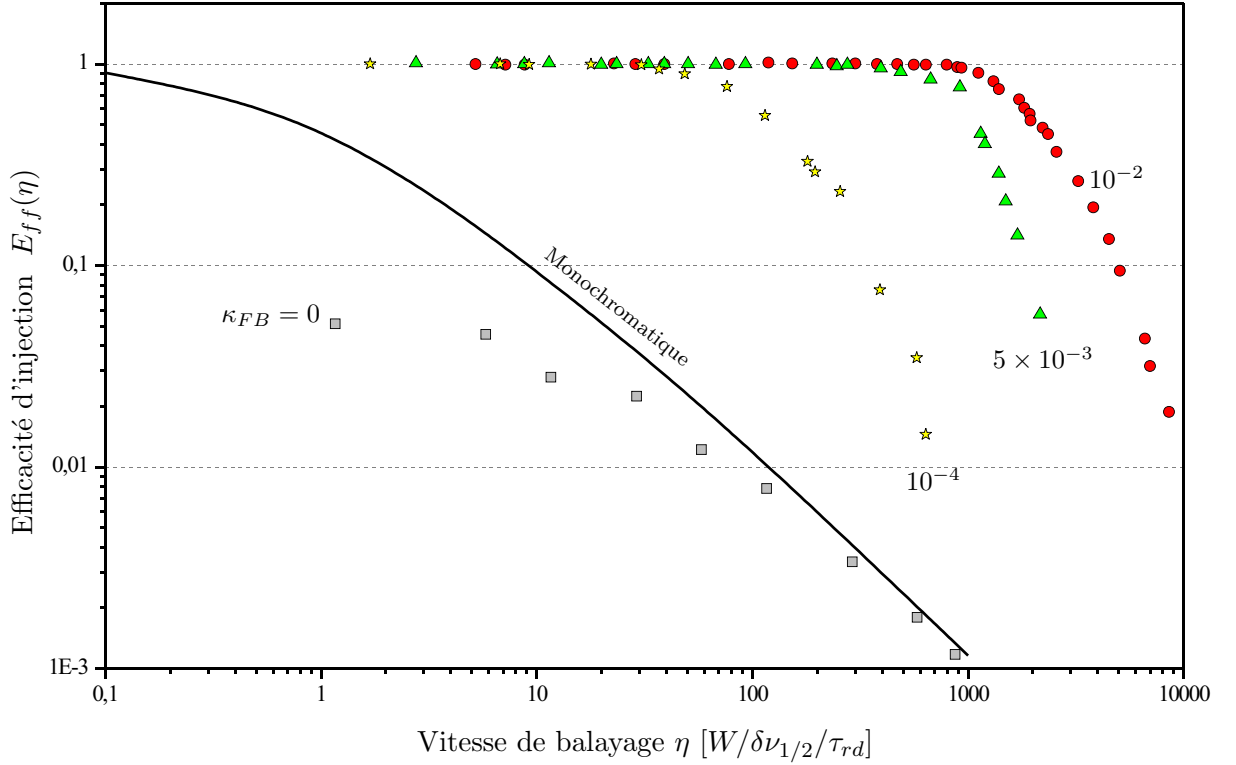


FIG. 3.8 –  volution de  $E_{ff}$  avec la vitesse de balayage normalis e  $\eta$  et le taux de rétroaction  $\kappa_{FB}$ . Les courbes d'injection mesur es avec une finesse  $F = 15\,000$ , sont normalis es par le maximum de la fonction de transfert  $H_{max}$ . La courbe  $\kappa_{FB} = 0$ , repr esent e à titre d'exemple, a été obtenue avec le système mis en place à Br eme pour la mesure de vapeur d'eau (cf. Partie I) et ne provient donc pas de la même ECDL. Ces deux sources lasers présentent toutefois la même configuration de cavité avec des largeurs spectrales équivalentes. L'injection théorique illustrant le cas d'un passage en résonance monochromatique est également repr esent e.

Pour des taux de rétroaction compris entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$ , l'efficacité d'injection reste égale à 100% jusqu'à des vitesses de balayage  $\eta \sim 500$  et est ainsi trois ordres de grandeur supérieure au cas d'une source monochromatique. En considérant une cavité de finesse égale à 15 000, ce régime de vitesse correspond à l'excitation de 2 000 modes par secondes. Remarquons que ce taux d'acquisition a pu être observé précédemment sur la figure 3.7. Ces résultats montrent que l'utilisation des diodes laser à cavité étendue semble parfaitement adapt e à la technique OF-CEAS.

### 3.2. Injection des cavités par rétroaction optique

---

Si on considère à présent la mesure du maximum d’amplitude transmis par les modes, tant que la vitesse de balayage reste adiabatique ( $E_{ff} = 1$ ) les fluctuations mesurées coup à coup  $(\Delta I/I)_{min}$  sont de l’ordre de  $10^{-3}$  et correspondent au bruit du système de détection. Après le coude, lorsque l’amplitude chute, une augmentation significative du bruit  $(\Delta I/I)_{min}$  est observée. Le temps de balayage devenant très court, ce bruit provient de la diffusion de phase de l’émission laser dans les premiers instants de la boucle de rétroaction [29], favorisant plus ou moins l’accrochage et l’affinement de la fréquence.

Pour l’application à la spectroscopie décrite dans les prochains chapitres, la vitesse de balayage est ajustée de manière à être toujours dans le régime des vitesses adiabatiques. Ceci permet la mesure du maximum de la fonction de transfert  $H_{max}$  avec une précision coup à coup de l’ordre de  $10^{-3}$ .

Avant de clôturer cette section, deux aspects importants sont à souligner. Tout d’abord, nous n’avons jamais observé expérimentalement, des gammes d’accrochage supérieures à l’intervalle spectral libre de la cavité. Ceci assure qu’aucun mode n’est “manqué” lors de l’excitation continue des modes de résonance successifs. Ensuite ce schéma d’injection est sujet à certaines instabilités lorsque le taux de rétroaction est trop important. Ces instabilités se traduisent expérimentalement par de fortes fluctuations de l’intensité transmise et de la forme des modes, ceci principalement sur les “bords” du balayage de la fréquence. La valeur limite du taux de rétroaction pour garantir une bonne stabilité est estimé ici à  $5 \times 10^{-2}$ . Des observations récentes et plus systématiques des signaux transmis par la cavité, avec une autre ECDL émettant dans le bleu, permettent de penser que ces instabilités proviennent d’un fonctionnement bi-mode du laser. Cependant, ceci n’est pas une limitation en soi car le taux de rétroaction peut toujours être diminué par l’ajout d’un filtre de densité neutre.

Nous présentons par la suite une configuration géométrique de cavité originale permettant d’obtenir ce schéma d’injection et les effets de la rétroaction optique décrits précédemment.

### 3.3 Cavité Brewster

Pour obtenir les effets de la rétroaction optique, seule une partie de l'onde constructive de la cavité doit être r inject e dans le milieu laser. Si on considère le cas d'une cavité linéaire, le champ retournant dans le laser se décompose comme la somme du champ directement réfléchi par le miroir d'entrée et du champ résonant transmis par ce miroir. La phase et l'amplitude de ce champ vont affecter fortement la stabilité de l'émission laser et on observe des fluctuations imprévisibles du signal transmis par la cavité. Il est cependant possible de discriminer le champ intra-cavité de la réflexion principale du miroir d'entrée en utilisant des configurations géométriques de cavité particulières. Le schéma le plus développé jusqu'à présent pour des applications haute finesse consiste à utiliser une cavité en V inject e par son miroir de repli [30, 70, 29] permettant d'extraire la réflexion directe. Nous proposons ici d'étudier une nouvelle configuration permettant l'injection avec rétroaction optique pour des cavités de haute finesse.

#### 3.3.1 Configuration géométrique de la cavité

La configuration d'injection est décrit sur la figure 3.9. Une lame à faces parallèles est plac e sur l'axe optique d'une cavité linéaire à deux miroirs. Celle-ci forme, avec l'axe optique, un angle proche de l'incidence Brewster et la lumière est inject e dans la cavité par réflexion sur la lame.

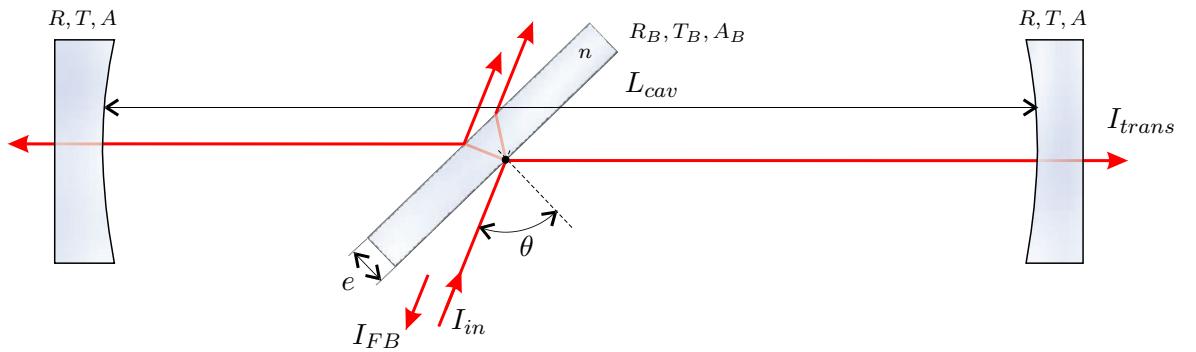


FIG. 3.9 – **Schéma d'injection de la cavité Brewster.** Les miroirs haute réflectivité ont des coefficients de réflexion  $R$ , de transmission  $T$  et des pertes  $A$ , ils sont séparés de la distance  $L_{cav}$ . La lame est définie par son indice  $n$ , son épaisseur  $e$  ainsi que ses coefficients de réflexion  $R_B$ , de transmission  $T_B$  et de pertes  $A_B$ .

Les coefficients de réflexion  $R_B$  et de transmission  $T_B$  de la lame, fonction de la polarisation, s'expriment en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  d'après les relations de Fresnel données dans l'Annexe B. Lorsque l'onde a un angle d'incidence proche de l'angle de

### 3.3. Cavité Brewster

Brewster et une polarisation horizontale, le coefficient de réflexion de la lame est très faible, ce qui limite les pertes de la cavité et permet d'atteindre des hautes finesses. Au contraire, lorsque l'onde est polaris e verticalement, la réflexion sur la lame est importante (cf. figure 3.10 (a)) et donne lieu à des finesses beaucoup plus faibles. Cette configuration de cavité se comporte ainsi comme deux résonateurs indépendants, un de basse finesse lié à la polarisation orthogonale au plan d'incidence et l'autre de haute finesse lié à la polarisation horizontale. On peut alors exciter ces deux résonateurs simultanément avec une onde polaris e   45 . Ceci est illustré sur la figure 3.10 (b) montrant l'excitation des modes de résonance correspondant aux deux  tats de polarisation, lors d'un balayage de la fréquence du laser. On remarque un léger décalage entre la position des maxima provenant de la bir fingence de la cavité qui peut être attribu e à la lame et également aux miroirs [100]. On peut noter de plus que la lame fonctionne à l'inverse d'un miroir, sa transmission  $T_B$  proche de l'unité est équivalente aux réflectivités des miroirs  $R$  et son coefficient de réflexion  $R_B$  à leurs transmissions  $T$ .

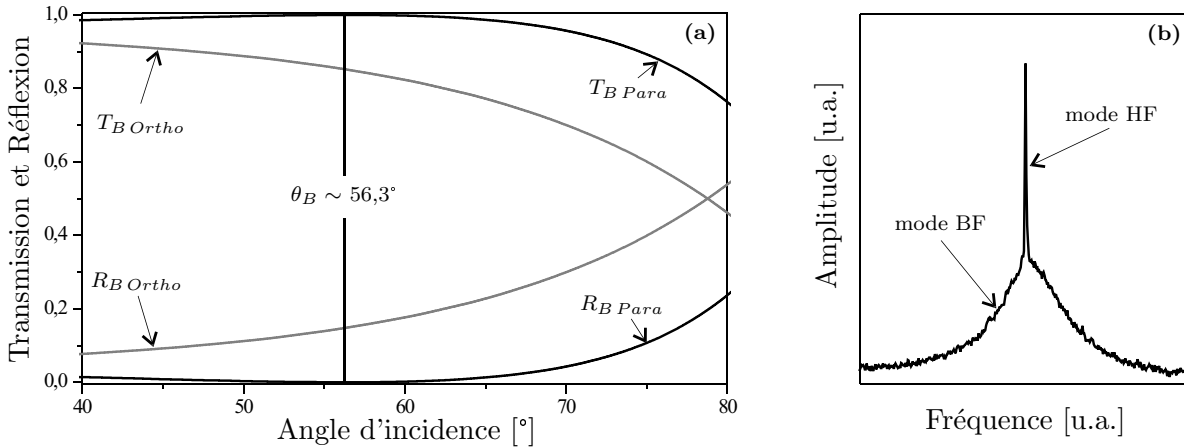


FIG. 3.10 – **Influence de la polarisation sur la réflectivité  $R_B$  et la transmission  $T_B$  de la lame.** (a) représente l'évolution de  $R_B$  et  $T_B$  avec l'angle d'incidence pour les deux  tats de polarisation de la lame. (b) illustre l'excitation des modes de résonance correspondant aux polarisations horizontale (HF : Haute Finesse) et verticale (BF : Basse Finesse).

Nous allons considérer à présent, les propriétés de cette cavité vis à vis de la rétroaction optique. Pour la polarisation horizontale, la plus grande partie du faisceau incident est transmise par la lame et seule une faible quantité  $R_B \sim 10^{-4}$  est inject e dans la cavité. Lorsque la fréquence du laser ne coïncide pas à celle d'un mode de résonance, l'intensité équivalente à deux réflexions sur la lame ( $I/I_{in} \sim 10^{-8}$ ) retourne dans le laser. Cette quantité très faible n'a pas d'influence sur son fonctionnement. Si au contraire la fréquence du laser coïncide à celle d'un mode, la résonance se construit et une partie significative du champ intra-cavité retourne vers le laser. Nous verrons par la suite que le

taux de rétroaction optique  $\kappa_{FB}$  peut être alors de l'ordre de  $10^{-3}$  et permet d'obtenir les effets de la rétroaction optique décrits précédemment : un affinement spectral du laser et un verrouillage de sa fréquence sur les modes de résonance.

#### 3.3.2 Lames utilisées et pertes associés

Pour conserver les propriétés de haute finesse de cette cavité "Brewster", les pertes de la lame utilisée sont un paramètre essentiel. On peut distinguer trois effets qui y contribuent. Tout d'abord, la réflexion  $R_B$ , dite pertes "utiles", dépendant de l'indice du matériau et de l'angle d'incidence à la surface (cf. Annexe B). Pour la polarisation parallèle au plan d'incidence, ces pertes sont d'autant plus faibles que l'angle d'incidence  $\theta$  est proche de l'angle de Brewster  $\theta_B$  (cf. figure 3.10). Ensuite, les autres facteurs de pertes sont la diffusion  $A_B^{diff}$  (prenant en compte les deux faces) liées à la qualité de surface de la lame, puis l'absorption  $A_B^{abs}$  induite par son épaisseur et le coefficient d'absorption linéaire  $\alpha_{lame}$  du matériau. Ces deux dernières constituent les pertes réelles de la lame mais elles restent cependant difficiles à distinguer expérimentalement et nous utiliserons plus généralement un facteur de pertes global  $A_B$ .

Plusieurs lames ont pu être étudiées et les premiers résultats ont été obtenus avec une lame de verre BK7 de 2 cm d'épaisseur. L'importance des pertes par absorption due à son épaisseur ( $A_B^{abs} \sim \alpha_{lame} \times d$ ) où  $d$  est la longueur parcourue par le faisceau dans la lame) n'a alors pas permis d'atteindre des finesses supérieures à quelques milliers. D'autres lames ont ensuite été utilisées comme des pellicules séparatrices sans épaisseur, mais leur qualité de surface s'est avérée insuffisante et les pertes par diffusion  $A_B^{diff}$  trop fortes pour obtenir des finesses plus élevées. Finalement, c'est avec des lames de verre de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (lamelle de microscope) que nous sommes parvenus à obtenir les finesses les plus élevées ( $> 15\ 000$ ). Ces lames, en plus d'avoir des pertes par absorption faibles en raison de leur épaisseur réduite, sont fabriquées par chauffage et étirage et ont une très bonne qualité de surface minimisant la diffusion.

Comme la rétroaction optique permet la mesure de l'amplitude maximale des fonctions de transmissions des modes de résonance, le formalisme des fonctions de transfert peut être utilisé pour modéliser leur évolution avec l'angle d'incidence. La fonction de transfert  $H_{trans}^{max}$  liée la transmission d'un des miroirs s'écrit aux fréquences de résonance comme :

$$H_{trans}^{max}(\theta) = \frac{R_B(\theta) \cdot T}{|1 - R \cdot T_B^2(\theta) \cdot \beta^2|^2} \quad (3.3)$$

où  $\beta = e^{-A_B}$ . Son évolution avec l'angle d'incidence pour les trois lames utilisées est représentée sur la figure 3.11. Clairement, celle-ci est fortement affectée par le niveau de

### 3.3. Cavité Brewster

pertes et on peut faire plusieurs commentaires.

Tout d'abord, il existe un angle où  $H_{trans}^{max}$  est maximum et cet angle varie avec les pertes. On peut montrer (cf. Annexe B) que ce maximum est obtenu pour une valeur optimale de  $R_B^{opt}$  correspondant à :

$$R_B^{opt} = \frac{A + T}{2} + A_B \quad (3.4)$$

où  $A$  et  $T$  représentent respectivement les pertes des miroirs et leur transmission. Lorsque cette condition est vérifiée on peut parler d'accord d'impédance. Cette relation montre finalement que plus les pertes de la lame et des miroirs sont faibles et plus le maximum de  $H_{trans}^{max}$  est obtenu pour un angle proche de  $\theta_B$ .

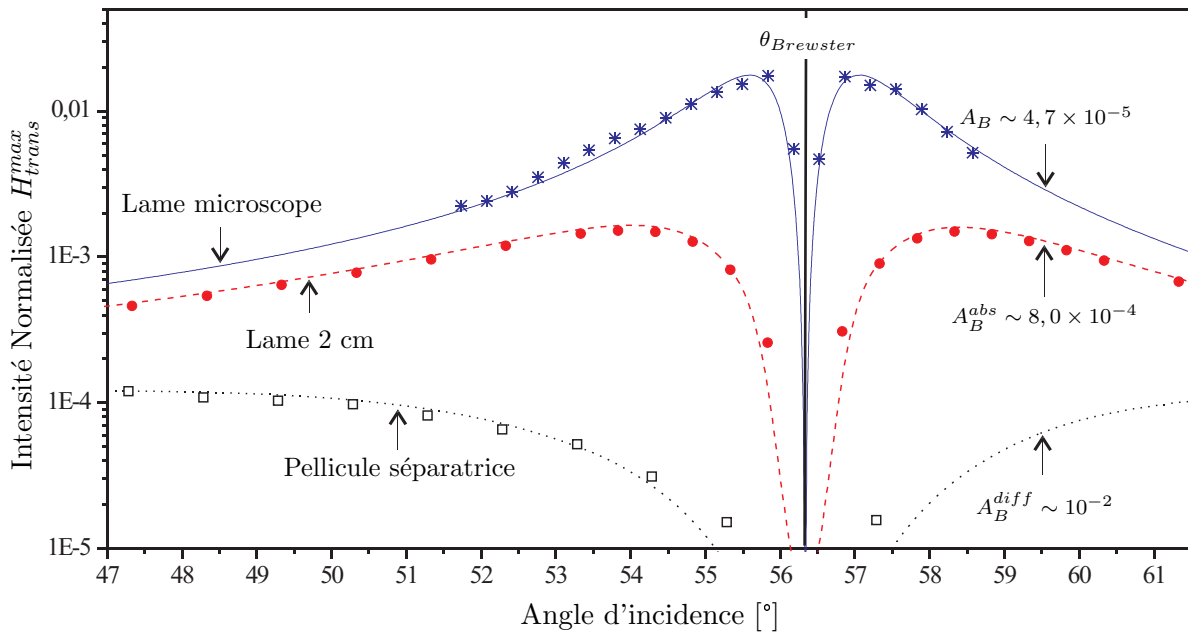


FIG. 3.11 – **Comparaison des différents types de lames utilisées.** Évolution du maximum de la fonction de transfert avec l'angle d'incidence pour une lame de 2 cm d'épaisseur, une pellicule séparatrice et une lame de microscope de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les données expérimentales (points sur la figure) ont été ajustées d'après la relation 3.3 (courbes pleines). La dépendance angulaire de  $H_{trans}^{max}$  a permis d'estimer les pertes des différentes lames utilisées.

Ensuite, la valeur de ce maximum est aussi fortement affectée par le niveau de pertes passant de  $1,5 \times 10^{-4}$  pour la lame de 2 cm d'épaisseur à  $2 \times 10^{-2}$  pour la lamelle de microscope.

Pour finir, la variation en intensité et en position de ce maximum conduit à une évolution de la forme générale des courbes qui nous a permis d'ajuster les données expérimentales pour déterminer les pertes des différents types de lames. Même si l'objectif était d'avoir une estimation qualitative, les pertes ont pu être évaluées avec une incertitude estimée à 15%.

### 3.3.3 Finesse et signal ré-injecté

Le signal ré-injecté et la finesse évoluent également avec l'angle de la lame. Pour la finesse, on s'attend à une augmentation lorsqu'on approche  $\theta_B$  car alors les pertes utiles de la lame ( $R_B$ ) sont minimisées. Il s'en suit que la finesse doit passer par un maximum à l'angle exact de Brewster. À l'inverse, le signal ré-injecté doit quant à lui diminuer à l'approche de  $\theta_B$  pour s'annuler rigoureusement à l'incidence de Brewster puisqu'aucune lumière n'est alors injectée dans la cavité. Nos mesures, représentées sur la figure 3.12, confirment ces analyses. Ici encore, le formalisme des fonctions de transfert est appliqué et s'accorde parfaitement aux données expérimentales. La finesse et le signal ré-injecté s'expriment respectivement en fonction de l'angle d'incidence comme :

$$F(\theta) = \pi \cdot \frac{\sqrt{R} \cdot T_B(\theta)}{1 - R \cdot T_B^2(\theta) \cdot \beta^2} \quad (3.5)$$

$$H_{FB}(\theta) = \frac{R_B^2(\theta) \cdot R}{|1 - R \cdot T_B^2(\theta) \cdot \beta^2|^2} \quad (3.6)$$

Nous avons montré dans la section 3.2.4 que l'asservissement optique pouvait être obtenu avec des taux de couplage supérieurs à  $\kappa_{FB} \sim 10^{-4}$ . La figure 3.12 indique que pour cette valeur, des finesesses de l'ordre de 15 000 sont atteintes. Notons que cette finesse correspond, pour notre longueur de cavité ( $\sim 75$  cm) à des temps de ring down d'environ 12  $\mu$ s. De plus, pour des angles plus éloignés de Brewster, le taux de couplage peut être supérieur à  $10^{-1}$  et il est alors nécessaire d'utiliser des filtres de densité neutre pour réduire  $\kappa_{FB}$  et garantir une bonne stabilité.

Un résultat intéressant réside dans la possibilité de modifier la finesse de la cavité sur plus d'un ordre de grandeur en modifiant l'angle d'incidence sur moins de 4°. Il est donc possible de changer la longueur d'interaction optique du dispositif et de l'ajuster à l'absorption qu'on veut mesurer. La gamme dynamique totale de mesure va pouvoir être ainsi augmentée de plus d'un ordre de grandeur. Nous y reviendrons dans les chapitres suivants.

La description employée jusqu'à présent pour décrire les caractéristiques de cette cavité "Brewster" nous a permis de comparer les résultats obtenus avec les différentes lames et de montrer en particulier les bonnes caractéristiques offertes par les lames de microscope. Cependant, bien que l'axe optique soit très éloigné de la normale à la lame, la dimension du waist ( $\sim 600$   $\mu$ m) conduit à un recouvrement des réflexions internes à la lame et donc à des effets d'interférences. La partie suivante discute ces effets et présente une modélisation complète et rigoureuse de la cavité Brewster avec une lame de microscope.



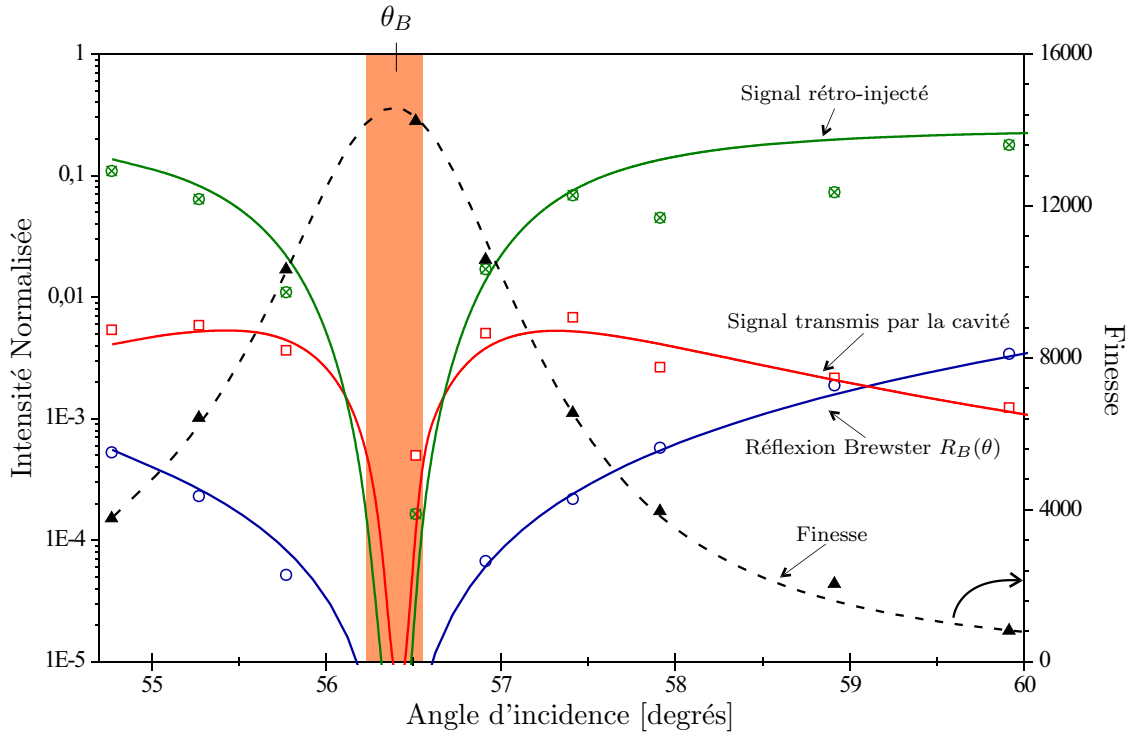


FIG. 3.12 – **Propriétés de la cavité Brewster.** Intensités normalisées de la rétroaction optique  $H_{FB}$ , du signal transmis  $H_{trans}$  et de la réflexion Brewster  $R_B$ , en fonction de l'angle d'incidence sur la lame. Les points correspondent aux mesures expérimentales, les courbes pleines aux modélisations. La finesse  $F$  est représentée en trait pointillés, elle est déterminée par la mesure du temps de ring down rendu possible par l'approche décrite dans la section 4.3. Un bon accord peut être observé globalement entre les données expérimentales et les modélisations. Notons que l'ajustement des différents signaux a permis d'estimer le rapport des pertes des miroirs  $A/T \sim 1,7$  et leur transmission à  $T \sim 1,4 \times 10^{-5}$ .

#### 3.3.4 Effets d'interférence dans la lame

Les effets d'interférences induits par la faible épaisseur de la lame ont été mis en évidence avec une autre configuration d'injection possible de la cavité Brewster permettant la rétroaction optique. Dans cette configuration, étudiée lors d'un stage de MASTER [108], la lumière est injectée linéairement par un des miroirs et la sélectivité en polarisation de la lame est utilisée pour discriminer le champ intra-cavité de la réflexion principale du miroir d'entrée. Ceci permet de changer l'angle de la lame sans modifier l'alignement de la cavité et il est alors possible de mettre en évidence simplement l'effet de faibles variations d'angle sur le signal transmis, la finesse et le signal ré-injecté. Les résultats obtenus lors du stage nous ont poussés à effectuer une étude plus fine de l'influence de l'angle sur les propriétés de la cavité dans le cas où l'injection se fait par réflexion sur la lame.

## 3.3.4.1 Modélisation de la lame

Lorsqu'un faisceau gaussien représenté par un champ  $E_{in}$  traverse la lame, une partie  $E'_t$  est directement transmise, le reste donnant lieu à de multiples réflexions internes. Les différents champs transmis par la lame ( $E'_t, E''_t, E'''_t, \dots$ ) représentés sur la figure 3.13 se recouvrent en partie, donnant lieu à une figure d'interférence. Cependant, l'incidence étant proche de l'angle de Brewster, on peut supposer pour la suite que seul le champ  $E''_t$  contribue de manière significative. Après la traversée de la lame, la répartition spatiale du champ transmis ne possède donc plus a priori un profil gaussien.

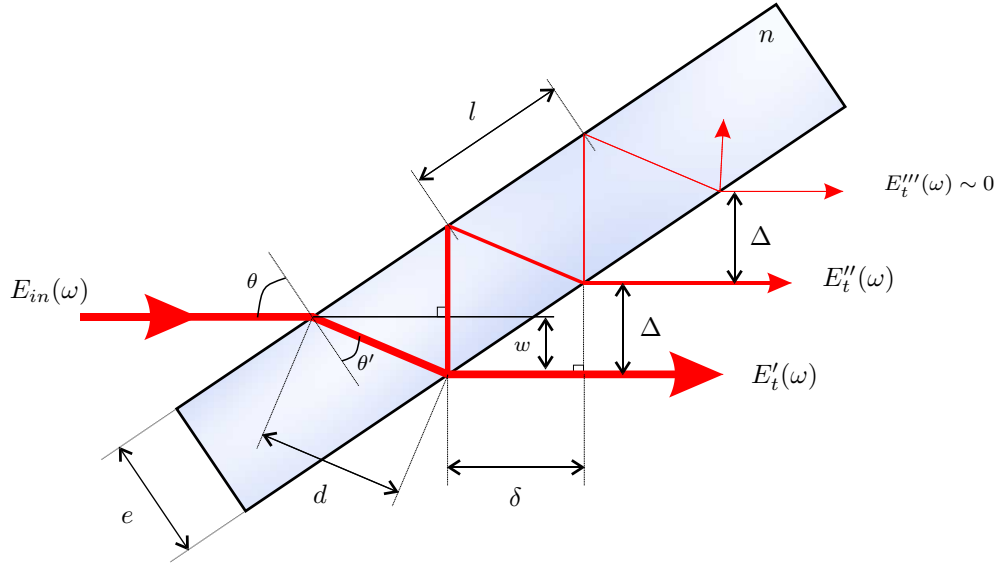


FIG. 3.13 – **Transmission de la lame.** Le champ incident  $E_{in}$  a un angle d'incidence  $\theta$  par rapport à la lame. Plusieurs champs sont transmis, tout d'abord le champ principal  $E'_t$  ayant fait un seul passage dans la lame, puis les autres champs  $E''_t, E'''_t, \dots$  ayant fait 3, 5, ... passages et avec une réduction d'amplitude  $r_B^2(\theta), r_B^4(\theta), \dots$ . Comme la position de la lame est toujours proche de l'incidence Brewster, seul  $E''_t$  est considéré par la suite.

Cependant, lorsqu'on considère ces effets d'interférences sur les modes de la cavité, à part le faible décalage  $w$  ("walk off") introduit, la lame placée dans la cavité ne modifie pas le confinement transverse de la lumière. Celui-ci est uniquement gouverné par la diffraction, la distance entre les miroirs et leurs rayons de courbure. La réflexion interne "parasite" peut être alors prise en compte en considérant son couplage spatial  $\epsilon''_{00}$  dans le mode  $TEM_{00}$  de la cavité.

$$\epsilon''_{00} = \int \int_S E_{00}(x, y, z_0) \cdot E_{00}^*(x + \Delta, y, z_0 + \Delta z) \cdot dS \quad (3.7)$$

où  $\Delta$  est l'écart dans la plan d'incidence entre les deux champs transmis et  $\Delta z$  le décalage de la position du waist, induit par le trajet dans la lame, donc équivalent à la différence de marche.

### 3.3. Cavité Brewster

Pour décrire cet effet, on introduit alors une transmission de la lame effective  $t_{lame}(\omega)$  définie par :

$$t_{lame}(\theta, \omega) = T_B(\theta) \cdot \beta \cdot e^{-i \frac{\omega}{c} n d(\theta)} \cdot \left[ 1 + \epsilon''_{00} R_B(\theta) e^{-i \frac{\omega}{c} \delta_m(\theta)} \right] \quad (3.8)$$

et représentant la somme du champ directement transmis et du champ ayant subi deux réflexions dans la lame avec la réduction d'amplitude associée  $R_B$  et la phase supplémentaire accumulée  $\delta_m \omega/c$ . La différence de marche  $\delta_m$  est donnée par  $\delta_m(\theta) = 2 n d(\theta) - \delta(\theta)$ . Le coefficient de transmission de la lame est donc modulé avec la fréquence de l'onde incidente. Comme la conservation de l'énergie impose l'égalité  $|t_{lame}(\theta, \omega)|^2 + |r_{lame}(\theta, \omega)|^2 = 1$ , la réflectivité de la lame  $R_{lame}(\theta, \omega) = |r_{lame}(\theta, \omega)|^2$  se trouve de même affectée par la fréquence. La finesse étant directement liée aux pertes utiles et donc à  $R_{lame}(\theta, \omega)$ , elle va être également affectée par cette modulation, comme l'amplitude des différents signaux.

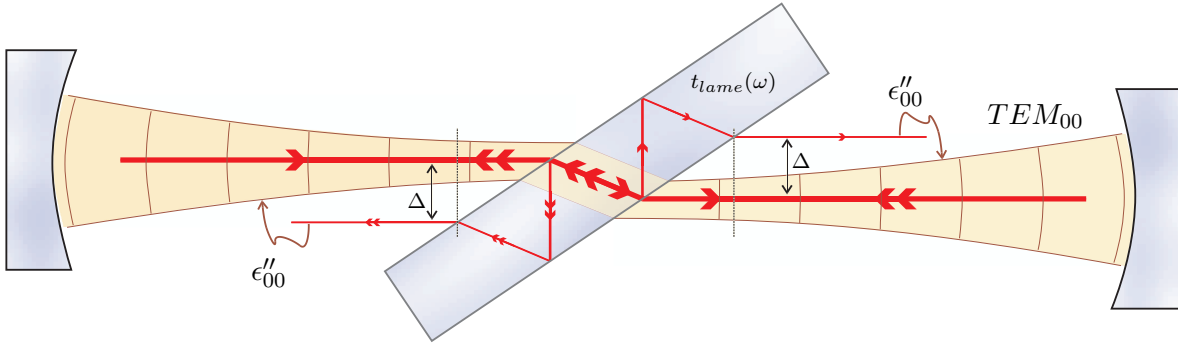


FIG. 3.14 – **Transmission de la lame et re-couplage dans le mode fondamental de la cavité.** Dans le résonateur, à chaque traversée de la lame une faible partie du mode  $TEM_{00}$  est réfléchi deux fois dans la lame avant d'être re-couplée, avec le coefficient  $\epsilon''_{00}$ , dans le mode fondamental  $TEM_{00}$ .

Le coefficient  $\epsilon''_{00}$  est lié principalement au décalage  $\Delta$  entre les deux champs transmis et peut être déterminé d'après l'approche décrite dans l'Annexe A. La modification de la position du "waist"  $\Delta z$  induite par la différence de chemin parcouru des deux faisceaux a également une influence, mais reste négligeable en raison du faible écart introduit ( $\delta_m \sim 350 \mu\text{m}$ ).

Les principales grandeurs représentées sur la figure 3.13 peuvent s'exprimer de la manière suivante en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ , de l'épaisseur  $e$  et de l'indice  $n$  de la lame :

$$d(\theta) = \frac{e}{\sqrt{1 - \sin^2(\theta)/n^2}} \quad (3.9)$$

$$\delta(\theta) = \frac{2 d(\theta) \sin^2(\theta)}{n} \quad (3.10)$$

$$\Delta(\theta) = \frac{d(\theta) \sin(2\theta)}{n} \quad (3.11)$$

  titre d'indication, pour des lames de  $150 \mu\text{m}$  d'épaisseur et à l'incidence Brewster  $\theta_B \sim 56,3^\circ$ , la longueur parcourue dans la lame est  $d(\theta_B) = 180 \mu\text{m}$  et l'écart entre les deux faisceaux transmis  $\Delta(\theta_B) = 110 \mu\text{m}$ .

Comme  $\Delta$ , le coefficient de couplage  $\epsilon''_{00}$  est fonction de l'angle d'incidence. Il est ainsi nécessaire de caractériser la dépendance angulaire de  $\epsilon''_{00}$  pour quantifier son influence sur la transmission  $t_{\text{lame}}(\theta, \omega)$ . La figure 3.15 (a) illustre les variations de  $\epsilon''_{00}$  en fonction du rapport  $\Delta/\omega_0$ . Pour notre configuration de cavité, possédant une longueur  $L_{\text{cav}} = 75 \text{ cm}$  et des miroirs de 6 m de rayons de courbure, le waist du mode fondamental est  $\omega_0 = 560 \mu\text{m}$  (cf. Annexe A). Ainsi, pour cette configuration  $\Delta/\omega_0 \sim 0,2$  ce qui correspond à  $\epsilon''_{00} \sim 0,96$ . Les figures 3.15 (b) et (c) indiquent respectivement l'évolution de  $\Delta$  et  $\epsilon''_{00}$  avec l'angle d'incidence et montrent l'apparition d'un extremum. En effet l'écart  $l$    la surface de la lame entre les champs transmis (cf. figure 3.13) augmente de manière croissante avec  $\theta$ , cependant l'angle de la lame par rapport à l'horizontale ( $\pi/2 - \theta$ ) compense cette variation en rapprochant les deux faisceaux transmis et ceci à partir d'un angle environ égal à  $50^\circ$ .

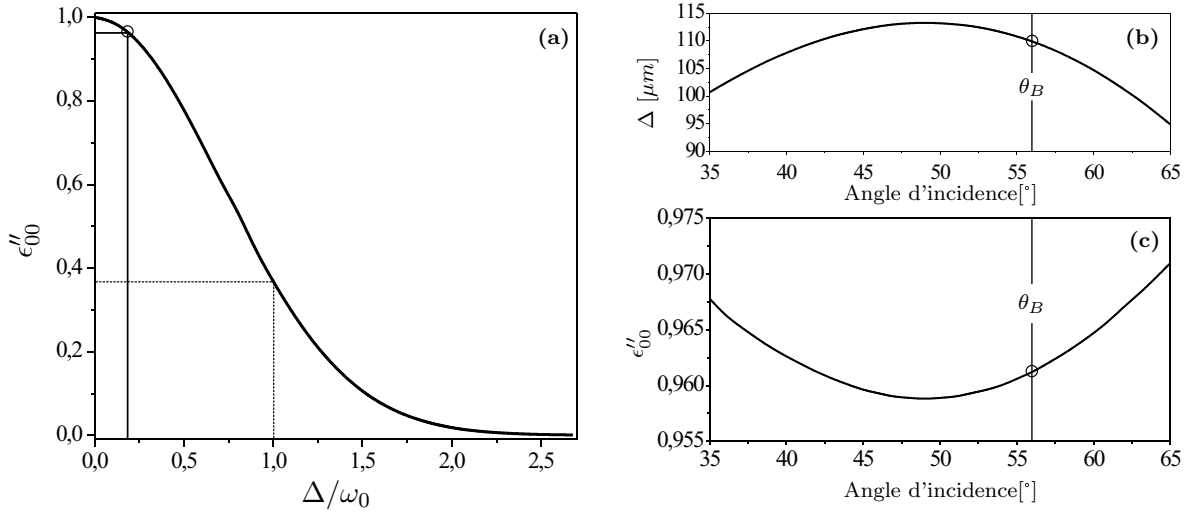


FIG. 3.15 – **Coefficient de couplage  $\epsilon''_{00}$  et angle d'incidence.** (a) représente l'évolution du coefficient de couplage  $\epsilon''_{00}$  en fonction du rapport  $\Delta/\omega_0$ . (b) et (c) illustrent respectivement les variations de  $\Delta$  et de  $\epsilon''_{00}$  avec l'angle d'incidence.

Finalement les variations du coefficient de couplage autour de l'angle de Brewster restent faibles ( $\sim 1\%$ ) et nous considérons pour la suite  $\epsilon''_{00} = 0,96$  constant sur la gamme d'angles utilisés. Dans le cas d'une cavité où les modes sont dégénérés (configuration confocale par exemple) on peut noter qu'en toute rigueur, à chaque traversée de la lame, la quantité  $1 - |\epsilon''_{00}|^2$  est re-coupl e dans les modes transverses d'ordre supérieurs. Ceci n'est pas pris en compte ici et il faudrait alors exprimer  $t_{\text{lame}}$  comme une fonction de l'ordre  $(m, n)$  des modes.

### 3.3. Cavité Brewster

Avec la transmission et la réflexion effective, nous sommes en mesure d'exprimer la fonction de transfert de l'ensemble des signaux issus de la cavité ainsi que la finesse, mais cette fois en prenant en compte l'effet des réflexions internes de la lame.

Cependant avant de poursuivre, il est instructif d'analyser plus en détail l'effet de l'interférence du mode  $TEM_{00}$  sur la répartition spatiale du champ réfléchi par la lame. Lorsque la différence de phase conduit à une interférence constructive en transmission, elle devient par conservation de l'énergie, destructive en réflexion. La répartition spatiale (cf. figure 3.16) au centre du spot réfléchi fait alors apparaître une frange sombre verticale (b). À l'inverse, lorsque la différence de phase conduit à une interférence destructive en transmission et donc constructive en réflexion, la lumière réfléchie est alors caractérisée par un spot brillant (a). Ceci signifie que lorsque les pertes sont minimales, la finesse est maximale comme la transmission de la lame et on observe une frange sombre sur le faisceau réfléchi. Ainsi, un minimum de finesse et donc de transmission correspond à un spot brillant observé en réflexion.

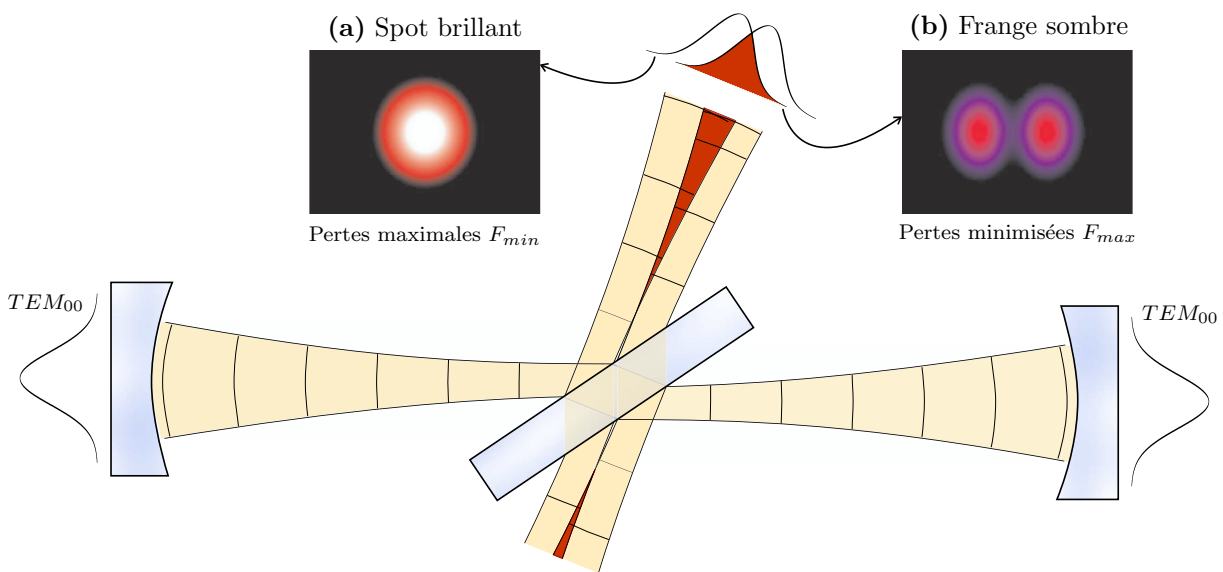


FIG. 3.16 – **Mode propre de la cavité Brewster.** Propagation du mode  $TEM_{00}$  dans la cavité. Des franges d'interférence sont observées en réflexion, elles dépendent de la valeur de l'angle et de la fréquence. Lorsqu'un spot brillant (a) est visible en réflexion, les pertes sont alors maximales ( $F_{min}$ ). Au contraire, une frange sombre est obtenue (b) lorsque les pertes de la lame sont minimisées ( $F_{max}$ ). Les profils en intensité (a) et (b) correspondants respectivement aux figures d'interférence constructive et destructive, ont été simulés.

## 3.3.4.2 Finesse de la cavité Brewster

Il est maintenant simple de suivre l'évolution de la finesse avec la fréquence. En effet, celle-ci est maximale lorsque la transmission de la lame est maximale (les pertes sont alors minimis es) et donc lorsqu'une frange sombre est observ e en réflexion. Au contraire, la finesse est minimale si les pertes de la lame sont  lev es et donc si un spot brillant est observé. Pour passer d'une frange sombre à un spot brillant, il faut que  $2\pi \delta_m \Delta\nu/c = \pm\pi$  ce qui induit une période de modulation en fréquence pour deux maxima consécutifs d'environ 800 GHz ( quivalente en longueur d'onde   1,2 nm). Les mêmes effets apparaissent ensuite en fixant la fréquence et en modifiant l'angle de la lame. La différence de marche  $\delta_m(\theta) = 2n d(\theta) - \delta(\theta)$  est en effet modifi e avec  $\theta$  et il faut alors tourner la lame d'un angle tel que  $\omega/c \Delta\delta_m(\theta) = \pm\pi$  pour passer d'une frange sombre à un spot brillant. Ceci permet d'estimer la période entre deux franges consécutives à 0,35 .

L'évolution de la finesse   fréquence fixe (ou sur un faible intervalle de fréquence comme la plage monomode du laser  $\sim 40$  GHz) avec l'angle de la lame peut à présent s'analyser simplement. Globalement, plus l'angle s'approche de l'incidence Brewster et plus la finesse augmente. Cette évolution, déjà observ e sur la figure 3.12, est maintenant modul e par l'interférence induite par la lame où les maxima et minima de finesse correspondent respectivement à une frange sombre (FS) et un spot brillant (SB) observés en réflexion sur la lame. Ensuite lorsqu'on s'approche de l'angle de Brewster, l'amplitude de modulation s'affaiblit car le contraste de l'interférence diminue avec l'amplitude du champ  $E_t''(\omega) \propto R_B \times E_t'(\omega)$  (cf. relation 3.8). Finalement cette modulation disparaît à l'angle exact de Brewster. Cette analyse se retrouve dans l'évolution simul e de la finesse avec l'angle de la lame (cf. figure 3.17).

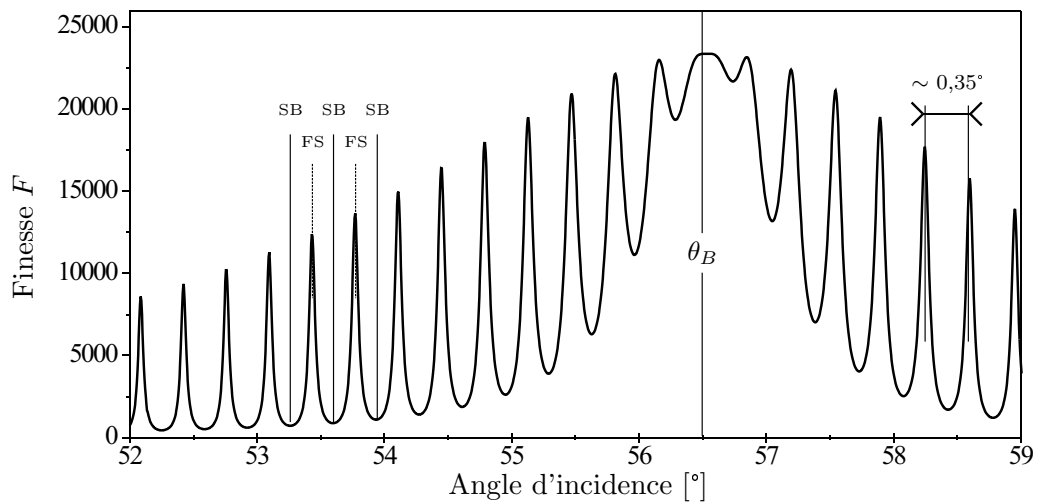


FIG. 3.17 –  volution de la Finesse avec l'angle d'incidence. La finesse  $F$  est simul e d'après la relation 3.12 pour des angles d'incidence compris entre 52  et 59 .

On a inclus à présent la transmission effective de la lame dans l'expression de la finesse :

$$F(\theta, \omega) = \pi \cdot \frac{\sqrt{R} |t_{lame}(\theta, \omega)|}{1 - R |t_{lame}(\theta, \omega)|^2} \quad (3.12)$$

#### 3.3.4.3 Analyse des signaux transmis par la cavité Brewster dans la configuration d'injection par réflexion sur la lame

Nous avons montré dans la section 3.3.2 que l'amplitude du signal transmis par la cavité était fortement affecté par les pertes réelles de la lame. On s'attend donc à ce que celle-ci soit également modulée par l'interférence et qu'un maximum d'amplitude transmise corresponde à un maximum de finesse. Cependant, contrairement à la finesse qui est seulement liée aux pertes, le signal transmis dépend également de la façon dont la lumière est injectée dans la cavité et par où on l'observe.

Par ailleurs, nous avons vu que la structure spatiale du mode  $TEM_{00}$  présentait soit une frange sombre en réflexion pour un maximum de finesse, soit un spot brillant pour un minimum de finesse. Ainsi dans la configuration d'injection par réflexion sur la lame, le profil considéré gaussien du faisceau laser incident, ne permet pas un recouvrement spatial optimal avec le mode propre  $TEM_{00}$  de la cavité au voisinage d'une frange sombre. On s'attend donc à observer pour les angles correspondant à un maximum de finesse, une forte diminution d'amplitude transmise liée à un mauvais couplage spatial. Un phénomène de compétition apparaît alors entre l'augmentation d'amplitude liée à la baisse des pertes et sa diminution induite par un couplage spatial non optimal. Cette évolution est bien observée sur la figure 3.18 illustrant une simulation du signal transmis en fonction de l'angle d'incidence et sa finesse correspondante.

Ainsi, pour modéliser le signal transmis, il faut prendre en compte le couplage de la deuxième réflexion interne de la lame lors de l'injection. Ceci se fait automatiquement avec la définition de  $|r_{lame}(\theta, \omega)|^2$  lorsqu'on l'inclut dans l'expression de la fonction de transfert liée au signal transmis. Elle s'exprime maintenant comme :

$$H_{trans}(\theta, \omega) = \frac{T \cdot |r_{lame}(\theta, \omega)|^2}{\left| 1 - R \cdot t_{lame}^2(\theta, \omega) \cdot e^{-i2\frac{\omega}{c}[L_{cav} - \delta(\theta)]} \right|^2} \quad (3.13)$$

La longueur de la cavité  $L_{cav}$  reste fixe mais la longueur parcourue dans l'air  $L_{cav} - \delta$  varie avec l'angle de la lame.

À titre de comparaison avec l'expérience nous avons également représenté sur la figure 3.18 l'amplitude du signal transmis mesurée précédemment sur les spots brillants.

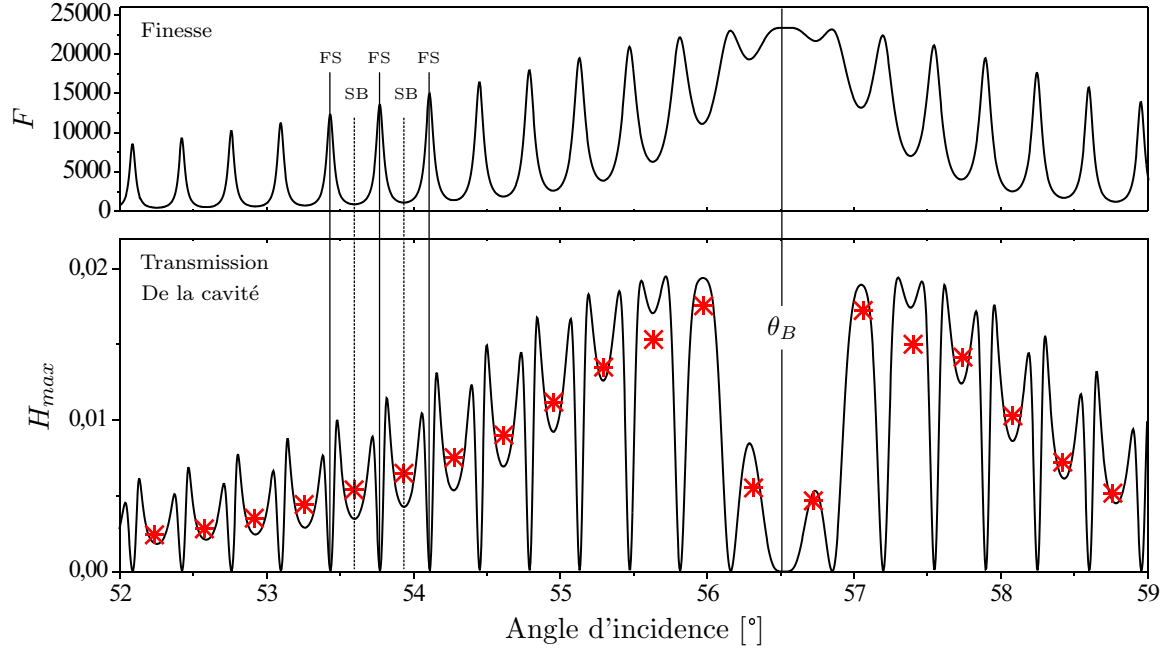


FIG. 3.18 – * volution de la Finesse et du signal transmis avec l'angle*. L'interférence li e aux réflexions interne dans la lame induit des modulations prononc es sur la finesse et le signal transmis. Les \* ont été mesur es pour chaque angle correspondant à un spot brillant observé en réflexion (SB : Spot Brillant et FS : Frange Sombre).

Celle-ci montre globalement un accord correct avec la modélisation mais pour mettre plus en évidence l'influence de la lame, des mesures ont été effectu es avec un pas angulaire permettant de décrire finement plusieurs franges consécutives autour de l'angle de Brewster. Ces résultats sont illustrés sur la figure 3.19 représentant le signal transmis, le signal ré-injecté et la finesse. On peut observer que ces mesures correspondent bien aux modélisations et valident ainsi notre approche.

De plus, on peut voir que la prise en compte des effets d'interférence conduit à une valeur deux fois supérieure des pertes de la lame. Rappelons que le facteur  $A_B \sim 1 - \beta$  prend en compte à la fois les pertes par diffusion  $2A_{diff}$  sur les deux surfaces de la lame (entrée et sortie) et les pertes par absorption  $A_{abs}$  dans la lame. Si on considère un coefficient d'absorption linéaire  $\alpha_{lame} \sim 10^{-3}/cm$  typique pour ce type de verre, on peut estimer  $A_{abs}$  à  $2 \times 10^{-5}$  et les pertes par diffusion sur une des deux surfaces sont alors de l'ordre de  $3,5 \times 10^{-5}$ , ce qui témoigne de la très bonne qualité de surface de la lame.

#### 3.3.4.4 Alignement de la cavité Brewster pour l'application à la spectroscopie

Pour ne pas induire de distortions sur la ligne de base des spectres, l'effet d'interférence crée par la lame doit être le plus faible possible sur la gamme spectrale sond e. Cet aspect est essentiel pour l'application à la spectroscopie. Une possibilité pour déterminer



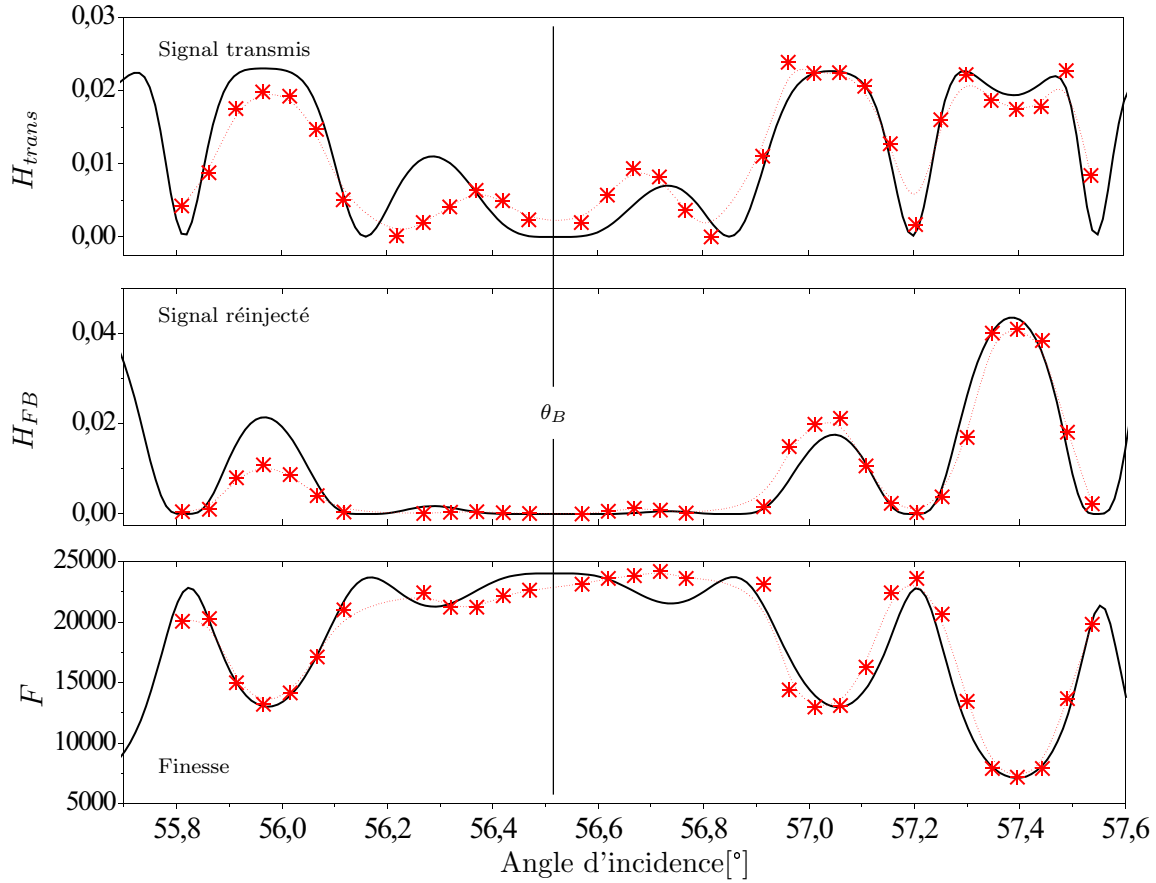


FIG. 3.19 – **Comparaison expérience / modélisation** . Les différents signaux sont mesurés pour des faibles écarts angulaires autour de l’angle de Brewster. La modélisation des signaux est ajustée aux données expérimentales en modifiant les pertes de la lame, on obtient finalement  $A_B \sim 9,0 \times 10^{-5}$ . Cette figure montre globalement un très bon accord à la fois pour la finesse, le signal ré-injecté et la transmission de la cavité. La finesse est déterminée en mesurant le temps de ring down de la cavité (cf. section 4.3)

la meilleure paramétrisation est de considérer l’évolution du signal transmis par la cavité avec la longueur d’onde. Celle-ci est illustrée sur la figure 3.20 et montre une modulation de forme sinusoïdale de période égale à 1,2 nm correspondant à environ 800 GHz.

Au voisinage d’un spot brillant (1), seul le mode fondamental est excité donnant lieu à un profil transmis parfaitement gaussien  $TEM_{00}$ . L’amplitude est alors maximale. Au contraire, pour une frange sombre (4), le recouvrement spatial du faisceau incident avec celui des modes propres de la cavité permet d’exciter seulement le mode transverse supérieur  $TEM_{01}$  ayant une amplitude bien plus faible. Nous avons vu d’ailleurs dans ce cas, qu’en raison de la répartition gaussienne du faisceau incident, aucune lumière ne pouvait être couplée dans le mode fondamental. On peut également remarquer dans les cas intermédiaires (2) et (3), que les deux modes précédents sont excités au cours d’un même balayage en fréquence. Cependant, plus on s’approche d’une frange sombre et plus, le couplage du mode  $TEM_{00}$  devient faible par rapport au mode  $TEM_{01}$ .

Cependant, les variations d'amplitude transmise sont faibles au voisinage d'un spot brillant si on considère la plage de balayage monomode restreinte de notre laser ( $\sim 40$  GHz) compar e à la période de modulation observ e ( $\sim 800$  GHz). Cette position correspond de plus à un maximum d'intensité r inject e et   un minimum de variation de finesse ce qui limite l'effet des interférences pouvant produire des distorsions sur la ligne de base des spectres.

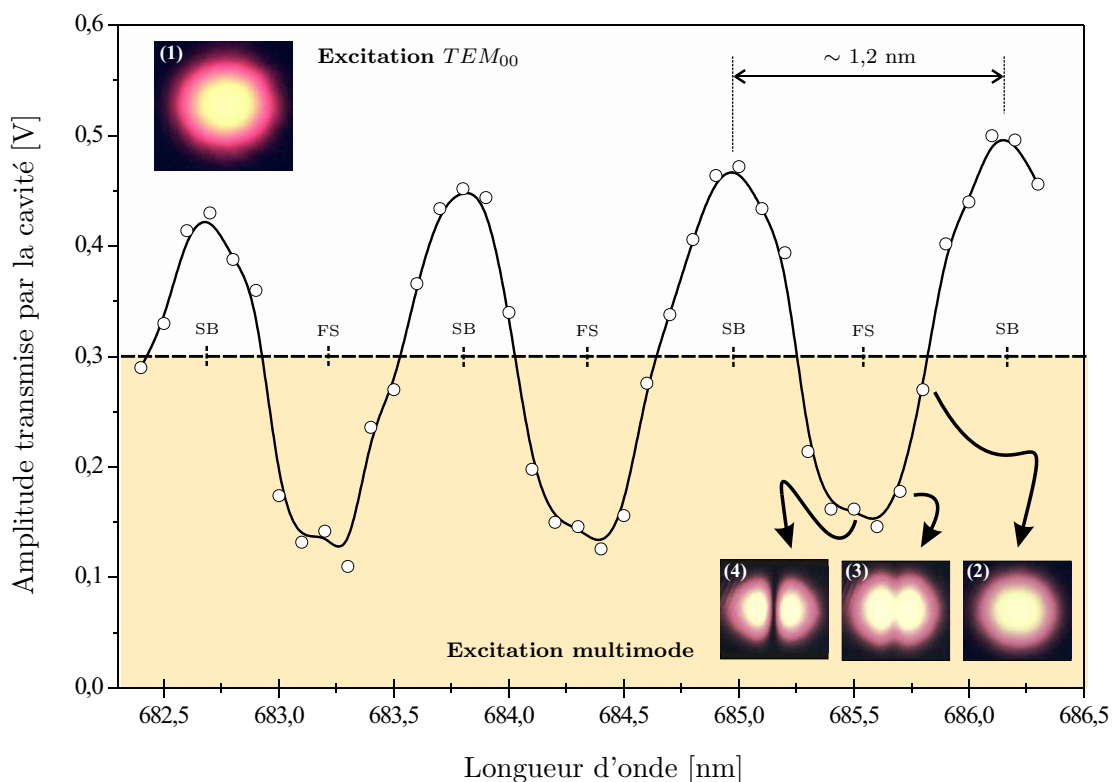


FIG. 3.20 – * volution de l'amplitude maximale transmise avec la longueur d'onde. Les profils transverses indiqués ont été mesurés avec une webcam. Les images obtenues correspondent à la transmission de la cavité int gr e sur plusieurs dizaines de ms. Ces images montrent les différents modes transverses excités au cours d'un balayage en fréquence. L'incrémentation de la longueur d'onde est obtenue en modifiant de manière grossière l'angle du réseau de l'ECDL (pas d'environ 0,1 nm). La courbe noire repr sent e correspond à un traitement de "spline".*

De manière générale, l'approche expérimentale employ e est d'ajuster l'angle de la lame pour obtenir un spot brillant en réflexion puis d'aligner la cavité en optimisant l'amplitude du signal (celle du mode  $TEM_{00}$ ) transmis par les miroirs. Ceci permet à la fois d'optimiser le couplage spatial du mode fondamental de la cavité et de minimiser l'effet des interférences sur la ligne de base des spectres. Les mesures illustr es sur la figure 3.11 puis dans la section 3.3.3 pour la lame de microscope ont été obtenues avec cette procédure d'alignement.

## 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps décrit de manière phénoménologique les propriétés d'une diode laser couplée à un résonateur Fabry Perot de haute finesse. Deux effets principaux ont été caractérisés. D'une part, l'affinement spectral de l'émission laser, devenant bien inférieure à la largeur des modes de la cavité et garantissant ainsi un passage en résonance monochromatique. D'autre part, l'effet de verrouillage de la fréquence du laser sur celles des modes de la cavité qui permet l'obtention de profils de transmission très élargis avec un faible niveau de bruit pour des vitesses de balayage élevées.

Dans un deuxième temps, une configuration originale appelée cavité "Brewster" permettant l'asservissement optique a été étudiée. Les propriétés de cette cavité et notamment l'effet des interférences induites par la faible épaisseur de la lame utilisée ont été caractérisés précisément grâce aux effets de la rétroaction optique.

On peut brièvement résumer les principaux aspects observés. Tout d'abord, l'évolution avec l'angle d'incidence du maximum des pics de transmission a montré l'existence d'un maximum qui a pu être caractérisé. Ensuite, comme les pertes "utiles" de la lame varient avec l'angle d'incidence, la finesse du dispositif peut être modifiée et nous avons montré que des valeurs comprises entre 1 000 et 20 000 pouvaient être atteintes. Enfin, pour les applications à la spectroscopie où la fréquence du laser est balayée sur plusieurs dizaines de GHz, nous avons vu que la cavité devait être alignée sur un spot brillant (observé en réflexion) pour limiter d'éventuelles distortions sur la ligne de base des spectres.

# Chapitre 4

## Méthodologies pour la mesure d'absorption haute sensibilité

### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'asservissement optique est utilisé avec la configuration d'injection par réflexion sur la lame "Brewster", pour exciter les modes successifs de la cavité et permettre un régime d'acquisition mode par mode. Nous allons décrire deux approches expérimentales différentes permettant la mesure d'absorption avec une très haute sensibilité.

Tout d'abord la CRDS, consistant comme nous savons à mesurer la durée de vie des modes de résonance après interruption de l'intensité incidente. À cet effet nous décrirons un schéma de coupure original reposant sur le contrôle du courant d'injection de la diode laser et nous détaillerons également la procédure de traitement utilisée pour extraire le temps de ring down des signaux observés. Puis dans un deuxième temps, la CEAS reposant sur la mesure du maximum d'amplitude transmis par les modes de résonance sera également décrite. Nous avons vu en effet dans le chapitre précédent que cette mesure était possible grâce à la rétroaction optique.

Les propriétés et les performances de ces deux approches sont caractérisées à travers les spectres de certaines transitions de la bande  $b^1\Sigma_g^+ (\nu' = 1) \leftarrow X^3\Sigma_g^- (\nu'' = 0)$  de l'oxygène. Nous mettrons en évidence de manière générale, la pertinence de l'asservissement optique pour la mesure d'absorption hautement sensible obtenue avec l'utilisation des cavités de haute finesse.

## 4.2 Aspects expérimentaux

L'approche expérimentale repose sur le schéma d'injection décrit dans la section 3.3.1. La cavité "Brewster" est utilisée pour créer la rétroaction optique adéquate permettant d'asservir temporairement la fréquence du laser à celle des modes de la cavité.

### 4.2.1 Dispositif optique

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.1. La source laser utilisée est une diode laser à cavité étendue (Newport modèle 2010M) en configuration Littman [77], accordable entre 670 et 690 nm. Ce laser possède une puissance de 7 mW et une largeur spectrale inférieure au MHz pour des temps d'observation de l'ordre de 50 ms. La plage de balayage monomode est obtenue grâce à une cale piézoélectrique permettant la rotation fine de l'angle du réseau, elle est d'environ 40 GHz ( $\sim 0,05$  nm). La cavité de haute finesse est constituée de deux miroirs haute réflectivité  $R \sim 0,99997$  (Société Los Gatos). Ces miroirs ont un diamètre de 2 cm et un rayon de courbure de 6 m. La lame utilisée est une lamelle de microscope de  $150 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Un polariseur ayant un taux d'extinction de  $3 \times 10^{-5}$  affine la polarisation horizontale de l'onde incidente définie à quelque  $10^{-2}$  en sortie du laser. Enfin, un miroir fixé à une membrane piézoélectrique permet un réglage fin de la phase de l'onde réinjectée. Notons qu'au préalable,  $L_0$  est ajustée avec une platine de translation micrométrique pour correspondre à un multiple entier de  $L_{cav}$ .

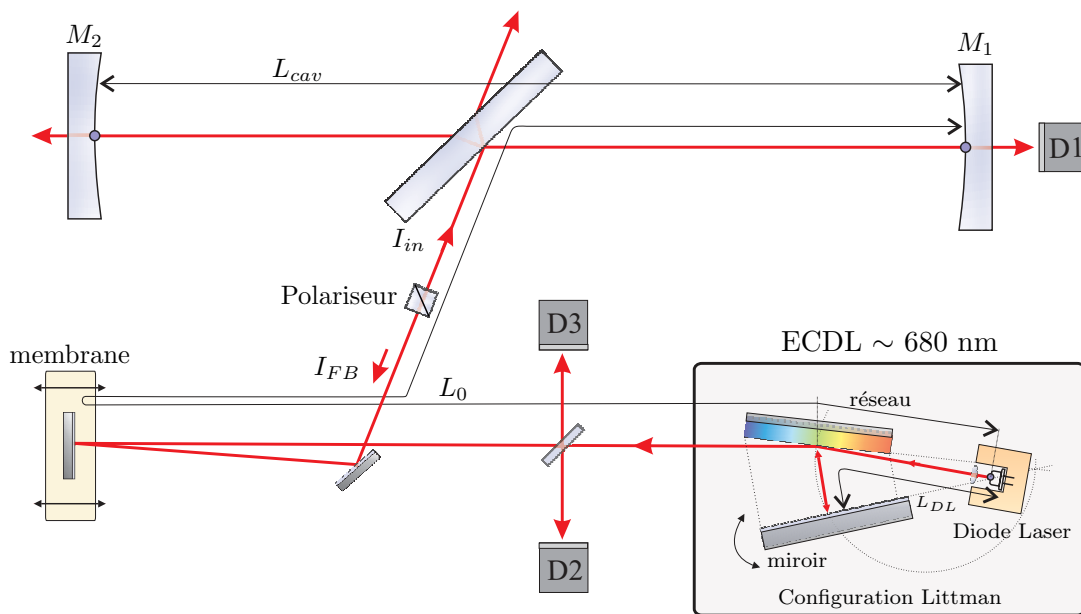


FIG. 4.1 – **Schéma du dispositif expérimental.** Injection de la cavité Brewster avec une ECDL en configuration Littman. Trois photodiodes sont utilisées, D1 pour la mesure du signal transmis, D2 pour la puissance incidente et D3 pour le signal réinjecté.

## 4.2.2 Principe de l'acquisition mode par mode

La fréquence du laser est balayée de manière à exciter rapidement les modes successifs de la cavité. L'absorption moléculaire  $\alpha(\nu)$  d'une espèce présente au sein du résonateur peut être déterminée en mesurant pour chaque mode excité, soit le temps de ring down (CRDS) soit l'amplitude maximale transmise (CEAS). Les deux approches seront considérées par la suite.

Dans le cas de la CRDS, on peut rappeler que le temps de ring down  $\tau_{rd}$  et l'absorption moléculaire sont directement liés par la relation :

$$\frac{1}{c \cdot \tau_{rd}(\nu_i)} = \alpha(\nu_i) + \Gamma(\nu_i) = \alpha_{tot}(\nu_i) \quad (4.1)$$

où  $\alpha_{tot}(\nu_i)$  est l'absorption équivalente totale,  $\alpha(\nu_i)$  et  $\Gamma(\nu_i)$  représentent respectivement l'absorption moléculaire et les pertes de la cavité exprimées en  $cm^{-1}$ . Ces grandeurs sont données à la fréquence du mode de résonance  $i$ .

Pour la CEAS, la mesure de l'amplitude des modes permet d'obtenir la fonction de transfert aux fréquences de résonance qui s'écrit pour la cavité Brewster :

$$T_{cav}(\nu_i) = \frac{I(\nu_i)}{|\epsilon_{00}|^2 \cdot I_{in}} = \frac{R_B T}{|1 - R T_B^2 e^{-\alpha(\nu_i) L_{cav}}|^2} \quad (4.2)$$

Les spectres d'absorption sont alors déduits des maxima d'amplitude transmis en appliquant la fonction inverse. Cette procédure est décrite dans la section 4.4.2 et nécessite de connaître la finesse de la cavité ou de manière équivalente son temps de ring down.

Pour ces deux approches, le temps de ring down doit donc être déterminé et le principe de sa mesure est détaillé dans la section 4.3.

Le schéma de principe de l'acquisition est illustré sur la figure 4.2. Un programme développé en LabView contrôle plusieurs cartes analogiques entrée – sortie. Un signal en dent de scie est généré par une carte NI-DACQ 6033 puis relié à la diode laser pour permettre le balayage fin de sa fréquence. L'amplitude de ce signal et son offset sont ajustés pour couvrir la plage de fonctionnement monomode du laser. Un signal de période identique est généré pour déclencher l'enregistrement des signaux (Trigg A). L'acquisition a lieu sur le front de montée représenté par **(a)** sur la figure 4.2. Les signaux correspondants à la puissance incidente (D1) et à la transmission de la cavité (D2) peuvent être enregistrés simultanément avec une carte d'acquisition Nu DAQ 9812. Cette carte de 12 bits a une fréquence d'échantillonnage maximale de 20 MHz. Les traitements informatiques nécessaires à la détermination de l'absorption pour chaque mode sont effectués durant la descente **(b)**.

## 4.2. Aspects expérimentaux

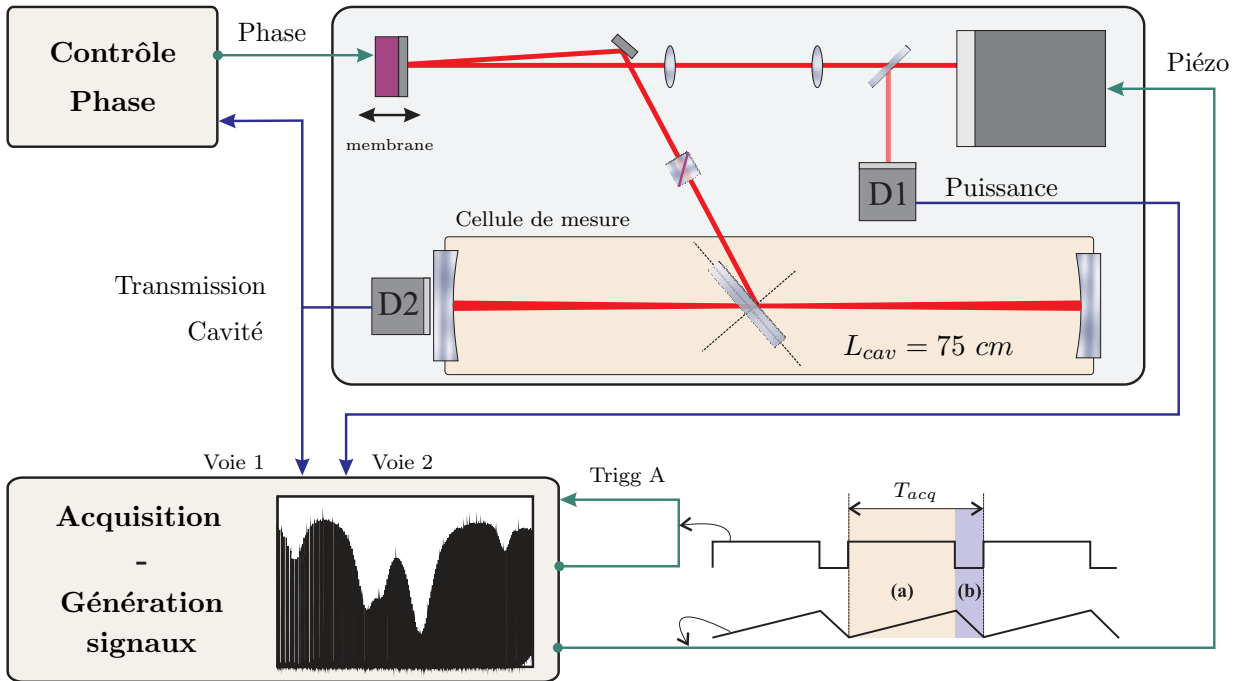


FIG. 4.2 – **Principe de l'acquisition.** Un programme d'acquisition développé en LabView contrôle à la fois la génération et l'enregistrement des différents signaux. Les signaux liés à la puissance et à la cavité sont enregistrés sur le front de montée (a), le traitement informatique permettant de déterminer l'absorption est effectué sur la descente (b). Un système de télescope formé par deux lentilles de 10 cm de focale a été ajouté pour optimiser le couplage spatial sur le mode  $TEM_{00}$  de la cavité, celui-ci est de l'ordre de 0,95.

La période  $T_{acq}$  des signaux générés est ajustée pour que la vitesse de balayage reste dans le régime des vitesses adiabatiques et garantisse ainsi une efficacité d'injection de 100% ( $E_{ff} = 1$ ). La valeur de  $T_{acq}$  dépend ainsi du taux de rétroaction optique et donc de l'angle de la lame. Dans la majorité des cas, on peut considérer  $T_{acq}$  environ égal à 100 ms ce qui correspond à la mesure de 10 spectres par seconde. De plus, en considérant une plage de balayage de l'ordre de 40 GHz et l'intervalle spectral libre de la cavité égal à 200 MHz ( $L_{cav} = 75 \text{ cm}$ ), environ 200 modes peuvent être excités par période. Des fréquences d'acquisition supérieures au kHz sont ainsi atteignables avec ce dispositif.

L'acquisition mode par mode permet l'échantillonnage de l'absorption par le peigne de mode de la cavité. Chaque point du spectre mesuré est rigoureusement equispacé sur l'axe des fréquences par l'intervalle spectral libre (ISL) de la cavité. L'asservissement optique permet en effet l'excitation des modes de la cavité sur un temps où les fluctuations de sa longueur (principalement liées aux vibrations et aux variations de température) sont très

faibles. L'échelle de fréquence des spectres est ainsi linéarisée "automatiquement".

Pour calibrer les spectres en fréquence, il est cependant nécessaire de connaître l'ISL de la cavité avec une bonne précision. Ce dernier peut être déterminé au % par une simple mesure de la longueur de cavité, sa précision peut cependant être considérablement améliorée en utilisant un étalon Fabry Perot ou une cellule d'iode externe. Les aspects liés à la calibration en fréquence sont décrits en détail dans le chapitre V et jusque là, l'échelle de fréquence des spectres sera exprimée en nombre de modes.

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'une condition à remplir pour pouvoir mesurer l'amplitude maximale des modes était que l'accord de phase soit vérifié. Cette condition est également importante en CRDS car elle permet d'obtenir une amplitude des signaux transmis maximale et donc la meilleure précision possible sur la mesure du temps de ring down. La phase de l'onde réinjectée doit donc être contrôlée et ajustée pour que l'accord de phase soit toujours vérifié.

### 4.2.3 Asservissement de la phase

Le dispositif permettant l'asservissement de la phase a été développé par D. Romanini au Laboratoire de Spectrométrie Physique (Grenoble). Ce module électronique autonome contrôle une membrane piézoélectrique montée sur un miroir de renvoi (cf. figure 4.2) et permet l'ajustement fin (par pas d'environ 10 nm) de la distance laser – cavité ( $L_0$ ).

Le principe de fonctionnement du dispositif repose sur l'analyse de la symétrie de la forme des modes transmis. Comme illustré sur la figure 4.3, cette analyse est effectuée par l'intermédiaire de la dérivée du signal transmis. Plus exactement, le signal de correction appliqué à la membrane correspond à la dérivée qui est discrétisée par détections de seuil en deux valeurs (positive et négative) puis enfin intégrée avec un temps d'intégration supérieur au balayage de plusieurs ISL.

Lorsque la forme du mode est symétrique, aucune correction n'est apportée à la membrane **(a)**, le signal intégré est nul. Si au contraire, la condition de phase n'est pas optimale **(b)**, la forme des modes est asymétrique et le signal intégré appliqué à la membrane est positif ou négatif selon les cas.

La bande passante de ce dispositif est de quelques dizaines de Hz et s'avère suffisante pour prévenir les dérives induites par les différentes sources de bruits tels que les vibrations, les ondes acoustiques et les effets thermiques inhérents à tout système. Nous avons observé, dans des conditions de laboratoire, que ce système permettait d'asservir la phase



## 4.2. Aspects expérimentaux

durant plusieurs heures consécutives.

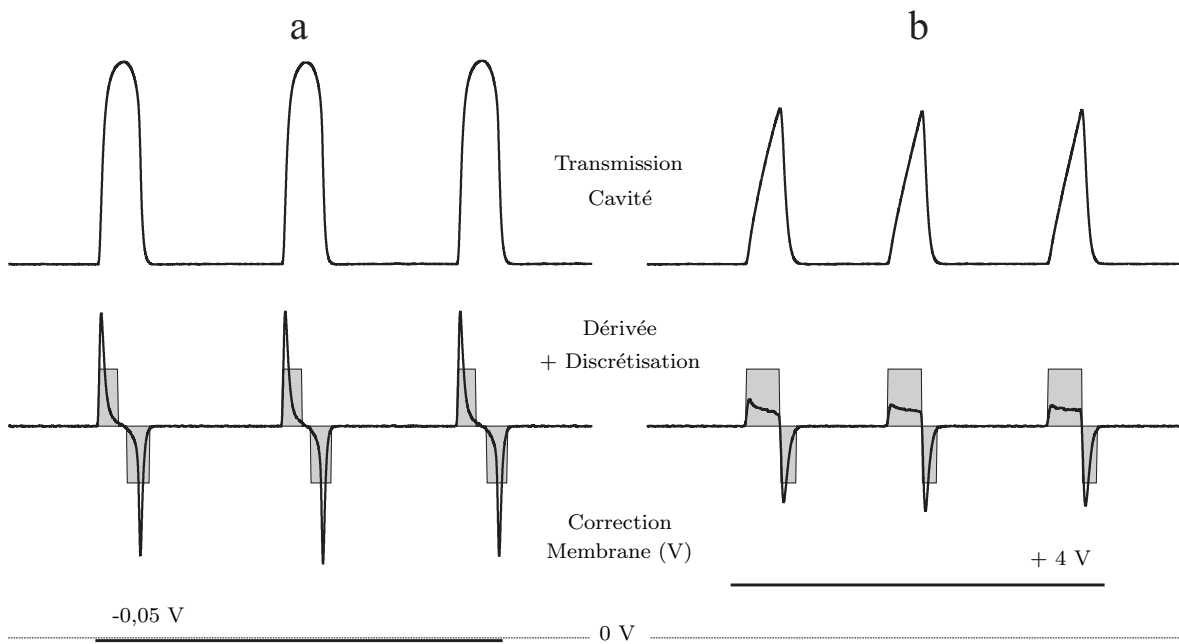


FIG. 4.3 – *Contrôle et ajustement de la phase réinjectée.* La dérivée du signal transmis par la cavité est numérisée puis intégrée pour constituer le signal de correction appliqué à la membrane piézoélectrique.

### 4.3 Technique CRDS mode par mode avec rétroaction optique (OF-CRDS)

Dans cette partie nous proposons une nouvelle méthode réalisant l'interruption optique et la détermination du temps de ring down. Le principe de la coupure repose sur le pilotage du courant d'injection de la diode laser, le faisant rapidement passer au dessous du seuil d'oscillation laser pour interrompre son émission.

#### 4.3.1 Interruption optique par contrôle du courant d'injection

##### 4.3.1.1 Principe de l'interruption

Un schéma de principe de l'interruption optique proposée est présenté sur la figure 4.4. Une rampe est appliquée à la fréquence du laser, lorsqu'elle coïncide avec la fréquence d'un mode de résonance, sa dispersion s'affine et elle reste verrouillée temporairement à celle du mode (Partie **(a)** de la figure 4.4). Les pics de transmission obtenus sont lisses et très élargis.

Le courant d'injection de la diode laser, fixé à une valeur  $I_{set}$  durant la rotation du réseau de la cavité externe, est alors modifié rapidement à une valeur  $I_{min}$  inférieure au seuil d'oscillation  $I_{seuil}$ . L'émission laser est interrompue et un événement ring down est enregistré (**(b)**). Ce principe d'interruption est adapté uniquement si le circuit d'alimentation en courant de la diode laser a une bande passante élevée par rapport à celle de la cavité. De manière équivalente, la coupure doit être plus rapide que le temps de réponse de la cavité. La bande passante de l'alimentation en courant du laser utilisé est de 1 MHz. Le temps de coupure déterminé expérimentalement à  $t_c \sim 0,34 \mu s$  se trouve suffisant pour des temps de ring down compris entre 3 et 15  $\mu s$  [76].

Après avoir enregistré la relaxation de la cavité, le courant est fixé à sa valeur initiale donnant lieu de nouveau à l'émission laser. Cette variation de courant (entre les états "on" et "off" du laser) crée une différence significative d'énergie dissipée par effet Joule dans le milieu actif du laser et donc de la température. Cet écart de température joue alors un rôle important sur la fréquence émise lors du ré-allumage. En effet, lorsque le laser est éteint ( $I_{min} < I_{seuil}$ ), la zone active se refroidit en raison de la quantité d'énergie dissipée plus faible et la longueur de la cavité laser se contracte. Au ré-allumage, la longueur de cavité est donc plus faible que lors de son fonctionnement "normal" et il en est de même pour la longueur d'onde émise. Celle-ci retrouve ensuite sa valeur après un temps caractéristique lié à l'inertie thermique du matériau. Notons qu'à l'inverse, la fréquence est plus grande lors du ré-allumage (**(c)**) et on peut définir  $\Delta\nu_{obs}$  comme l'écart de fréquence induit par la différence d'énergie dissipée dans le milieu laser.

### 4.3. Technique CRDS mode par mode avec rétroaction optique (OF-CRDS)

Il faut signaler que la thermorégulation du semiconducteur n'a pas d'influence sur les effets observés car sa réponse est très lente, typiquement de l'ordre du Hz.

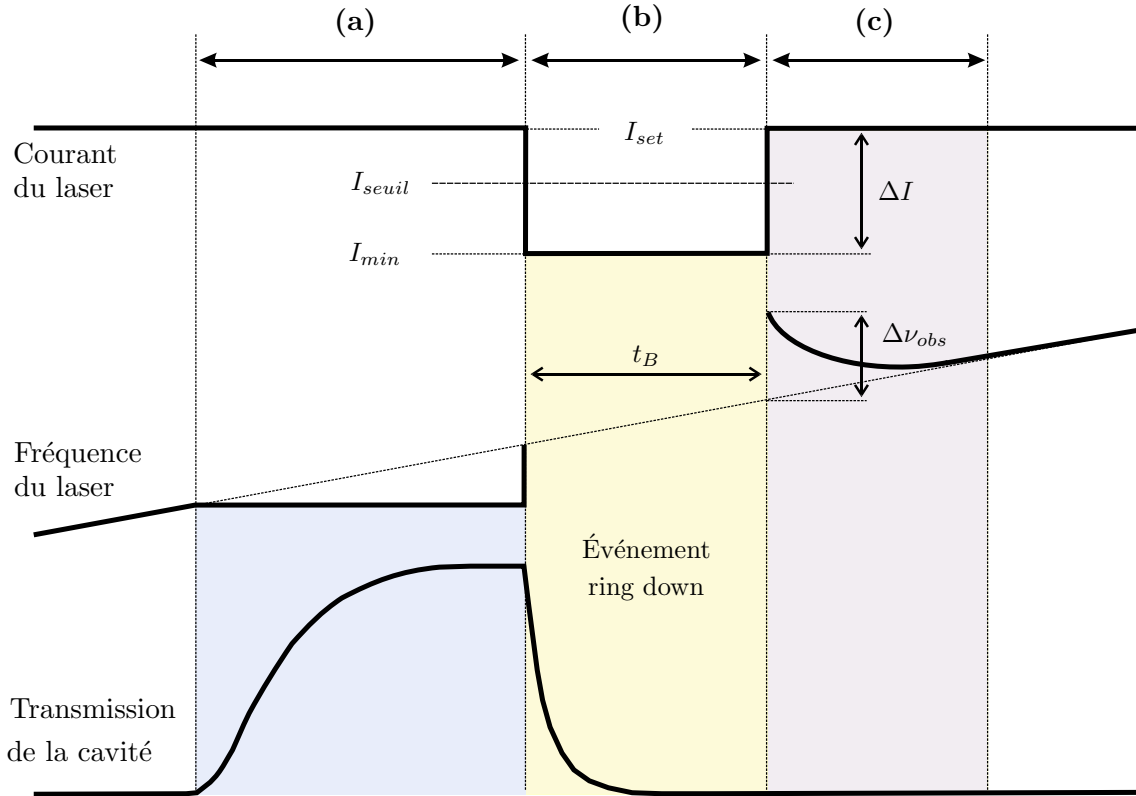


FIG. 4.4 – **Principe de l'interruption par courant.** Lors d'un passage en résonance sur un mode de la cavité, l'interruption optique est obtenue en modifiant le courant d'injection au dessous du seuil d'oscillation laser. Notons que la période (a) correspond au verrouillage de la fréquence du laser sur celle d'un mode et son influence sur la forme du signal transmis, (b) à l'interruption optique suivie d'un événement ring down et (c) à la relaxation thermique du milieu laser induite par la différence de courant appliqué.

#### 4.3.1.2 Sens de balayage de la fréquence

La fréquence observée lors du ré-allumage va alors être différente selon le sens de balayage appliqué et il est nécessaire de décrire, selon les cas, son éventuelle coïncidence avec les modes de la cavité. Pour illustrer ce comportement, nous avons enregistré le signal d'un étalon Fabry Perot pour les cas de balayages en fréquence décroissant (a) et croissant (b) représentés sur la figure 4.5. La fréquence est balayée ici sur presque un ISL de cet étalon ( $\sim 1$  GHz). Nous avons indiqué la position des modes de la cavité à titre d'exemple et l'interruption est déclenchée sur le mode  $i$ .

Dans le cas (a) où le sens de variation est décroissant, la fréquence observée lors du ré-allumage coïncide une nouvelle fois avec le mode  $i$  excité juste avant l'interruption. Si

on considère alors l'effet de la rétroaction optique, la fréquence se verrouille une nouvelle fois sur le mode  $i$  donnant lieu à une seconde interruption. Ceci peut même intervenir plusieurs fois de suite et induire de fortes instabilités sur les signaux observés.

Un régime de fonctionnement adéquat est obtenu dans le cas **(b)** (sens croissant). En effet, la fréquence émise lors du ré-allumage coïncide plus rapidement avec celle du mode suivant et permet d'augmenter le temps d'accrochage induit par la rétroaction optique.

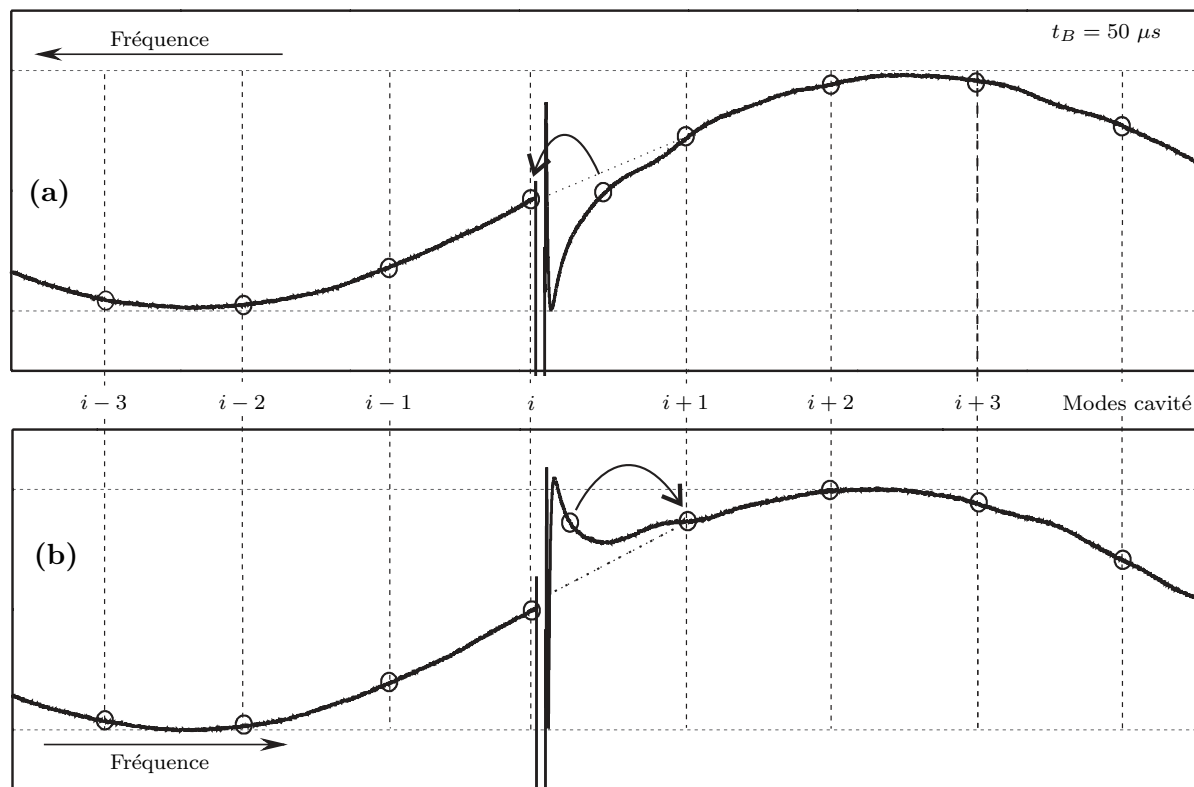


FIG. 4.5 – **Interruption optique et sens de balayage de la fréquence.** La position des modes de cavité est indiquée par des cercles. L'interruption optique est réalisée sur le  $i^{\text{ème}}$  mode et on observe lors du ré-allumage, le comportement de la fréquence par rapport à celle des modes de la cavité. Pour le sens décroissant **(a)**, la fréquence rencontre une nouvelle fois celle du mode précédemment excité alors que pour le sens balayage croissant **(b)**, la fréquence coïncide plus rapidement avec celle du mode suivant en augmentant la durée de l'accrochage. Notons que l'étalon Fabry Perot utilisé pour ces mesures a un ISL de 1 GHz.

Un exemple d'interruption bien paramétrée est représenté sur la figure 4.6. La fréquence du laser est balayée dans le sens croissant en permettant l'excitation de cinq modes consécutifs. Le signal transmis par la cavité est représenté avec et sans interruption et met bien en évidence le temps d'accrochage supplémentaire induit par la coupure. À partir de maintenant et dans la suite du manuscrit, la fréquence sera toujours balayée dans le sens croissant.

### 4.3. Technique CRDS mode par mode avec rétroaction optique (OF-CRDS)

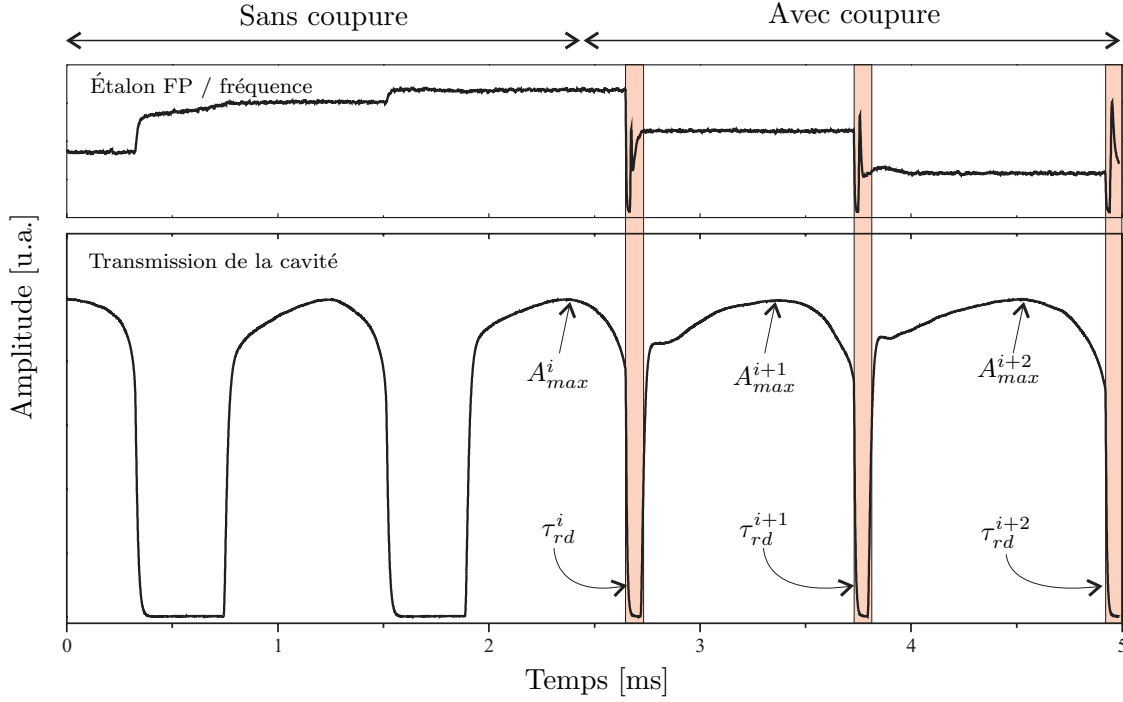


FIG. 4.6 – **Influence de la coupure optique sur le signal transmis.** Le signal transmis par la cavité et la fréquence (étalon Fabry Perot) sont indiqués avec et sans coupure. On observe l’augmentation significative de la gamme d’accrochage induite par la coupure.

#### 4.3.1.3 Paramétrisation de l’interruption

Pour une bonne paramétrisation de l’interruption (comme représenté sur la figure 4.6), la différence de fréquence observée lors du ré-allumage ne doit pas être trop importante. Plus précisément, après l’interruption du  $i^{\text{ème}}$  mode,  $\Delta\nu_{obs}$  doit rester inférieure à un ISL pour permettre l’accrochage du mode suivant  $i + 1$  et non celui de modes plus éloignés. Cette différence de fréquence  $\Delta\nu_{obs}$  induite par l’inertie thermique du milieu laser dépend comme nous l’avons vu de la différence de courant appliqué  $\Delta I = I_{set} - I_{min}$  mais également du temps de coupure  $t_B$ .

Si on considère uniquement l’influence du courant d’injection, plus  $\Delta I$  est grand et plus la différence d’énergie entre les états “on” et “off” est importante, il en est donc de même pour l’écart en fréquence  $\Delta\nu_{obs}$ . Ainsi, plus  $I_{min}$  est faible et plus  $\Delta\nu_{obs}$  est grand. Notons que pour la diode laser utilisée nous avons  $I_{set} = 100 \text{ mA}$  et  $I_{seuil} = 75 \text{ mA}$ . Pour limiter  $\Delta\nu_{obs}$  il semble donc pertinent de fixer  $I_{min}$  le plus près possible de  $I_{seuil}$ .

Cependant, lors de l’interruption, la puissance du laser peut présenter des “rebonds” induits par les oscillations de relaxation de la réponse du circuit d’alimentation en courant du laser. Ces rebonds sont mis en évidence sur la figure 4.7 représentant, pour deux valeurs différentes de  $I_{min}$ , l’évolution du courant d’injection et de la puissance émise lors de la coupure. Dans le premier cas (a), la valeur de  $I_{min}$  est fixée juste en dessous

de  $I_{seuil}$ . Les “rebonds” observés sur la puissance proviennent des oscillations du courant d'injection qui peuvent dépasser  $I_{seuil}$  en donnant lieu à l'émission laser. Dans le cas (b),  $I_{min}$  est ajusté à la valeur  $I_{opt}$  ( $\sim 50$  mA) pour que les oscillations du courant restent inférieures au seuil garantissant une interruption nette adéquate à la mesure du ring down.

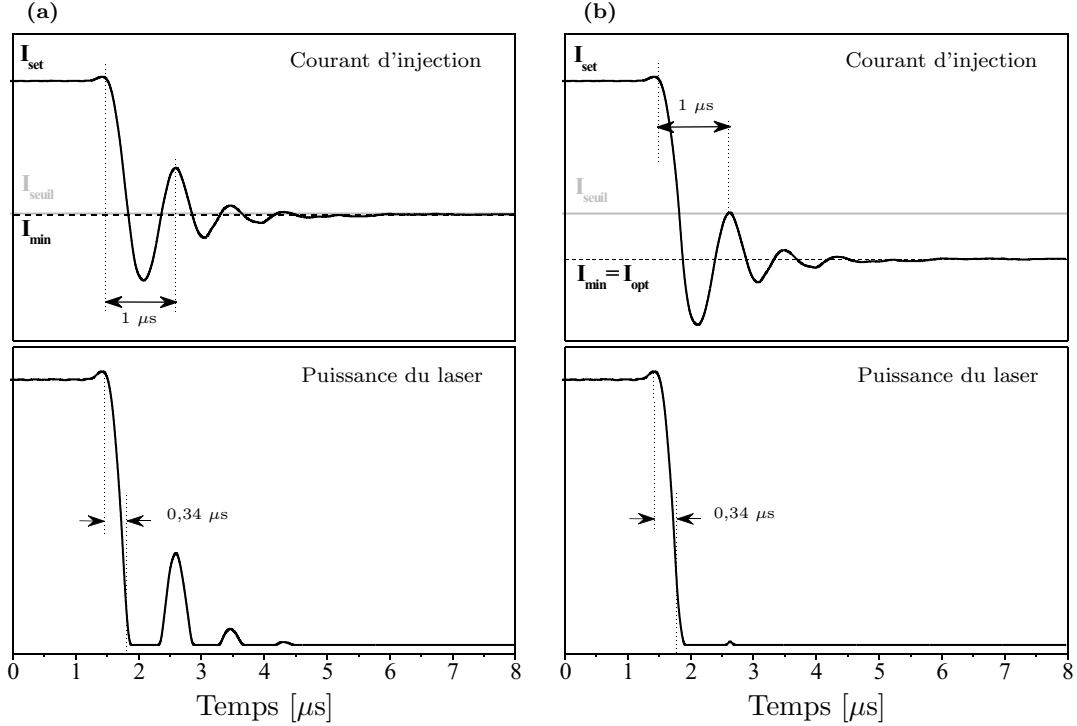


FIG. 4.7 – **Courant d'injection et puissance du laser.** Les oscillations de relaxation, liées à la réponse de l'alimentation en courant du laser, peuvent induire l'apparition de “rebonds” sur la puissance émise. Pour prévenir ceci,  $I_{min}$  doit être ajusté pour que lors de la coupure, le courant reste toujours inférieur à  $I_{seuil}$ . La période de modulation est de 1  $\mu s$  et le temps de coupure peut être estimé à 0,34  $\mu s$ .

Prenons en compte à présent l'influence de la durée de l'interruption  $t_B$ . En raison de l'inertie thermique du milieu, plus la coupure est longue et plus la différence de fréquence observée  $\Delta\nu_{obs}$  est grande. Nous avons vu, lorsque celle-ci était trop importante, que le signal transmis pouvait présenter des instabilités, comme des modes “manqués” si  $\Delta\nu_{obs} > ISL$ . Le paramètre  $t_B$  ne doit donc pas être trop grand pour garantir un signal transmis stable. Cependant, une condition nécessaire est que la durée de la coupure soit suffisante pour enregistrer une partie significative du signal ring down. C'est pourquoi  $t_B$  doit être fixé pour être le plus grand possible sans induire d'instabilités. En pratique il est ajusté en observant le signal transmis par la cavité.

Ce schéma d'interruption peut ainsi s'avérer parfois restrictif car pour des vitesses de balayages importantes, la valeur optimale de  $t_B$  obtenue ne permet pas toujours d'enregistrer la totalité du signal ring down et on est souvent conduit à prendre  $t_B \sim 3 \times \tau_{rd}$ .

#### 4.3.2 Traitement des signaux ring down

La procédure d'ajustement doit donc permettre l'obtention du temps de ring down à partir d'une portion restreinte du signal. Ceci n'est donc pas réalisable avec la procédure linéaire "standard", utilisée dans la plupart des systèmes CRDS, car elle nécessite de connaître l'offset du signal [109] souvent déterminé à la fin des signaux ring down (après la relaxation complète de l'intensité). On peut rappeler que pour ce traitement, il est tout d'abord nécessaire de soustraire l'offset avant d'appliquer la fonction logarithme, puis de réaliser l'ajustement linéaire [76]. Dans notre cas, l'offset  $V_0$  doit donc être un paramètre de l'ajustement au même titre que l'amplitude  $V_{max}$  et le temps de ring down  $\tau_{rd}$ . On peut d'ailleurs décrire le signal ring down d'après ces notations, comme :

$$V(t) = V_0 + V_{max} \cdot \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{rd}}\right\} \quad (4.3)$$

Diverses procédures ont été testées et implémentées dans notre programme d'acquisition LabView dans le but de traiter les signaux ring down avec un temps assez rapide pour permettre l'application temps réel mode par mode ( $\sim$  kHz). Pour plus d'information le lecteur trouvera dans [110] une revue complète des différents traitements permettant l'ajustement d'une décroissance exponentielle.

La méthode la plus commune est d'utiliser un ajustement non linéaire qui consiste à minimiser l'erreur quadratique  $\chi^2$  par une procédure itérative de Levenberg-Marquardt [111]. Cependant le temps d'exécution de ce traitement reste trop important ( $\sim$  50 ms avec un processeur 2GHz) pour des applications en temps réel et elle nécessite de plus, une estimation initiale des différents paramètres.

Une autre possibilité proposée par D. Halmer [112] consiste à traiter les signaux avec une procédure intégrale. En intégrant la relation 4.3, on peut écrire le signal ring down sous la forme :

$$V(t) = V_{max} + V_0 - \frac{1}{\tau_{rd}} \cdot \int_0^t V(t) \cdot dt + \frac{V_0}{\tau_{rd}} \cdot t \quad (4.4)$$

Cette expression est équivalente ensuite, en définissant une nouvelle variable  $X_i = \int_0^{t_i} V(t) \cdot dt$ , à une relation linéaire à deux variables  $X$  et  $t$  :

$$V(t) = A + B \cdot X + C \cdot t \quad (4.5)$$

Le paramètre  $B = -1/\tau_{rd}$  peut être alors déterminé par un simple ajustement multilinéaire beaucoup plus rapide que l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Avec cette procédure, le temps d'exécution pour le traitement d'un événement ring down est inférieur à 0,5 ms et elle se trouve ainsi très bien adaptée à des applications temps réel supérieur au kHz.

Pour évaluer la précision sur la mesure du ring down, un signal exponentiel "test" a été ajusté avec les différents traitements précédents. Ce signal "test" a été simulé (cf. partie

(a) de la figure 4.8) d'après les valeurs typiques du bruit technique, de l'amplitude, de l'offset et du nombre de points des signaux expérimentaux. La figure 4.8 (b) représente l'influence de la portion du signal  $\Delta t_{fit}$  utilisée (équivalente à  $t_B$ ) sur la précision obtenue par les différents traitements. La procédure intégrale montre une correspondance quasi-parfaite avec celle de Levenberg-Marquardt. Elle présente de plus une variation par rapport à la valeur réelle du ring down, inférieure à 0,25% pour des rapports  $\Delta t_{fit}/\tau_{rd}$  supérieurs à 1,2 et est donc parfaitement adaptée à nos besoins.

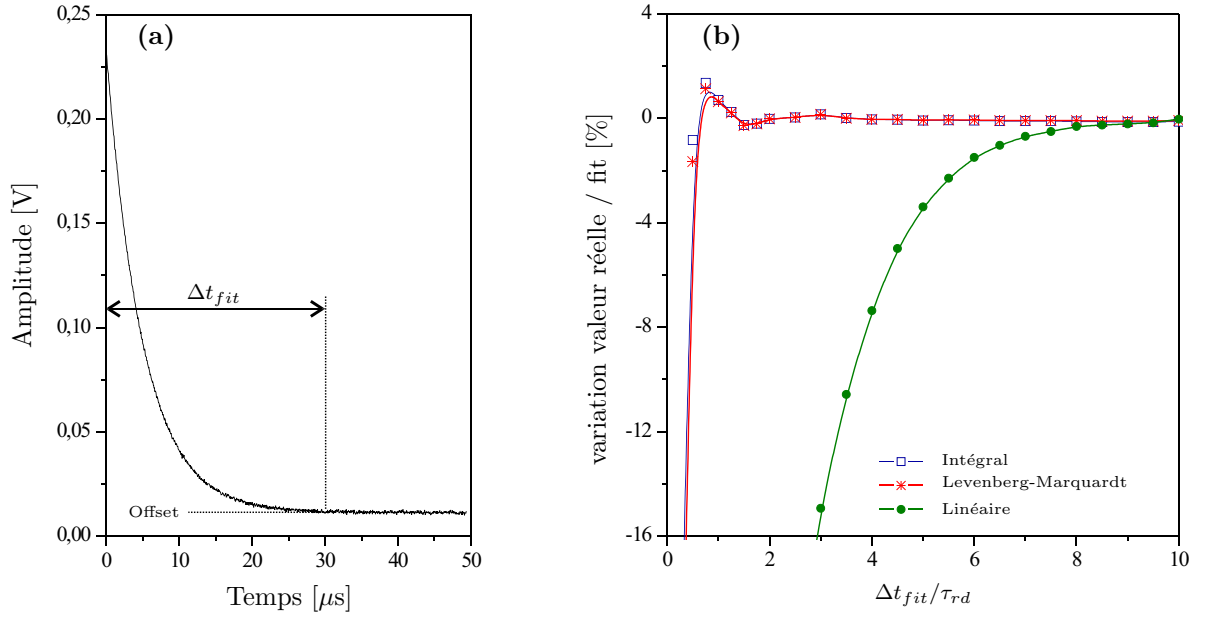


FIG. 4.8 – **Ajustement d'un événement ring down.** Les résultats fournis par plusieurs procédures d'ajustements sont comparés. (a) est un exemple de signal ring down simulé pour tester les procédures d'ajustement. (b) correspond à la variation observée entre la valeur réelle du ring down et celle donnée par l'ajustement. Cette variation est exprimée en fonction du rapport entre  $\Delta t_{fit}$  (représentant la portion ajustée du signal) et du temps de ring down  $\tau_{rd}$ . Les courbes associées aux points correspondent à un traitement de spline.

On peut noter par ailleurs qu'une autre procédure reposant sur la transformée de Fourier  $\tilde{V}(\omega)$  du signal ring down aurait pu être utilisée. En effet, pour une décroissance exponentielle, la constante de temps est directement proportionnelle au rapport des parties imaginaire et réelle de la transformée de Fourier du signal [110] :

$$1/\tau_{rd} = -\omega_F \cdot \frac{Re \left\{ \tilde{V}(\omega_F) \right\}}{Im \left\{ \tilde{V}(\omega_F) \right\}} \quad (4.6)$$

où  $\omega_F$  est la fréquence de Fourier. Cette procédure a été utilisée récemment pour des traitements rapides en temps réel [113] et conduit à des propriétés (temps de traitement et précision sur  $\tau_{rd}$ ) équivalentes à l'approche Intégrale.



#### 4.3.3 OF-CRDS mode par mode

Ce principe d'interruption optique et de traitement des ring down peut être utilisé pour une approche nouvelle de CRDS mode par mode reposant sur l'injection avec rétroaction optique. Les modes successifs de la cavité sont excités en balayant continûment l'angle du réseau de l'ECDL et l'interruption optique est réalisée sur chaque mode afin de déterminer leur durée de vie. L'exploitation de l'asservissement optique accroît de manière significative la précision sur la mesure du ring down et offre un gain de plusieurs ordres de grandeurs sur l'efficacité d'injection (cf. figure 3.8). Nous allons voir que ceci permet d'augmenter à la fois la précision sur la mesure coup à coup du ring down (gain sur l'amplitude transmise) et le taux d'acquisition des événements (gain sur la vitesse de balayage).

Il faut remarquer que pour ne pas perturber l'asservissement de la phase de l'onde ré-injectée en modifiant la symétrie des pics de transmission, l'extinction optique est déclenchée sur la partie descendante du mode. Ce déclenchement est réalisé grâce à une détection de seuil négative sur la dérivée du signal transmis (cf. figure 4.9 (a)). La symétrie du mode n'est alors pas modifiée par la coupure et le dispositif contrôlant la phase peut fonctionner en parallèle.

À titre d'illustration, un signal ring down est présenté sur la figure 4.9 (b). Ce signal a été enregistré avec une fréquence d'échantillonnage de 20 MHz (carte NU-DAQ 9812) par une photodiode silicium (Thorlabs PDA55) ayant une bande passante  $B_{det} = 700$  kHz pour un gain de  $1,5 \times 10^5$  V/A. L'ajustement montre un bruit sur le résidu d'environ 0,4 mV. Le bruit technique dominant le signal, la précision sur la mesure coup à coup du ring down peut être estimée à  $1,6 \times 10^{-3}$  (cf. relation 1.2.3.2).

On peut alors rappeler que la plus petite absorption mesurable  $\alpha_{limite}$  en CRDS s'exprime comme :

$$\alpha_{limite} = \frac{1}{c \tau_0} \cdot \left( \frac{\Delta\tau}{\tau} \right) \quad (4.7)$$

Un simple calcul montre qu'avec un temps de ring down de  $12 \mu s$  ( $F \sim 15000$ ), facilement atteignable avec la cavité Brewster, la précision obtenue sur la mesure du ring down offre en un seul balayage (sans moyennage) une détection limite de l'ordre de  $4 \times 10^{-9} / cm$ .

Un exemple de spectre expérimental de la transition  $^R R_1$  de la bande B de l'oxygène mesurée dans l'air est donné sur la figure 4.10. Ce spectre moyenné dix fois, a été enregistré en une seconde. La déviation standard point par point sur la mesure du ring down est également indiquée et permet d'estimer la précision sur la mesure d'un seul événement à  $\Delta\tau/\tau \sim 1,5 \times 10^{-3}$  équivalente à celle obtenue précédemment avec l'ajustement d'un seul signal. La fréquence d'acquisition est ici limitée par le temps de traitement nécessaire pour ajuster les signaux ring down mais reste cependant de l'ordre du kHz grâce à la pro-

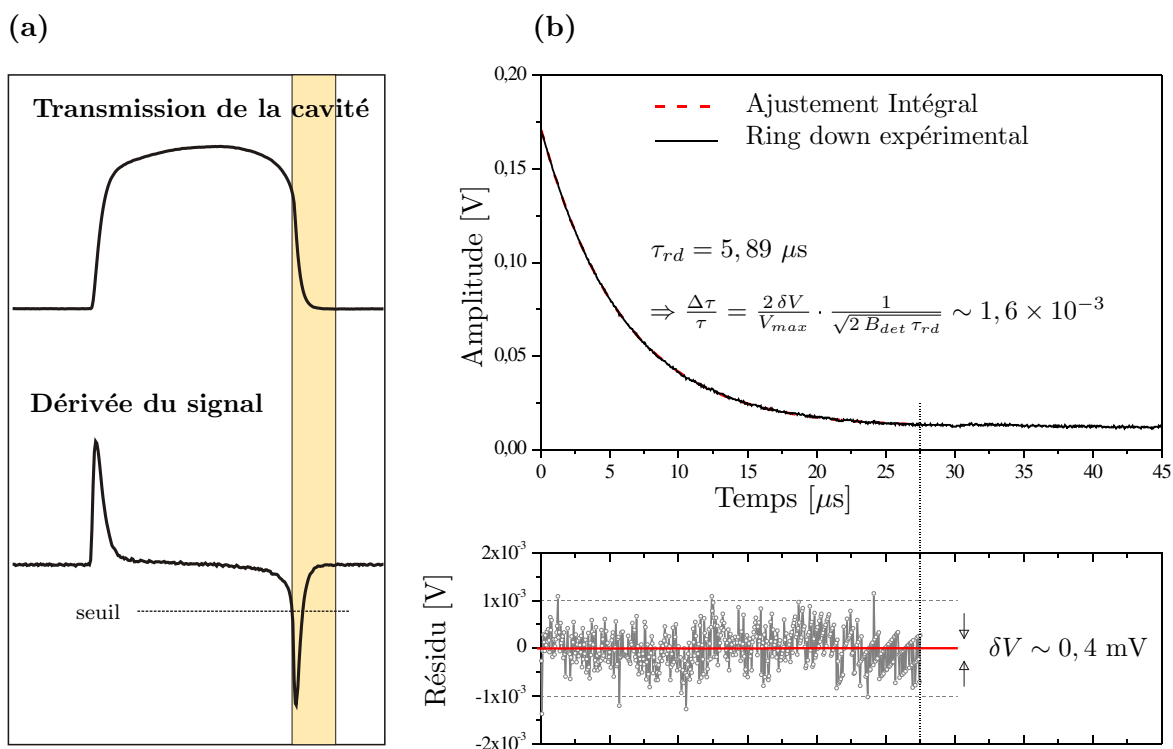


FIG. 4.9 – **Obtention et ajustement d'un événement ring down.** (a) le déclenchement de l'interruption optique et l'acquisition du signal ring down est réalisée sur la descente du mode grâce à une détection de seuil sur la dérivée du signal transmis. (b) Un exemple de signal ring down est ajusté. Le résidu montre que le bruit technique domine et ce dernier peut être estimé à 0,4 mV. On peut observer le bruit de digitalisation sur la fin de l'ajustement, correspondant bien aux 12 bits de la carte d'acquisition.

cedure intégrale. Le bruit atteint sur la ligne de base avec ces dix moyennes est d'environ  $1,5 \times 10^{-9} /cm$  et la limite de détection équivalente ou sensibilité peut être estimée à  $1,2 \times 10^{-10} /cm / \sqrt{Hz}$ . Cette valeur est plus d'un ordre de grandeur supérieure à celle obtenue pour le projet SOLUTION avec un système CW-CRDS "traditionnel" (cf. section 3.2.4), ceci pour des caractéristiques de cavité sensiblement similaires.

En plus de ces très bonnes performances sur la sensibilité, vient s'ajouter la haute précision sur la fréquence obtenue grâce à l'échantillonnage du spectre par le peigne de mode de la cavité. En effet, nous verrons par la suite qu'avec ce principe d'acquisition mode par mode, la précision sur la position de chaque point du spectre peut approcher le MHz. Ces caractéristiques permettent de placer cette méthodologie à l'état de l'art des techniques CRDS. En effet, même si des systèmes CRDS ont déjà montré des limites de détection plus faibles [69], la sensibilité obtenue ( $1,2 \times 10^{-10} /cm / \sqrt{Hz}$ ) ainsi que la précision en fréquence ( $\sim$  MHz) témoignent des excellentes performances du schéma OF-CRDS.

### 4.3. Technique CRDS mode par mode avec rétroaction optique (OF-CRDS)

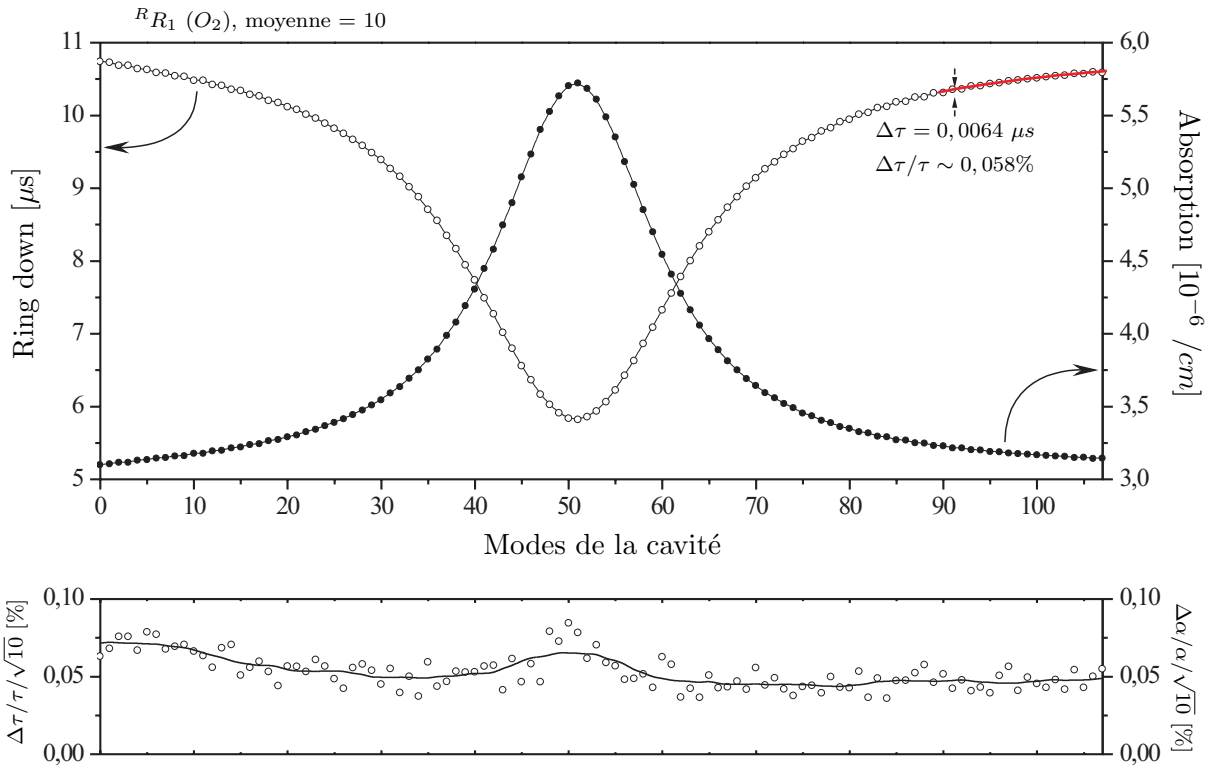


FIG. 4.10 – **Exemple de spectre OF-CRDS.** Le spectre de la transition  $R_{R_1}$  de la bande B de l'oxygène est représentée à la fois en terme d'absorption et de temps de ring down. La précision  $\Delta\tau/\tau/\sqrt{10}$  est obtenue pour chaque point de mesure à partir de la variation coup à coup du ring down mesuré. Celle-ci montre une bonne correspondance avec le bruit sur la ligne de base déterminé par un ajustement polynomial. Le temps d'acquisition nécessaire pour obtenir ce spectre est d'une seconde.

Nous avons présenté dans cette section un schéma d'interruption reposant sur le contrôle du courant d'injection de la diode laser. Dans la grande majorité des systèmes CRDS, l'extinction optique est réalisée par un modulateur acousto optique (A.O.M) ou une cellule de Pockels. Cependant, en plus de leur prix important ceux-ci ne permettent pas une efficacité maximale et s'avèrent ainsi mal adaptés aux techniques avec rétroaction optique. Il faut remarquer que la limite de détection atteinte aurait pu être facilement améliorée en utilisant un meilleur système de détection, comme par exemple une photodiode à avalanche, ayant un  $NEP$  plus faible et une bande passante plus importante [114].

Nous allons à présent pousser plus loin les performances accessibles avec ce schéma d'injection. Nous allons en effet montrer que la technique OF-CEAS offre encore de meilleures caractéristiques et reste plus simple à mettre en oeuvre.

## 4.4 Procédure et performances de l'OF-CEAS

### 4.4.1 Principe de l'acquisition OF-CEAS

Le même principe de mesure est utilisé. Une rampe est appliquée à la fréquence du laser pour exciter les modes successifs de la cavité mais cette fois l'amplitude maximale de chaque mode est mesurée. Un exemple de spectre est donné sur la figure 4.11, il représente plusieurs transitions de l'oxygène mesurées dans l'air à pression atmosphérique. Le signal transmis par la cavité est enregistré lors d'un balayage en fréquence puis une détection de pics est appliquée pour déterminer le maximum d'amplitude des différents modes de résonance. Ces amplitudes obtenues sont alors converties en pertes, ceci en inversant la relation 4.2 donnant la dépendance de la fonction de transfert avec l'absorption. La méthode utilisée pour calibrer le système en absorption est décrite dans la section 4.4.2.

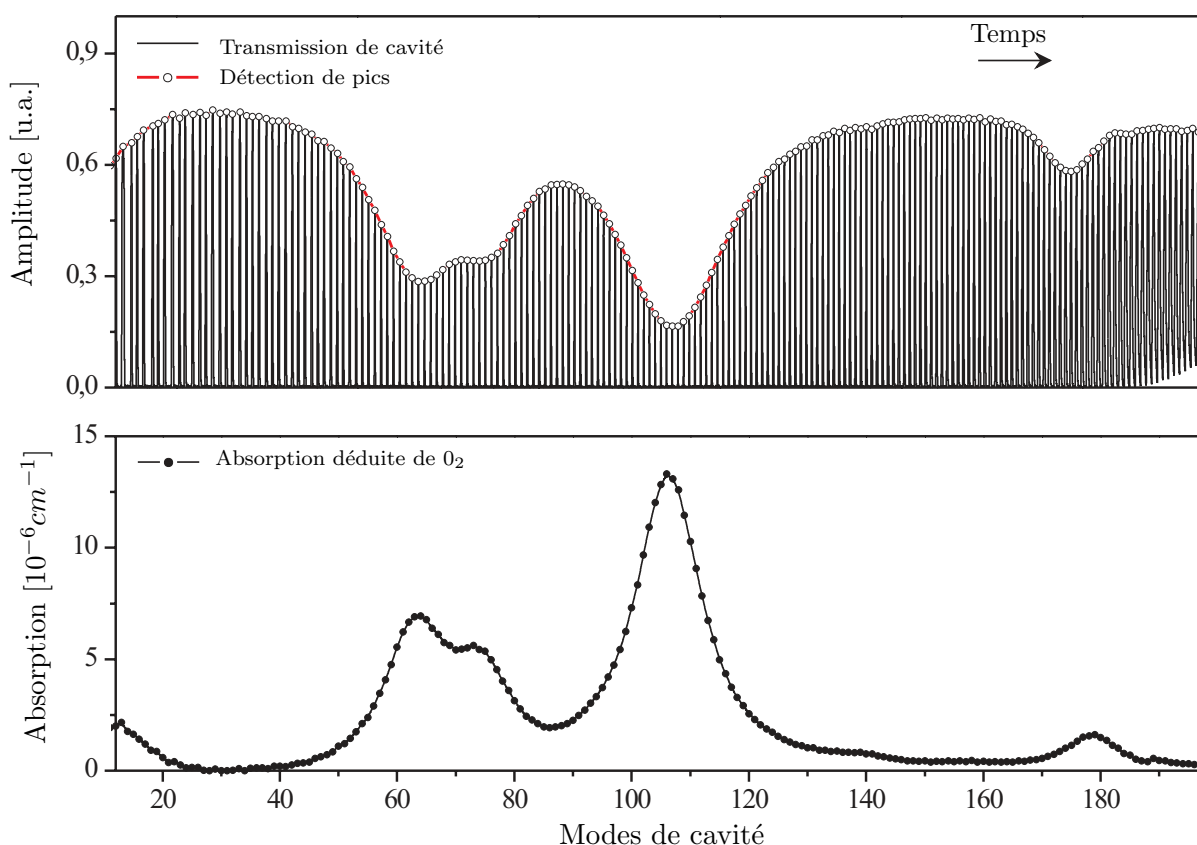


FIG. 4.11 – **Exemple de spectre d'absorption.** L'intensité transmise par les modes de résonances est enregistrée au cours d'un balayage en fréquence du laser, le maximum de chaque mode est échantillonné et converti en absorption, chaque point du spectre est équispacié et séparé par l'intervalle spectral libre de la cavité. Sur le coté droit de l'enregistrement, l'amplitude maximale transmise est bruitée en raison d'instabilités de l'émission laser sur le bord du balayage.

#### 4.4. Procédure et performances de l'OF-CEAS

---

Après avoir enregistré les signaux, la première étape du traitement consiste à normaliser la transmission de la cavité par la puissance incidente. Les maxima d'amplitude  $A_{norm}$  sont ensuite obtenus avec un algorithme de détection de pics utilisant un filtre Savitzky–Golay dans la région proche du maximum. Cette procédure permet des précisions  $(\Delta I/I)_{min}$  sur la mesure de  $A_{norm}$  de l'ordre de 0,1%. Le bruit sur la ligne de base peut alors être estimé d'après la relation suivante, valable pour de faibles absorptions :

$$\alpha_{limite} = \left( \frac{\pi}{2F} \right) \cdot \frac{1}{L_{cav}} \cdot \left( \frac{\Delta I}{I} \right)_{min} \quad (4.8)$$

Ainsi, en considérant une finesse de l'ordre de 15 000, on obtient une limite de détection pour une seule mesure (sans moyennage) égale à  $1,2 \times 10^{-9} /cm$ , soit presque quatre fois supérieure à celle obtenue en OF-CRDS.

Cet écart s'explique par la différence de précision observée sur la mesure du ring down  $(\Delta\tau/\tau)$  et de l'amplitude  $(\Delta I/I)_{min}$  mais également par l'expression de la limite de détection, légèrement différente pour les deux approches. En effet, pour permettre la comparaison avec la relation 4.8, si on exprime  $\alpha_{limite}$  obtenue en CRDS en fonction de la finesse, on obtient :

$$\alpha_{limite} = \left( \frac{\pi}{F} \right) \cdot \frac{1}{L_{cav}} \cdot \left( \frac{\Delta\tau}{\tau} \right) \quad (4.9)$$

Ceci montre, qu'à finesse et précision sur la mesure équivalentes, la détection limite en CEAS est deux fois plus faible qu'en CRDS.

Par ailleurs, en OF-CEAS, les signaux sont enregistrés avec une faible fréquence d'acquisition ( $\sim 100$  kHz) restant inférieure à celle nécessaire en CRDS (typiquement  $\sim 1$  MHz) pour échantillonner convenablement un signal ring down. De plus, le temps de traitement pour un mode est beaucoup plus court pour l'OF-CEAS ( $< 0,1$  ms) ce qui permet d'optimiser au mieux le taux d'acquisition des spectres. Enfin, les signaux sont enregistrés entièrement avant d'être traités. Durant ce temps, seule la carte d'acquisition "travaille" et les ressources du processeur restent disponibles pour d'autres applications. Au contraire, en OF-CRDS, l'acquisition doit être effectuée mode après mode car la fréquence d'échantillonnage nécessaire à la mesure du ring down est trop importante pour une acquisition continue comme en OF-CEAS. Cette approche impose donc un déclenchement de l'acquisition sur chaque mode, la vitesse de communication entre la carte et le programme d'acquisition doit être ainsi la plus grande possible et nécessite beaucoup des ressources du processeur.

Cependant, contrairement à la CRDS qui donne directement une valeur quantitative de l'absorption, en OF-CEAS la mesure du maximum d'amplitude des modes doit être calibrée.

## 4.4.2 Calibration en absorption

### 4.4.2.1 Approche envisagée et constante du système

Pour convertir l'amplitude maximale transmise  $A_{norm}$  en absorption, il est nécessaire d'inverser la relation 4.2. Ceci peut être fait en supposant des absorptions faibles ( $\alpha L_{cav} \ll 1$ ) permettant de linéariser le dénominateur de la fonction de transfert  $T_{cav}$  et d'écrire la relation 4.2 comme :

$$T_{cav}(\nu_i) \sim \frac{R_B T}{|1 - R T_B^2 + \alpha(\nu_i) L_{cav}|^2} \quad (4.10)$$

On peut considérer de manière générale que cette approximation reste pertinente ( $< 0,1\%$  d'écart avec la relation 4.2) pour des coefficients d'absorption inférieurs à  $10^{-5} / cm$ . La relation 4.10 permet alors d'exprimer l'absorption équivalente totale  $\alpha_{tot}$  d'un mode comme étant inversement proportionnel à la racine de sa fonction de transfert :

$$\alpha_{tot}(\nu_i) = \frac{1}{c \tau_{rd}(\nu_i)} = \frac{c}{L_{cav}} \cdot \sqrt{\frac{R_B T}{T_{cav}(\nu_i)}} \quad (4.11)$$

On rappelle que  $\alpha_{tot}$  a été définie précédemment comme la somme de l'absorption moléculaire  $\alpha$  et des pertes de la cavité  $\Gamma$  exprimées en  $cm^{-1}$ .

Par ailleurs, pour chaque mode de résonance  $i$ , on peut définir le signal normalisé  $A_{norm}(\nu_i)$  comme le rapport des tensions liées au signal transmis  $V_{out}$  et à la puissance incidente  $V_{in}$ . Celui-ci peut de plus s'exprimer en fonction des puissances transmise  $P_{out}$  et incidente  $P_{in}$  :

$$A_{norm}(\nu_i) = \frac{V_{out}}{V_{in}} = \frac{R_{out} S_{out}}{R_{BS} R_{in} S_{in}} \cdot \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (4.12)$$

où  $R_{out}$  et  $R_{in}$  sont les résistances de gain des détecteurs,  $S_{out}$  et  $S_{in}$  leurs sensibilités respectives et  $R_{BS}$  le coefficient de réflexion de la lame séparatrice utilisée pour mesurer la puissance incidente. De plus, nous avons vu qu'en considérant des vitesses de balayage adiabatiques ( $E_{ff} = 1$ ) on avait  $P_{out} = |\epsilon_{00}|^2 T_{cav} P_{in}$  et la relation 4.12 s'exprime donc en fonction de  $T_{cav}$  :

$$A_{norm}(\nu_i) = |\epsilon_{00}|^2 \cdot \frac{R_{out} S_{out}}{R_{BS} R_{in} S_{in}} \cdot T_{cav}(\nu_i) \quad (4.13)$$

Rappelons que  $|\epsilon_{00}|^2$  représente le coefficient de couplage spatial du mode  $TEM_{00}$ .

On obtient alors l'absorption totale en fonction du signal normalisé. Celle-ci s'exprime, à partir des relations 4.11 et 4.13, comme :

$$\alpha_{tot}(\nu_i) = \frac{C_{syst}}{\sqrt{A_{norm}(\nu_i)}} \quad (4.14)$$

Cette relation montre que l'absorption à la fréquence  $\nu_i$  est inversement proportionnelle à la racine du signal normalisé mesuré sur le mode  $i$ . De plus, la constante de proportion-

#### 4.4. Procédure et performances de l'OF-CEAS

---

nalité  $C_{syst}$ , définie par la suite comme la constante du système, s'exprime comme :

$$C_{syst} = \frac{|\epsilon_{00}|}{L_{cav}} \cdot \sqrt{\frac{R_B T}{R_{BS}}} \cdot \sqrt{\frac{R_{out} S_{out}}{R_{in} S_{in}}} = \frac{\sqrt{A_{norm}(\nu_i)}}{c \tau_{rd}(\nu_i)} \quad (4.15)$$

et reste indépendante des pertes du mode  $i$  considéré.

Finalement pour calibrer le système,  $C_{syst}$  est obtenue en mesurant simultanément la durée de vie et l'amplitude maximale d'un mode  $k$  arbitraire et l'absorption totale échantillonnée aux différentes fréquences de résonance  $\nu_i$  peut alors écrire comme :

$$\alpha_{tot}(\nu_i) = \frac{1}{c \tau_{rd}(\nu_k)} \cdot \sqrt{\frac{A_{norm}(\nu_k)}{A_{norm}(\nu_i)}} \quad (4.16)$$

##### 4.4.2.2 Principe de mesure de la constante $C_{syst}$

Les mesures simultanées, du signal normalisé et du temps de ring down, nécessaires pour déterminer  $C_{syst}$  sont rendues possibles grâce à un système de déclenchement particulier décrit sur la figure 4.12. La difficulté est que l'extinction optique doit être provoquée après avoir mesuré l'amplitude maximale du mode. Pour ceci, un système de multi-déclenchements a été mis en place. Deux signaux **(1)** et **(2)** sont obtenus par détections de seuil positif (partie montante du mode) et négatif (partie descendante) sur la dérivée du signal transmis, **(1)** déclenche l'acquisition du signal transmis par la cavité et de la puissance incidente, puis **(2)** déclenche l'interruption optique.

Les signaux enregistrés par la carte d'acquisition contiennent ainsi à la fois l'information sur l'amplitude maximale du mode et sur sa durée de vie. Un simple traitement informatique permet de déterminer le signal normalisé, le temps de ring down et enfin la constante du système. D'un point de vue pratique, la fréquence d'échantillonnage de la carte d'acquisition est ajustée pour que les signaux ring down mesurés (typiquement entre 3 et 15  $\mu s$ ) comportent au minimum une centaine de points.

Notons que cette procédure est activée par une détection de seuil réalisée sur le signal transmis et permet d'assurer que le mode traité correspond bien à un mode  $TEM_{00}$ . Aussi, l'interruption optique étant déclenchée sur la partie descendante du mode, l'asservissement de la phase de la rétroaction optique n'est pas perturbée.

En pratique, des variations coup à coup  $\Delta C_{syst}/C_{syst}$  sur la mesure de la constante du système inférieures à 0,2 % sont facilement atteintes et pour augmenter encore sa précision, elle est mesurée pour environ  $N=20$  modes consécutifs puis moyennée. On peut exprimer d'après la relation 4.14, la variation relative  $\Delta \alpha_{tot}/\alpha_{tot}$  sur l'absorption mesurée

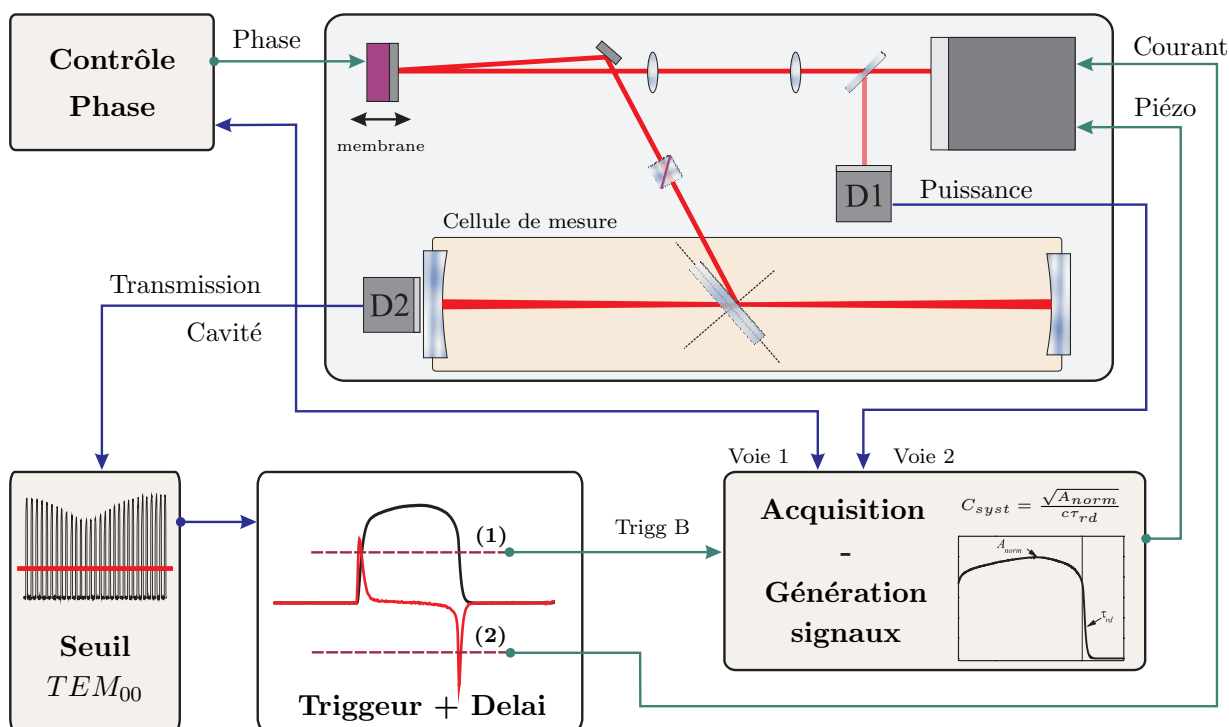


FIG. 4.12 – **Principe de mesure de la constante  $C_{syst}$ .** Pour déterminer  $C_{syst}$  il faut mesurer pour chaque mode à la fois son amplitude maximale et sa durée de vie. Ceci est rendu possible grâce à un système de déclenchement particulier. L'acquisition est lancée sur la montée du mode (1) avec un signal de déclenchement obtenu par une détection de seuil positive sur la dérivée du signal. Puis, l'extinction est réalisée sur la descente (2) avec une détection de seuil négative sur la dérivée. Le signal enregistré est alors traité pour obtenir l'amplitude maximale et le temps de ring down donnant ainsi la constante du système.

comme :

$$\frac{\Delta\alpha_{tot}}{\alpha_{tot}} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\Delta C_{syst}}{C_{syst}}\right)^2 + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\Delta A_{norm}}{A_{norm}}\right)^2} \quad (4.17)$$

Celle-ci reste inférieure 0,1%.

Il est important de remarquer que cette approche permet, comme dans le cas de la CRDS, d'obtenir des spectres donnant l'absorption équivalente totale de la cavité, c'est à dire prenant en compte à la fois les pertes induites par l'absorption moléculaire et les pertes liées aux miroirs et à la lames Brewster. Ce sont donc les pertes qui sont mesurées et non une différence de pertes comme c'est le cas dans les systèmes standard d'absorption optique. En particulier, ceci nous permettra dans la suite de représenter les spectres obtenus en échelle logarithmique.



### 4.4.2.3 Stabilité du système et constante $C_{sys}$

La stabilité dans le temps du système a été étudiée. Nous avons enregistré l'évolution des différents paramètres comme la température, la position des modes, la constante du système et le temps de ring down, ceci sur plusieurs dizaines de minutes. Ces mesures sont présentées sur la figure 4.13.

Dans ce cas, le thermostat d'un radiateur d'appoint placé dans la pièce déclenche le chauffage environ toutes les 15 min sur une période de 5 min. Ceci induit une augmentation puis une diminution de la température et on peut observer son effet sur le temps de ring down, la constante du système et la position arbitraire d'un mode. Ces trois paramètres montrent une structure en dent de scie attribuée à la température. L'évolution de ces paramètres avec la température s'explique simplement, en effet la variation de température de la pièce et donc des différents éléments du montage optique, va modifier très faiblement la longueur des bras de la cavité induisant une contraction ou dilatation de la distance entre les deux miroirs. La position des modes est alors modifiée et on observe que celle-ci suit parfaitement l'évolution de la température. Ensuite, la variation de longueur observée étant liée au coefficient de dilatation thermique des différents matériaux (Cellule de mesure, table optique,...) elle n'agit pas forcément parallèlement à l'axe optique du résonateur. L'alignement de la cavité et donc la durée de vie de ses modes va ainsi être modifiée avec la variation de température observée. De plus si la durée de vie change il en est de même de la constante du système et ceci est parfaitement observé sur la figure 4.13.

On peut remarquer que la position des modes illustrée sur cette figure, permet de voir que la fréquence d'un mode "bouge" d'environ 330 MHz si une différence de température de 0,1°C est appliquée au dispositif.

Pour toutes les mesures d'absorption présentées dans la suite du manuscrit, la constante  $C_{sys}$  est déterminée quelques secondes seulement avant le début de l'acquisition des spectres. Ceci permet de limiter l'influence des sources de bruits basse fréquence comme les fluctuations de températures pouvant induire comme nous venons de voir, de faibles variations d'alignement de la cavité. Dans certains cas, comme l'application à la détection de trace présentée dans la section 5.4, celle-ci est mise à jour toutes les secondes environ de manière automatique rendant le système autonome.

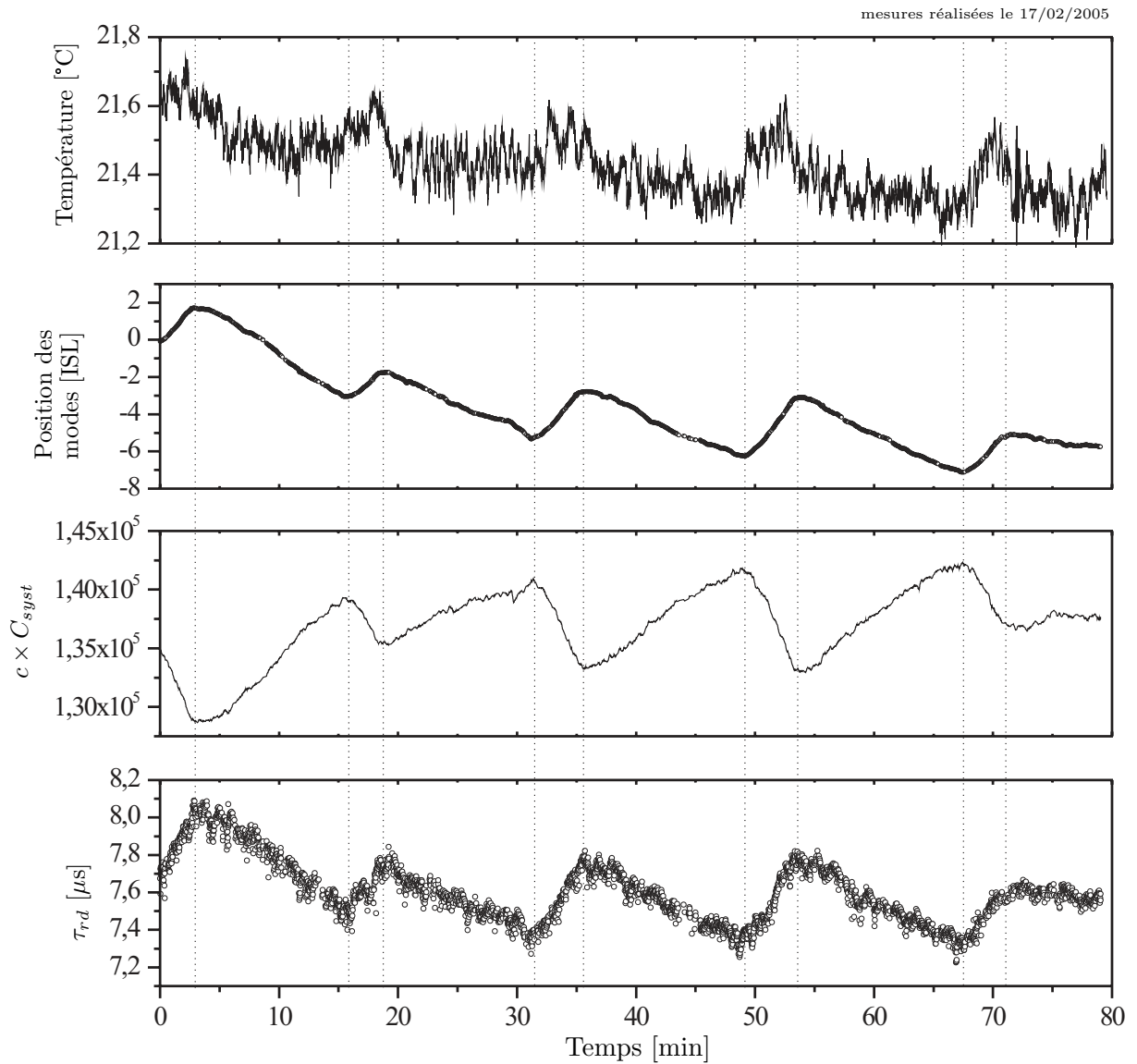


FIG. 4.13 – **Stabilité du système.** Évolution des différents paramètres du système comme le temps de ring down, la constante du système et la position d'un mode quelconque. On observe l'influence sur ces paramètres de la température extérieure contrôlée "grossièrement" par le thermostat d'un chauffage d'appoint. Il faut noter que la table optique utilisée a une longueur de 150 cm, une largeur de 70 cm et une épaisseur d'environ 10 cm. Cette table est de plus posée sur un marbre.

### 4.4.3 Caractérisation du système OF-CEAS

#### 4.4.3.1 Sensibilité et gamme dynamique de mesure

Nous discutons à présent des différentes propriétés, comme la sensibilité et la gamme dynamique, obtenues avec la technique OF-CEAS. D'après le spectre illustré sur la figure 4.14, représentant en échelle logarithmique trois transitions de l'oxygène vers 690 nm, on observe que quatre ordres de grandeurs séparent le bruit sur la ligne de base ( $\sim 10^{-9}$  /cm) du maximum d'absorption mesuré ( $\sim 10^{-5}$  /cm). Cette gamme dynamique assez considérable s'explique par la non linéarité de l'expression 4.2 donnant la fonction de transfert. Ce caractère non linéaire peut s'expliquer avec la relation 4.8 et le fait que lorsque l'absorption augmente, la finesse de la cavité (et donc la longueur d'interaction) diminue, ainsi que la réduction d'amplitude  $\Delta I/I$  observée.

Par ailleurs, si on considère un taux d'acquisition de 1,7 kHz, le bruit sur la ligne de base obtenu sur la figure 4.14 permet d'estimer la sensibilité du système à environ  $7 \times 10^{-11}$  /cm /  $\sqrt{\text{Hz}}$ . Cette valeur est presque deux fois inférieure à celle obtenue en OF-CRDS.

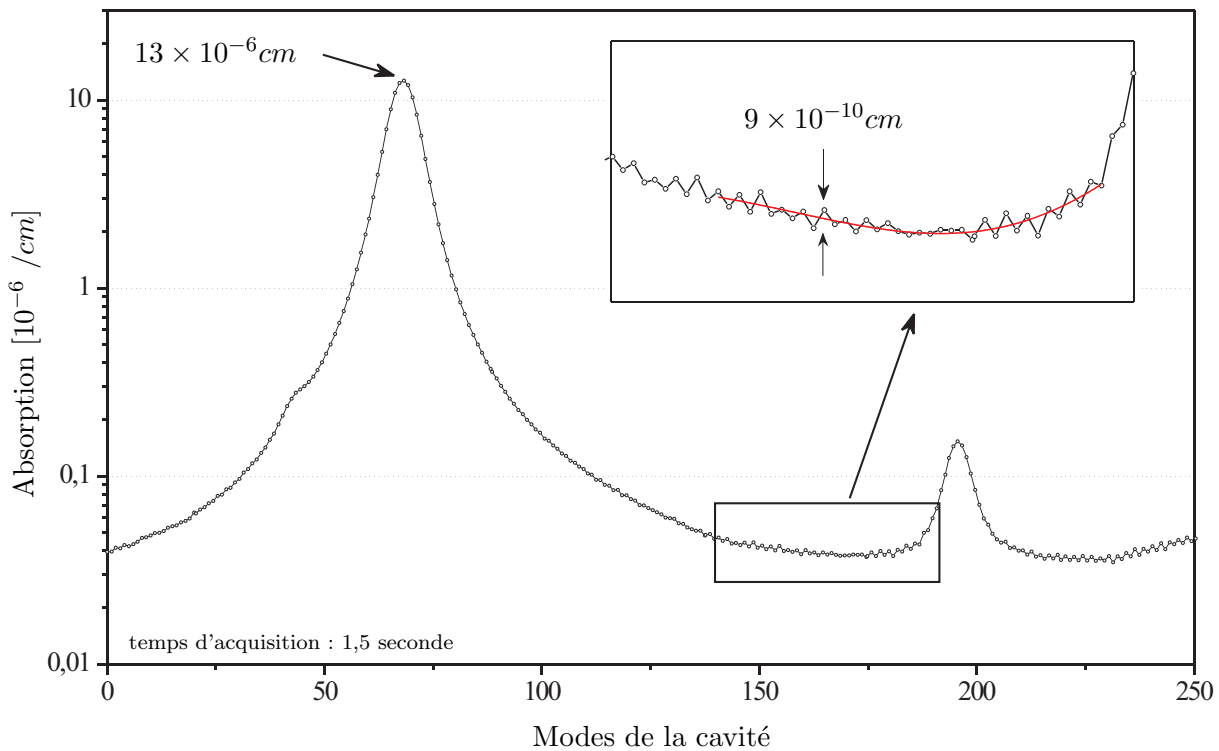


FIG. 4.14 – **Gamme dynamique de la technique OF-CEAS.** Spectre de l'oxygène mesuré dans l'air à 300 Torr et 20°C pour une finesse de 18 000.

Le spectre de la figure ci-dessus représente l'absorption moléculaire de l'oxygène seule et nous avons dû au préalable soustraire la valeur des pertes de la cavité. Cette opération a été effectuée en ajustant le spectre OF-CEAS obtenu par plusieurs profils de Voigt grâce à un algorithme de Levenberg-Marquardt.

Par ailleurs, comme nous l'avons mis en évidence dans la section 3.3.3, la cavité Brewster permet également d'augmenter la gamme dynamique de mesure en tournant l'angle de la lame. Nous avons montré en effet que la finesse de la cavité pouvait être modifiée entre 1000 et 20000 augmentant ainsi la gamme dynamique totale de mesure de plus d'un ordre de grandeur. Ceci est mis en évidence sur la figure 4.15 représentant, pour différentes valeurs de la finesse, l'évolution de l'amplitude transmise de deux transitions de l'oxygène ayant un rapport d'intensité de l'ordre de 50. La signature spectrale de la transition faible très peu visible à basse finesse devient de plus en plus marquée lorsque la finesse augmente. Au contraire, le profil de la transition intense parfaitement défini à basse finesse se trouve saturé à la finesse la plus importante.

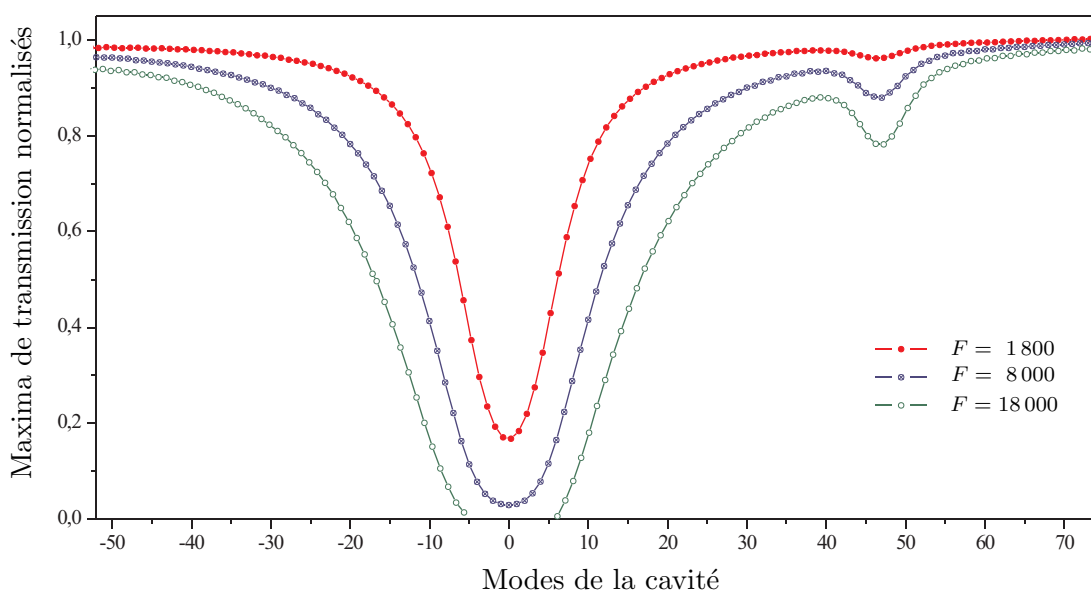


FIG. 4.15 – **Gamme dynamique de la cavité Brewster.** Évolution avec la finesse du maximum d'amplitude transmise pour une région du spectre caractérisée par deux transitions de l'oxygène d'intensité très différentes.

Le couplage de la technique OF-CEAS avec la cavité Brewster offre ainsi une gamme dynamique totale de détection de 5 ordres de grandeurs. À notre connaissance, aucun système de spectroscopie d'absorption aussi sensible n'a encore montré cette performance.

##### 4.4.3.2 Structures et bruit sur la ligne de base des spectres

En regardant plus en détail le bruit sur la ligne de base du spectre présenté sur la figure 4.14, on peut remarquer une structure particulière non liée au bruit de la détection mais à la cavité Brewster elle même. Nous allons voir en effet, que la présence de la lame dans la cavité peut induire une structure caractéristique sur la ligne de base des spectres.

Dans la cavité, le champ stationnaire a une répartition spatiale sur les surfaces de la lame différente selon la parité du mode. On appellera, par la suite, mode pair et impair les modes caractérisés par un champ stationnaire ayant respectivement un nombre pair et impair de noeuds. Si les pertes sur la lame ne sont pas homogènes, les pertes associées aux modes pair et impair vont être différentes.

Ce phénomène peut être mis en évidence en considérant la carte du champ lumineux sur l'une des surfaces de la lame, représentée à titre d'illustration sur la figure 4.16. La carte de champ est obtenue, en projetant sur la lame l'onde stationnaire de la cavité. Un "creux" sur la lame correspond à un noeud de l'onde stationnaire (minimum d'intensité) et une "bosse" à un ventre (maximum d'intensité). Si par exemple, une poussière sur la surface coïncide avec le "creux" d'un mode pair quelconque, le mode impair suivant va présenter une "bosse" à cet endroit conduisant à des pertes plus élevées (absorption et diffusion). Ceci crée alors une structure paire – impaire sur la ligne de base des spectres. De plus, si la lame n'est pas rigoureusement au centre de la cavité, la structure va être modulée par le battement créé par la différence de longueur entre les deux bras de la cavité  $L_1$  et  $L_2$ .

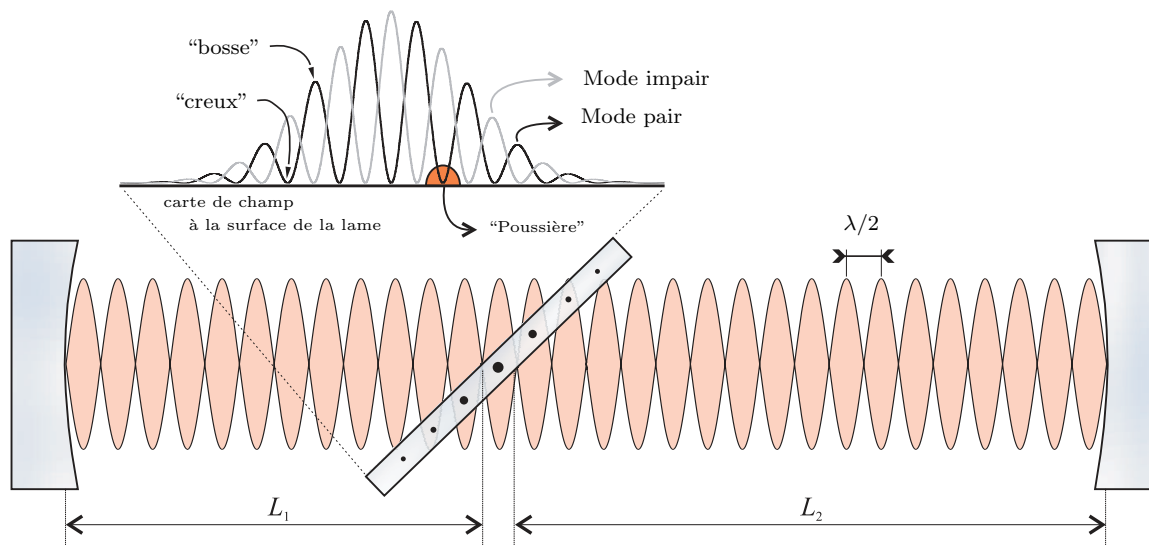


FIG. 4.16 – **Champ stationnaire et carte de champ sur la lame.** Un exemple de champ stationnaire de la cavité est représenté ainsi que sa répartition à la surface de la lame. On introduit les deux bras de la cavité définis par les longueurs  $L_1$  et  $L_2$ .

Il faut souligner en réalité, contrairement à l'illustration de la figure 4.16, que pour la longueur d'onde d'étude ( $\sim 680$  nm) et le waist ( $\sim 560$   $\mu\text{m}$ ) du mode fondamental de cette cavité, la répartition du champ stationnaire à la surface de la lame présente environ 4000 noeuds, chacun espacé d'environ 400 nm.

La structure paire – impaire avec la modulation induite par la différence de longueur des deux bras de la cavité est observée sur la figure 4.17. Celle-ci montre une correspondance quasi-parfaite avec la modélisation. Dans ce cas précis on a pu estimer la différence de longueur entre  $L_1$  et  $L_2$  à 1,35 cm, valeur corroborée à celle mesurée grossièrement avec un mètre.

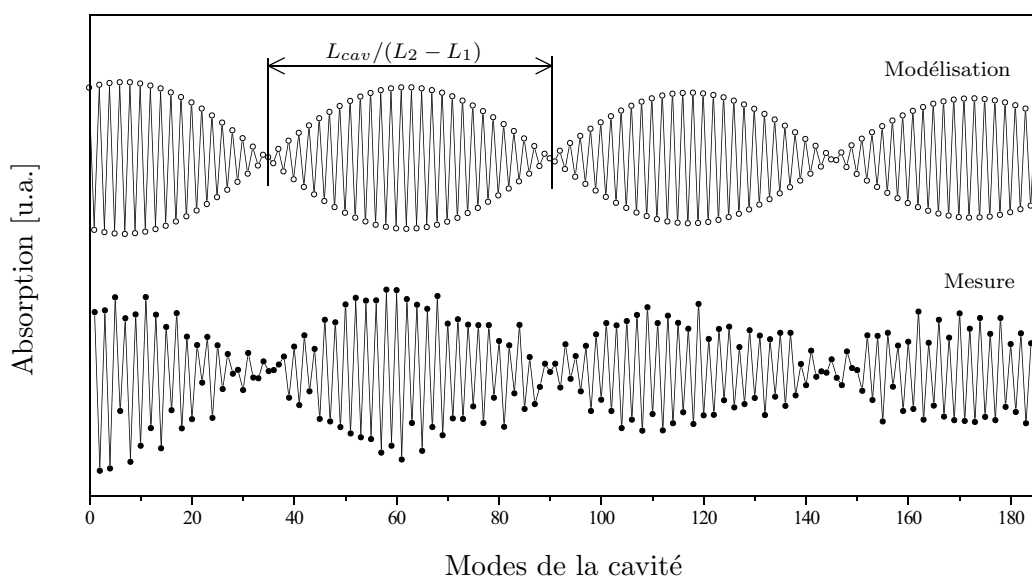


FIG. 4.17 – **Structures sur la ligne de base des spectres.** Comparaison entre un exemple de structure observée sur la ligne de base et sa modélisation réalisée en considérant l'évolution pour environ 200 modes ( $\Leftrightarrow 40$  GHz) de la répartition du champ stationnaire sur la lame.

Pour s'affranchir de cette structure, une possibilité est de considérer seulement un mode sur deux, puis de soustraire la modulation observée afin d'obtenir une ligne de base parfaitement plate. Une autre approche consiste à égaliser la longueur des bras de la cavité de manière à avoir une période de battement la plus grande possible. Les modes pair et impair ont dans ce cas rigoureusement la même différence de pertes sur toute la gamme de balayage en fréquence, la structure peut être alors supprimée en calibrant le système pour les deux types de modes.

Ces procédures un peu contraignantes, n'ont cependant pas été nécessaires vu la faible valeur observée de cette structure paire - impaire, typiquement de  $10^{-9}$  /cm. Celle-ci reste en effet très inférieure aux transitions spectrales mises en évidence par la suite, souvent de l'ordre de quelques  $10^{-6}$  /cm. Notons que la valeur de  $10^{-9}$  /cm sur le bruit de la ligne de base, a pu toujours être obtenue avec un nettoyage minutieux des deux surfaces de la lame.

#### 4.4. Procédure et performances de l'OF-CEAS

L'influence du moyennage sur la mesure d'absorption a été étudiée. Nous avons estimé l'évolution du bruit sur la ligne de base en fonction du nombre de moyennes réalisées. Ceci pour tous les modes (donc prenant en compte la structure paire–impair), puis séparément pour les modes pair et pour les modes impair. Ces mesures sont illustrées sur la figure 4.18 pour trois finesses différentes. Elles correspondent à la déviation standard obtenue avec un ajustement polynomial de la ligne de base.

Pour les trois finesses, on n'observe globalement aucune différence entre le bruit mesuré pour les modes pairs et les modes impairs. Cependant, l'écart avec celui prenant en compte tous les modes augmente avec la valeur de la finesse. En effet, les pertes par passage à la surface de la lame restant inchangées, elles ont d'autant plus d'influence que le nombre de passages est important et donc que la finesse est grande.

Avec la valeur du bruit d'une seule mesure ( $N=1$ ) obtenue pour les différentes finesses, on peut estimer en utilisant la relation 4.8, la précision sur la mesure d'amplitude  $(\Delta I/I)_{min}$  à environ  $5 \times 10^{-4}$ . La sensibilité "potentielle" du système est alors égale à  $1,2 \times 10^{-11} /cm/\sqrt{Hz}$  pour une finesse de 18 000 et un taux d'acquisition de 2 kHz. On peut remarquer d'ailleurs que pour cette valeur de finesse, la figure 4.18 montre qu'on obtient au bout de 16 moyennes un minimum d'absorption mesurable d'environ  $10^{-10} /cm$ .

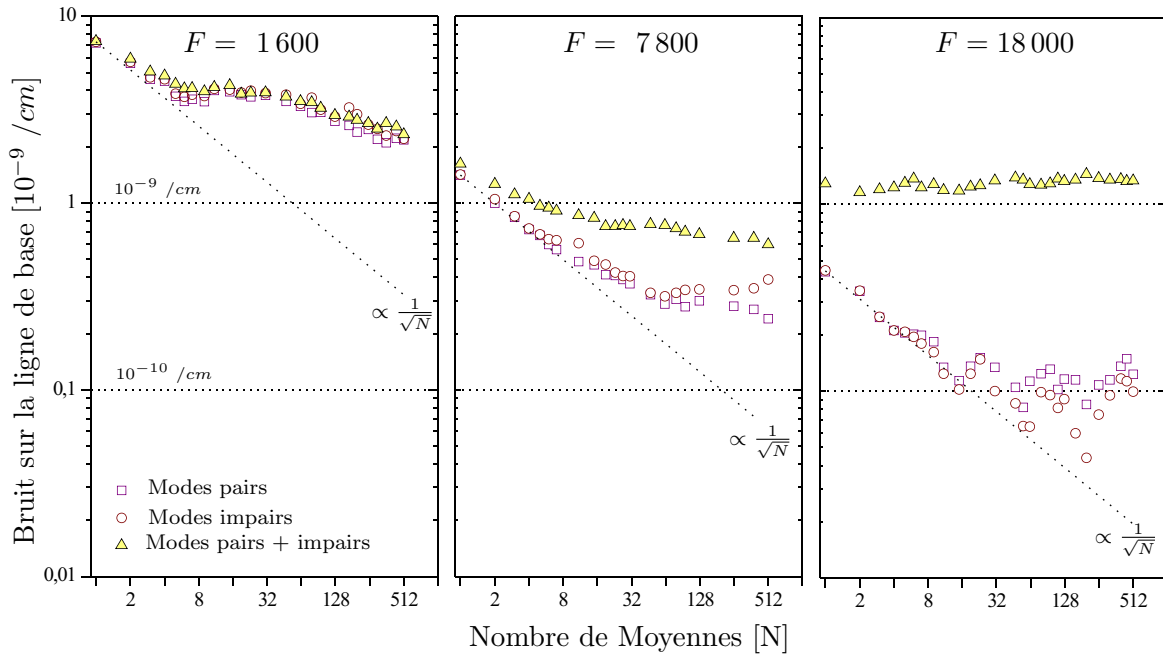


FIG. 4.18 – **Bruit sur la ligne de base des spectres.** L'évolution du bruit sur la ligne de base avec le nombre de moyennage  $N$  est représenté pour trois finesses différentes ainsi que les bruits associés seulement aux modes pairs et impairs. La loi en  $1/\sqrt{N}$  est également indiquée et permet d'estimer la stabilité du système. Notons qu'un spectre est mesuré en environ 1,5 seconde.

Cette figure met également en évidence les difficultés liées au manque de stabilité du système ne permettant pas un moyennage important des spectres. On peut apercevoir en effet qu'une déviation par rapport à la loi en  $1/\sqrt{N}$  apparaît après environ 10 à 20 moyennes, correspondant seulement à quelques secondes. Il est clair, comme nous l'avons montré précédemment, que les variations de températures de la pièce ont une influence et la stabilité de l'ensemble aurait sans doute pu être grandement améliorée grâce à un dispositif de climatisation. Cependant, de manière générale, la très haute sensibilité du système permet d'obtenir très rapidement (quelques centaines de ms) des bruits sur la ligne de base de l'ordre de  $10^{-9}$  /cm équivalent à la structure paire - impaire.

Avant de clôturer cette section, il est important de remarquer que la technique OF-CEAS est très sensible aux "étalonnage" créés par les surfaces des différents éléments du montage optique. Ces effets se traduisent par l'apparition de modulations sur les spectres et un exemple est illustré sur la figure 4.19 représentant l'influence du substrat du miroir. Dans ce cas particulier, une partie du signal transmis est réfléchi par la face de sortie du miroir et se recouvre partiellement avec la transmission principale donnant lieu à des franges d'interférence observées sur (a). Ces effets d'interférence créent alors une modulation de la ligne de base des spectres comme illustré avec (b).

Cette modulation peut être supprimée en séparant la réflexion parasite sur le substrat du faisceau principal transmis. Pour ceci il faut modifier la position sur le miroir du spot lié au mode  $TEM_{00}$ , cette procédure étant bien sûr plus facile avec des miroirs à faces non parallèles.

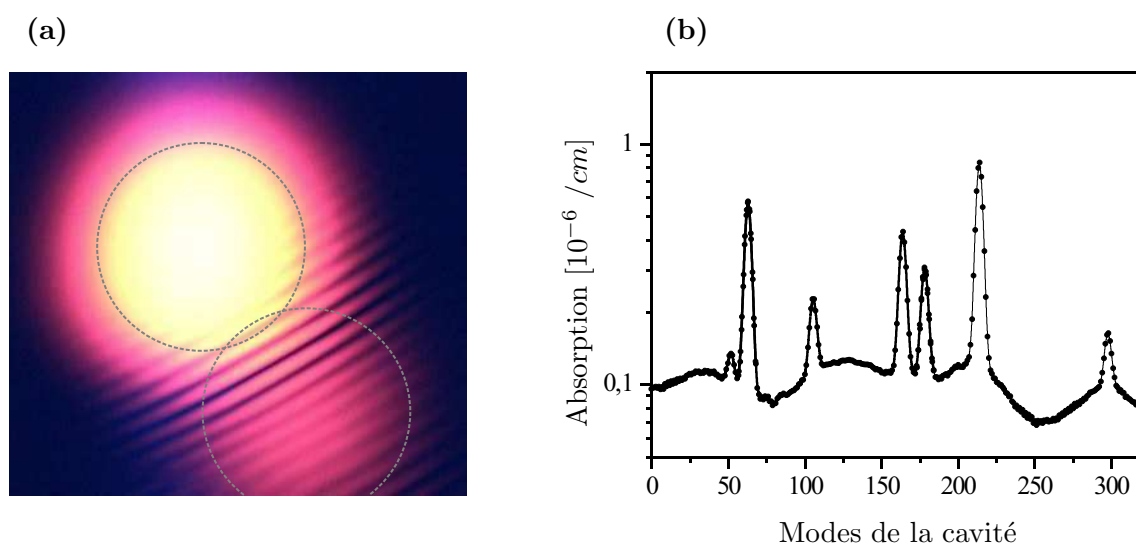


FIG. 4.19 – *Modulation de la ligne de base des spectres liée au substrat des miroirs.* On observe des franges d'interférence (a) induites par la réflexion du substrat et conduisant à une modulation de la ligne de base du spectre (b).



#### 4.4. Procédure et performances de l'OF-CEAS

---

D'autres modulations peuvent intervenir comme par exemple entre le miroir et la photodiode, mais celles-ci sont facilement identifiées car la période de modulation observée sur les spectres permet d'estimer la distance entre les deux surfaces optiques créant l'interférence. De manière générale pour s'affranchir des effets "d'étalonnage", les éléments du montage optique doivent toujours être inclinés par rapport à la normale du faisceau. Nous avons de cette façon, toujours pu supprimer les modulations observées sur la ligne de base et celles-ci n'ont donc jamais été un facteur limitant.

## 4.5 Conclusion – comparaison des systèmes

Dans ce chapitre, nous avons détaillé deux méthodologies différentes permettant la mesure d'absorption haute sensibilité et reposant sur un régime d'acquisition mode par mode. Ce régime est rendu possible par la rétroaction optique et consiste à exciter rapidement les modes successifs de la cavité, l'absorption étant déterminée pour chaque mode. Nous avons vu que celle-ci pouvait être obtenue en mesurant soit l'amplitude maximale transmise (OF-CEAS), soit la durée de vie des modes (OF-CRDS).

De manière générale les différents aspects expérimentaux liés à ces deux approches ont été décrits. Une méthode originale permettant l'interruption optique par contrôle du courant d'injection de la diode laser a été présentée ainsi que le traitement utilisé pour ajuster les signaux ring down. D'un autre coté, la calibration nécessaire à la mesure quantitative de l'absorption avec la technique OF-CEAS a été discutée.

Pour conclure ce chapitre, nous proposons une rapide comparaison des différents systèmes présentés jusqu'ici, à savoir le dispositif CW-CRDS mis en place pour la mesure de vapeur d'eau, l'OF-CRDS et l'OF-CEAS. Cette comparaison peut être réalisée en considérant le rapport signal sur bruit des différents systèmes, reflétant leurs performances. Celui-ci est représenté sur la figure 4.20. On observe clairement un écart très important entre les systèmes utilisant la rétroaction optique et l'approche CW-CRDS "traditionnelle". Cette différence de performance provient des propriétés de la rétroaction optique qui comme nous l'avons vu, permet à la fois une augmentation significative de l'amplitude transmise (meilleure efficacité d'injection) et du taux d'acquisition des événements (plus grande vitesse de balayage). La sensibilité accessible est ainsi bien meilleure avec les systèmes utilisant la rétroaction optique.

Notons qu'en plus de la sensibilité, l'approche mode par mode permet d'exploiter le peigne de mode pour linéariser l'échelle de fréquence des spectres. La précision obtenue sur la fréquence est alors également grandement améliorée. Celle-ci sera d'ailleurs caractérisée plus en détail dans le chapitre suivant.

Les performances offertes par les approches OF-CRDS et OF-CEAS ont été caractérisées tout au long du chapitre. Nous avons vu notamment qu'une sensibilité de  $1,2 \times 10^{-10} / \text{cm} / \sqrt{\text{Hz}}$  était atteinte en OF-CRDS, permettant de la placer à l'état de l'art des techniques CRDS. Par ailleurs, la technique OF-CEAS a montré encore de bien meilleures propriétés en restant plus simple à mettre en oeuvre. Cette approche a donc fait l'objet d'une étude plus fine. Nous avons mis en évidence, que la présence de la lame dans la cavité, induisait une structure paire - impaire sur la ligne de base des spectres. En considérant une seule famille de mode, une absorption limite de  $\sim 10^{-10} / \text{cm}$  a été mesurée conduisant à une sensibilité de l'ordre de  $10^{-11} / \text{cm} / \sqrt{\text{Hz}}$ . Une gamme dynamique de

## 4.5. Conclusion – comparaison des systèmes

mesure de quatre ordres de grandeurs entre le bruit sur la ligne de base ( $\sim 10^{-9} /cm$ ) et le maximum d'absorption mesuré ( $\sim 10^{-5} /cm$ ) a été démontrée. Ces caractéristiques sont illustrées sur la figure 4.20 et expliquent la différence de rapport signal sur bruit observé entre les deux techniques.

Au vue des excellentes propriétés, à la fois sur la sensibilité et la gamme dynamique de mesure, offertes par la technique OF-CEAS, c'est elle qui sera utilisée dans le dernier chapitre notamment pour caractériser certaines transitions de la bande B de l'oxygène vers 688 nm.

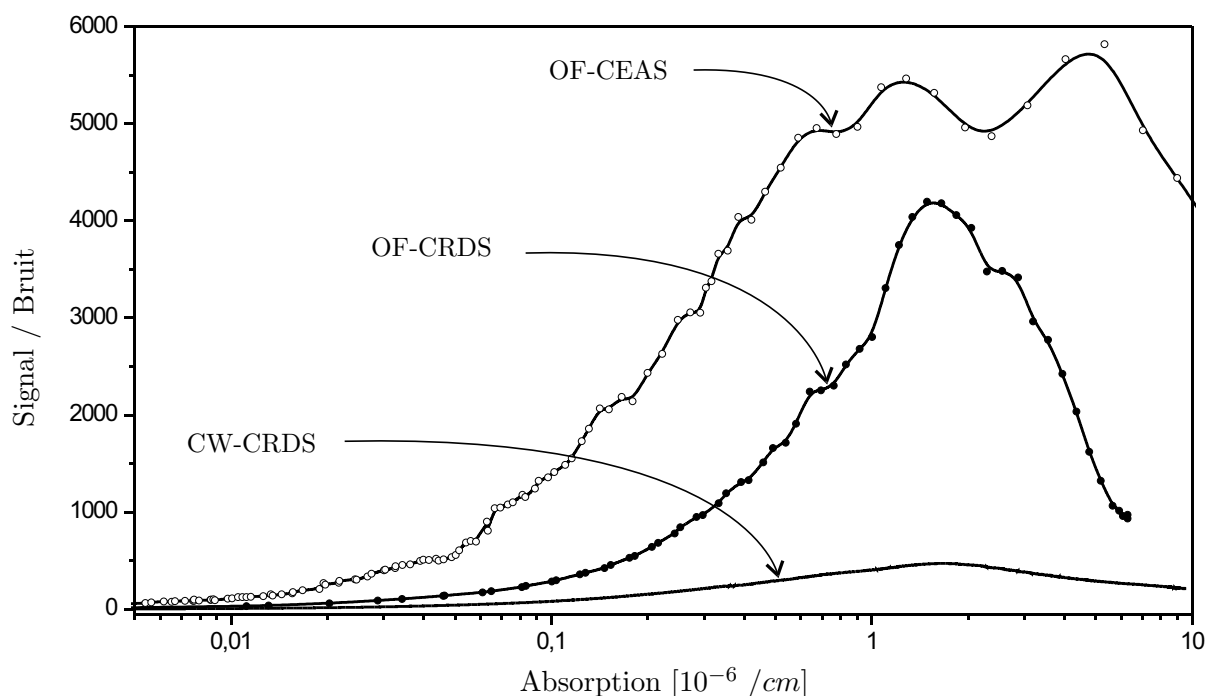


FIG. 4.20 – **Rapport signal sur bruit des différents systèmes.** Comparaison du  $S/N$  pour les systèmes de mesures d'absorption décrits dans le manuscrit. Le  $S/N$  de la technique OF-CEAS provient du spectre présenté sur la figure 4.14. Celui de l'OF-CRDS de la figure 4.10. Enfin celui du système CW-CRDS a été décrit dans la première partie du manuscrit. Pour permettre la comparaison, les valeurs présentées pour les trois systèmes sont normalisées et correspondent aux rapports  $S/N$  obtenus en chaque point pour une seconde de moyennage. Les courbes représentées en traits pleins sont un traitement de "spline".

Nous avons également montré que le couplage de l'OF-CEAS avec la cavité Brewster offrait une gamme dynamique totale de cinq ordres de grandeurs. À notre connaissance, ce type de valeur n'a jamais été observé pour des systèmes aussi sensibles.

# Chapitre 5

## Applications de l'OF-CEAS

### 5.1 Introduction

Nous illustrons dans ce dernier chapitre, l'application de la technique OF-CEAS pour la spectroscopie haute résolution et haute sensibilité. Les résultats présentés concernent la bande B de l'oxygène vers 690 nm, bande doublement interdite impliquant les transitions de l'état électronique  $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ .

En plus de la sensibilité induite par la propriété de haute finesse de la cavité, un accent particulier est porté sur la haute précision offerte par l'exploitation de son peigne de mode. A cet effet, nous décrivons la procédure utilisée pour calibrer les spectres en fréquence et leur attribuer une position absolue. Cette calibration utilise un gaz de référence (l'iode) ayant une signature spectrale bien connue dans cette région du spectre.

Aussi, la gamme d'accordabilité de l'ECDL est mise à profit pour mesurer une partie significative du spectre de la bande B [ $14530\text{ cm}^{-1} - 14560\text{ cm}^{-1}$ ]. Plusieurs transitions sont alors sélectionnées et étudiées plus précisément. L'évolution avec la pression du profil spectral de ces transitions est caractérisée et permet de déterminer leurs différents paramètres spectroscopiques (intensité, position, élargissement collisionnel et décalage en pression). Nous verrons que l'exploitation du peigne de mode de la cavité permet des précisions excellentes sur la mesure des décalages en pression.

Pour finir, l'application de notre système à la détection de trace est brièvement présentée et ses performances évaluées.

## 5.2 Applications à la spectroscopie

### 5.2.1 Calibration en fréquence : Exploitation du peigne de mode

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'OF-CEAS permettait d'échantillonner l'absorption par le peigne de mode de la cavité. La calibration en fréquence des spectres nécessite donc la connaissance précise de l'écart entre deux fréquences de résonance consécutives définissant l'intervalle spectral libre (ISL). Nous allons voir que celui-ci peut être considéré constant malgré l'influence très faible de la dispersion induite par la présence d'absorption. Ceci constitue un atout certain de cette approche, car le haut degré de linéarité ainsi obtenu sur l'échelle de fréquence des spectres va pouvoir être exploité pour la caractérisation spectrale fine de transitions moléculaires.

#### Influence de la dispersion

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu absorbant, son amplitude décroît (absorption) mais sa vitesse de phase est également affectée (dispersion). Comme l'ISL de la cavité est lié à l'indice de réfraction ( $\Delta\nu_{cav} = \frac{c}{2nL_{cav}}$ ), il va être également modifié et il apparaît nécessaire de quantifier l'influence de cet effet sur la linéarité du peigne de mode. Pour ceci, on peut considérer une absorption  $\alpha(\nu)$  (cf. figure 5.1 **(a)**) de forme lorentzienne centrée sur la fréquence  $\nu_0$  :

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \cdot \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (5.1)$$

où  $\alpha_0$  est l'absorption maximale à résonance et  $\gamma$  la demi-largeur à mi-hauteur. L'indice de réfraction peut être exprimé en fonction de cette absorption d'après la relation de Kramers–Kronig, on obtient [64] :

$$n(\nu) = n_0 \cdot \left( 1 + \frac{\nu_0 - \nu}{\gamma} \cdot \frac{c}{2\pi\nu} \cdot \alpha(\nu) \right) \quad (5.2)$$

où  $n_0$  est l'indice du gaz étudié sans présence d'absorption. Cette relation montre la dépendance de l'indice avec la fréquence représentée sur la figure 5.1 **(b)**. La fréquence des modes de la cavité est donc affectée par  $\alpha(\nu)$  et la condition de résonance va s'exprimer comme (cf Annexe A) :

$$\Phi(\nu) = 2\pi\nu \cdot \frac{2L_{cav}}{c} \cdot n(\nu) = k2\pi \quad (5.3)$$

où  $k$  est entier. Cette relation permet de déterminer numériquement les fréquences de résonance de la cavité en prenant en compte l'effet de la dispersion. Il est alors possible d'estimer la différence  $\delta\nu$  observée entre les fréquences de résonance avec et sans absorption. L'écart maximal  $\delta\nu_{max}$  est obtenu à mi-hauteur de la résonance, il est représenté sur la figure 5.1 **(c)** pour des absorptions  $\alpha_0$  comprises entre 0,1 et  $50 \times 10^{-6} / cm$ . Celui-ci est de l'ordre de 23 kHz pour une absorption de  $10^{-5} / cm$ . Cette valeur reste très inférieure

aux précisions accessibles qui sont comme nous le verrons de l'ordre du MHz. L'influence très faible de la dispersion sur la linéarité du peigne de mode peut donc être négligé.

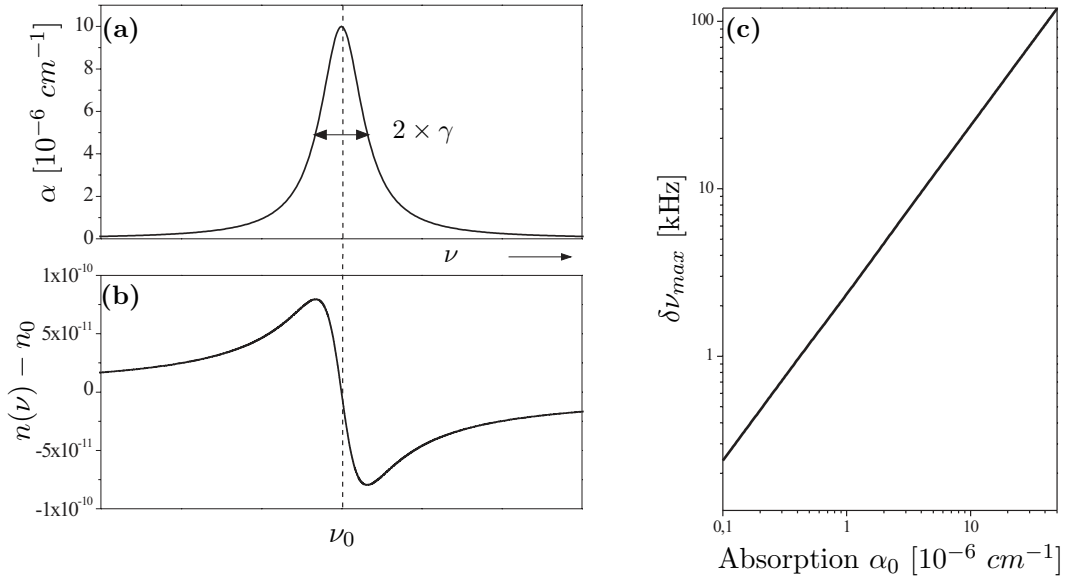


FIG. 5.1 – **Influence de la dispersion.** (a) représente une absorption lorentzienne de demi-largeur  $\gamma$  et de valeur maximale  $10^{-5} / \text{cm}$ . (b) est la dispersion de l'indice de réfraction liée à cette absorption. (c) correspond à l'écart maximal observé entre les fréquences de résonance avec et sans absorption en fonction de l'absorption au centre de la transition.

### Détermination de l'ISL

Pour calibrer les spectres en fréquence, l'ISL de la cavité  $\Delta \nu_{cav}$  doit être connu avec la meilleure précision possible. Celui-ci peut être obtenu tout d'abord grossièrement (de l'ordre du %) par une mesure au mètre de la longueur  $L_{cav}$  ou bien plus précisément grâce à une référence externe. Cette référence peut être un étalon Fabry Perot basse finesse ou un gaz ayant une signature spectrale bien définie et parfaitement connue aux longueurs d'onde d'études. Ces deux alternatives sont discutées dans la suite. Dans les deux cas, une partie du faisceau laser incident ( $\sim 2\%$ ) est dirigée vers la référence et on enregistre son signal, mesuré soit en réflexion pour l'étalon, soit en transmission pour la cellule de gaz, simultanément au signal transmis par la cavité.

Pour l'étalon Fabry Perot, nous avons vu dans le Chapitre III (cf. figure 3.7) que l'effet du verrouillage de la fréquence induit par la rétroaction optique apparaissait sous forme de marche sur le signal réfléchi par l'étalon, chaque marche correspondant à une fréquence de résonance de la cavité. En prenant les valeurs du signal correspondant aux marches, ce dernier peut être échantillonné par le peigne de mode au même titre que

## 5.2. Applications à la spectroscopie

---

l'absorption éventuelle de la cavité. Ces deux signaux possèdent de plus rigoureusement la même échelle de fréquence. Il est alors possible d'ajuster le signal de référence par une fonction sinusoïdale reflétant l'interférence à deux ondes d'un étalon Fabry Perot basse finesse. Cet ajustement donne le nombre de modes  $K$  compris dans un ISL de l'étalon et l'ISL de la cavité s'exprime comme :

$$\Delta\nu_{cav} = \frac{\Delta\nu_{\text{étalon}}}{K} \quad (5.4)$$

Le haut degré de linéarité obtenu sur le signal de l'étalon permet d'avoir une précision sur  $K$  donnée par l'ajustement de l'ordre de 0,05%. De plus,  $\Delta\nu_{\text{étalon}} = c/(2nL)$  est déterminé avec environ la même incertitude en mesurant sa longueur au pied à coulisse. Une difficulté réside dans l'alignement de l'étalon devant être en effet parfaitement normal au faisceau incident car en toute généralité l'ISL s'exprime comme  $\Delta\nu_{\text{étalon}} = c/(2nL \cos \theta)$ . En plaçant la photodiode suffisamment loin de l'étalon ( $\sim 1$  m), on peut estimer l'erreur introduite par l'alignement à également 0,05%. Finalement, l'incertitude obtenue sur  $\Delta\nu_{cav}$  peut être considérée inférieure à 0,1% et ceci correspond pour notre longueur de cavité ( $L_{cav} \sim 80$  cm) à une précision absolue sur l'ISL de seulement 200 kHz.

Si on utilise à présent un gaz de référence, celui-ci doit présenter des transitions intenses bien connues dans la région spectrale étudiée et c'est le cas de la molécule d'iode ( $I_2$ ) ayant un spectre d'absorption très dense du visible au proche infrarouge [115]. La cellule d'iode utilisée pour la calibration a une longueur de 50 cm pour un diamètre de 3 cm, la pression est inférieure à 3 mbar garantissant un élargissement collisionnel négligeable des transitions (régime Doppler). Maintenant, c'est le signal transmis par la cellule d'iode après un ou plusieurs passages qui est enregistré en même temps que le signal transmis par la cavité. Comme pour l'étalon, ce signal est échantillonné par le peigne de mode de la cavité en prenant sa valeur correspondant aux marches. Ceci est illustré sur la figure 5.2 mettant bien en évidence l'effet de verrouillage observé par la présence de marches sur le signal transmis de  $I_2$ . Les signaux sont linéarisés et ont rigoureusement la même échelle de fréquence qu'il est possible de calibrer d'après le spectre de l'iode.

Cette calibration est réalisée à partir de transitions de l'iode référencées dans diverses bases de données spectroscopiques comme l'atlas de Gerstenkorn et Luc [116] utilisé par la suite. Deux transitions de référence  $a$  et  $b$  sont sélectionnées et leur différence de position  $\nu_{ref}^b - \nu_{ref}^a$  est connue d'après la base de donnée. Le spectre linéarisé de l'iode est ajusté avec plusieurs profils gaussiens et cet ajustement permet d'obtenir l'écart  $\Delta N_{ref}$  exprimé en nombre de modes entre ces deux transitions. On peut alors déterminer la valeur en fréquence de l'intervalle spectral libre de la cavité qui s'exprime comme :

$$\Delta\nu_{cav} = \frac{\nu_{ref}^b - \nu_{ref}^a}{\Delta N_{ref}} \quad (5.5)$$

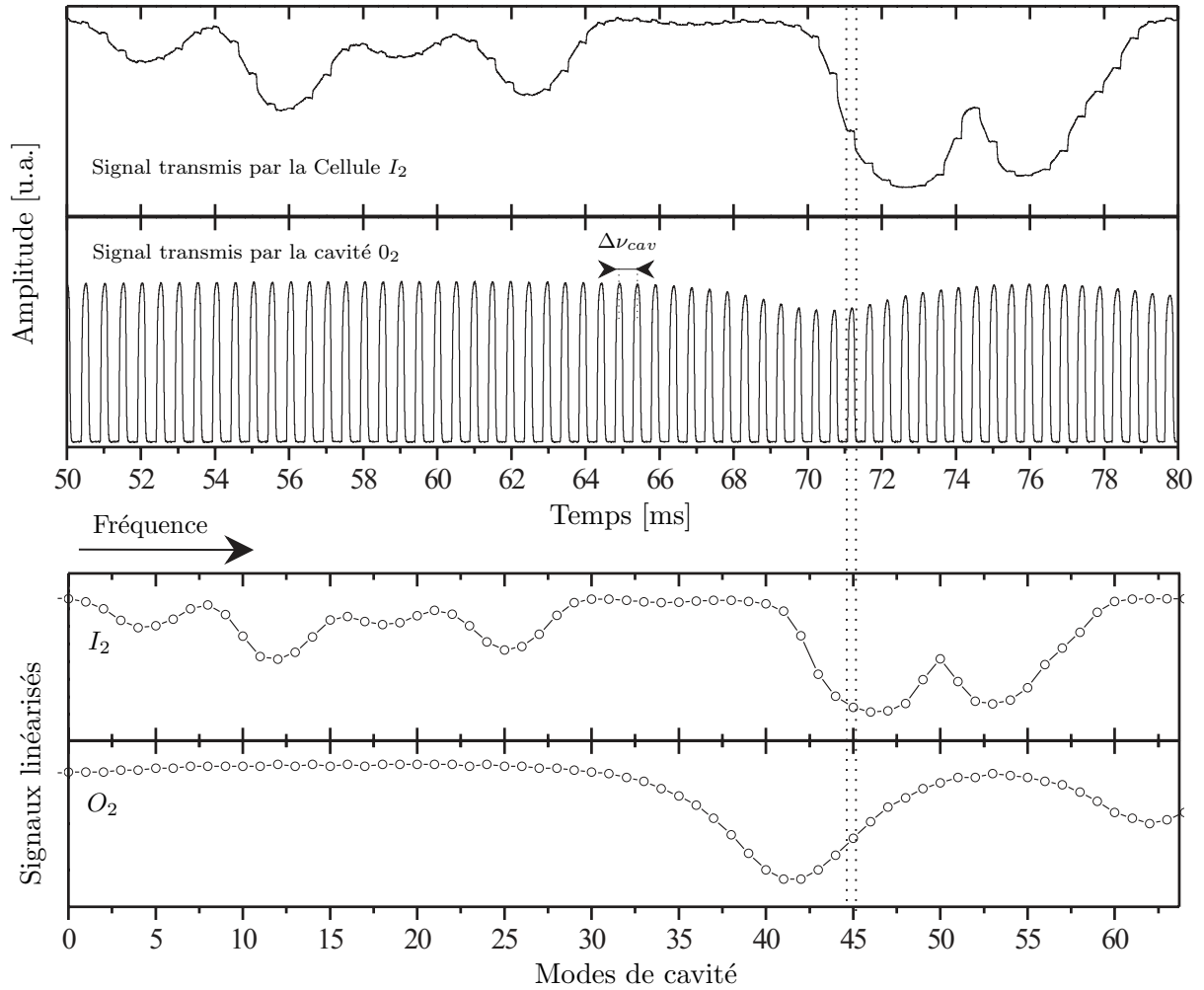


FIG. 5.2 – **Échantillonnage du spectre de l'iode par le peigne de mode.** Mesures simultanées des signaux transmis par la cavité (représentant le spectre de l'oxygène) et par la cellule d'iode. Les spectres de l'oxygène et de l'iode sont échantillonnés par le peigne de mode de la cavité et les signaux obtenus possèdent rigoureusement la même échelle de fréquence.

Si on considère la région spectrale présentée sur la figure 5.3, on peut estimer dans ce cas la valeur de l'ISL à  $0,0062 \text{ cm}^{-1}$  soit 186 MHz.

Cette figure illustre également la grande qualité du spectre de  $I_2$  qui est ajusté avec 12 profils gaussiens différents. Cette qualité s'explique par deux aspects particuliers. Tout d'abord elle est liée à la linéarité de l'échelle des fréquences apportée par le peigne de mode. Puis, comme le signal transmis par la cellule d'iode est enregistré lors de l'effet de verrouillage, un moyennage réalisé durant la durée de l'accrochage ( $\sim 200 \mu\text{s}$ ) permet de réduire le bruit sur la détection du signal ( $< 10^{-4} \text{ V}$ ). Remarquons, dans ce cas que les variations de l'absorption de l'iode sont négligées sur la très faible gamme spectrale balayée durant le verrouillage ( $< \text{kHz}$ ). Finalement, il est important de noter que c'est la qualité des données qui permet d'obtenir la grande précision observée sur l'ajustement des spectres et donc sur la calibration en fréquence.



## 5.2. Applications à la spectroscopie

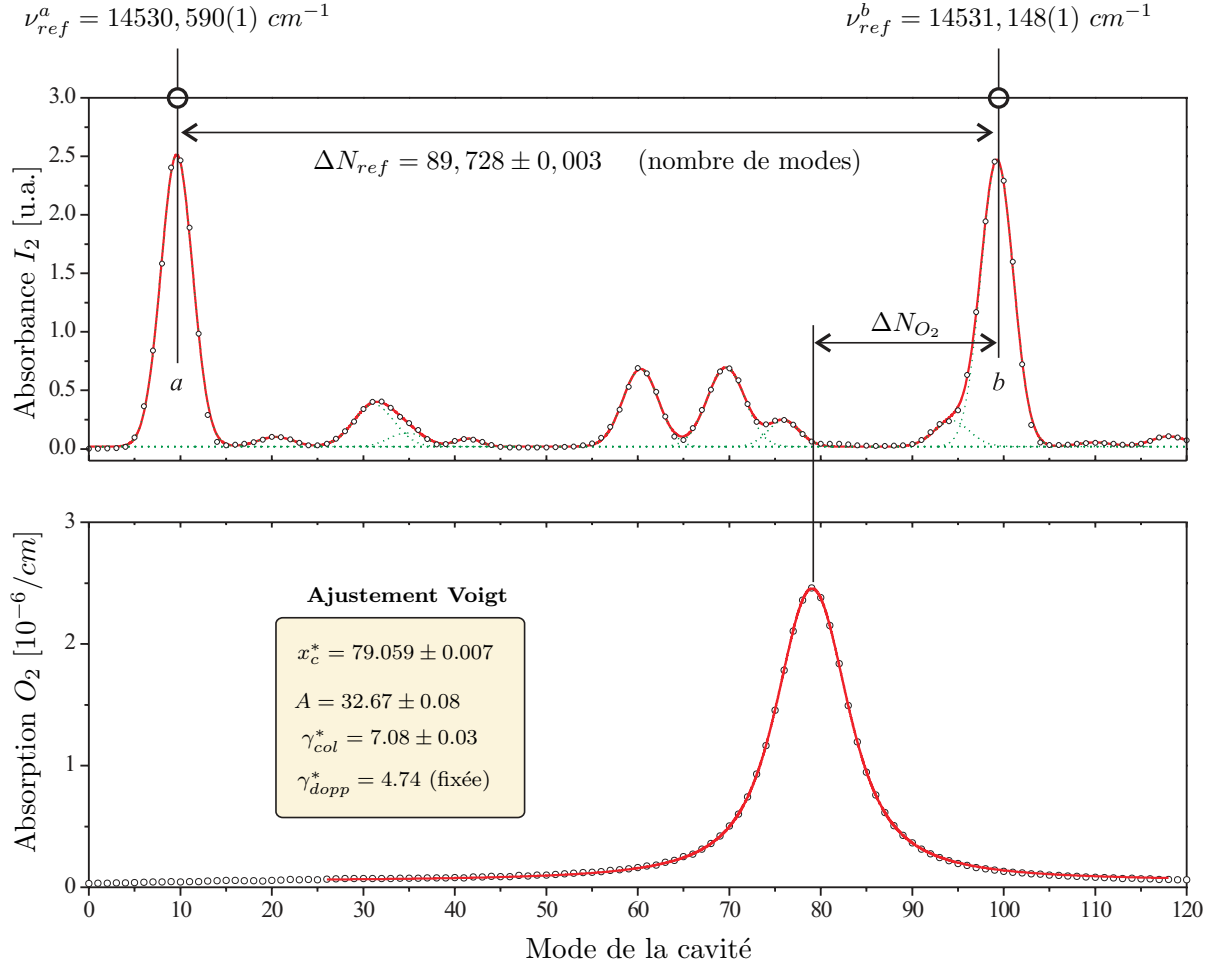


FIG. 5.3 – **Calibration en fréquence des spectres à partir du spectre de l'iode.** Les spectres de l'iode et de l'oxygène sont ajustés pour déterminer la position des différentes raies d'absorption. Deux transitions de référence *a* et *b* de la molécule d'iode sont utilisées pour calibrer l'échelle de fréquence en déterminant l'ISL de la cavité. Une référence absolue est également attribuée au spectre de l'oxygène. Le spectre de l'iode a été ajusté ici avec 12 profils gaussiens différents. Le chiffre entre parenthèse indiqué pour la position des transitions de l'iode correspond à la précision du dernier digit soit dans les deux cas  $0,001 \text{ cm}^{-1}$ .

Il est nécessaire également de caractériser la précision  $\delta\Delta\nu_{cav}$  accessible sur l'ISL de la cavité avec cette approche. Celle-ci peut être déterminée à partir de la relation 5.5 :

$$\frac{\delta\Delta\nu_{cav}}{\Delta\nu_{cav}} = \sqrt{\left(\frac{\delta\Delta N_{ref}}{\Delta N_{ref}}\right)^2 + \frac{(\delta\nu_{ref}^b)^2 + (\delta\nu_{ref}^a)^2}{(\nu_{ref}^b - \nu_{ref}^a)^2}} \quad (5.6)$$

où  $\delta\Delta N_{ref}$  est l'incertitude sur  $\Delta N_{ref}$  induite par l'ajustement du spectre de I<sub>2</sub> et  $\delta\Delta\nu_{ref}$  représente l'erreur fournie par la base de données sur la position des transitions de référence *a* et *b*. Cette relation montre également que plus l'intervalle entre les deux transitions *a* et *b* est grand et plus la précision sur  $\Delta\nu_{cav}$  est importante. On a donc intérêt à utiliser des transitions de référence très espacées pour avoir la meilleure calibration possible. En

pratique, on est limité par la plage de balayage monomode du laser ( $\sim 40$  GHz) et également par le spectre de l'iode plus ou moins dense selon les endroits du spectre. L'intervalle entre les raies de référence, et donc la précision accessible sur l'ISL, va ainsi dépendre des régions du spectre étudiées. D'après la relation 5.6, on peut estimer l'incertitude sur l'ISL pour la région présentée sur la figure 5.3 à environ 0,2%, valeur équivalente en fréquence à 400 kHz où  $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Globalement, on aura le même type de valeur pour toutes les régions spectrales étudiées par la suite.

Même si cette valeur est deux fois moins bonne que celle obtenue avec l'étalon Fabry Perot, l'utilisation de l'iode comme référence est plus pertinente car elle permet d'attribuer une position absolue aux spectres. En effet, comme les spectres de l'iode et de l'oxygène sont linéarisés avec la même échelle de fréquence, on peut déterminer l'écart  $\Delta N_{O_2}$  entre une transition référence de  $I_2$  et la transition étudiée de  $O_2$ . Celui-ci permet d'estimer la position absolue en fréquence de la transition :

$$\nu_{O_2} = \nu_{ref}^b + \Delta N_{O_2} \times \Delta \nu_{cav} \quad (5.7)$$

D'une manière générale, ce principe de calibration permet de mettre en évidence de très faibles variations de l'ISL de la cavité. Un exemple est donné sur la figure 5.4 représentant l'évolution avec la pression de l'écart  $\Delta N_{ref}$  entre les deux transitions de références  $a$  et  $b$  précédemment définies sur la figure 5.3. On observe que  $\Delta N_{ref}$  augmente légèrement avec la pression. Ceci s'explique par deux phénomènes, la variation d'indice de réfraction du gaz contenu dans la cellule (proche de 1 à basse pression et environ égal à 1,000 27 pour l'air à pression atmosphérique) et la pression appliquée sur les miroirs (ayant tendance à augmenter la longueur de la cavité pour des pressions importantes). Dans les deux cas, comme  $\Delta \nu_{cav} = c/(2nL_{cav})$ , l'ISL est alors plus grand à basse pression, entraînant une différence de position  $\Delta N_{ref}$  observée plus faible. En ajustant les différentes courbes présentées sur la figure 5.4 on obtient une variation de l'ordre de  $3 \times 10^{-4} / atm$ . Celle-ci peut être attribuée à la variation d'indice du gaz qui est de cet ordre de grandeur. Il faut remarquer que les variations de  $\Delta N_{ref}$  observées ne sont pas uniquement causées par ces deux phénomènes. En effet, pour chaque pression la cavité est réalignée en modifiant finement la position des miroirs et ceci peut induire des petites variations sur la valeur de l'ISL. La figure 5.4 montre finalement la nécessité de calibrer la fréquence des spectres (donc de déterminer l'ISL) pour toutes les pressions mesurées et après chaque ré-alignement de la cavité.

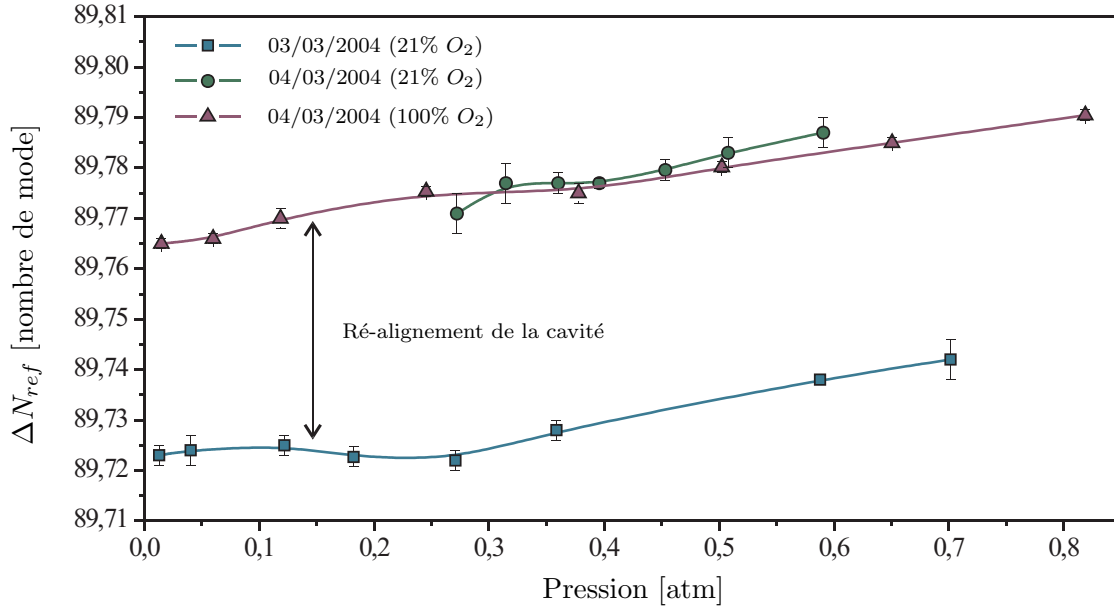


FIG. 5.4 – *Évolution avec la pression de la distance en nombre de mode entre les deux transitions de références de l'iode. Les différentes courbes mettent en évidence une variation de l'ordre de  $3 \times 10^{-4}$  sur la différence de position  $\Delta N_{ref}$  obtenue en ajustant les spectres de l'iode. Cette évolution est attribuée à la variation d'indice entre le vide et l'air ( $1 \rightarrow 1,00027$ ). Entre les mesures du 03/03 et du 04/03/2004, la cavité a été réalignée et l'écart observé correspond à un changement de longueur d'environ  $400 \mu\text{m}$ . La cavité est ré-alignée pour chaque pression pouvant induire également des faibles variations de l'ISL*

### 5.2.2 Cellule de mesure

Une cellule de mesure adaptée à la configuration Brewster a été conçue de manière à contrôler la nature du gaz étudié et sa pression. La lame de microscope fixée sur une monture micrométrique  $\theta, \phi$  est placée dans une enceinte étanche, deux tubes font la jonction avec les miroirs hautes réflectivités. Cependant, la position de la cavité est fixée avec la cellule et pour modifier l'angle de la lame (dans le but d'ajuster la finesse) c'est l'angle de l'injection qui doit être changé. C'est pourquoi la fenêtre d'entrée (cf. photo 5.5), positionnée à l'incidence Brewster par rapport au faisceau, a un large diamètre d'ouverture permettant de modifier l'angle d'injection sur environ  $10^\circ$  et d'atteindre des finesse comprises entre 1 000 et 20 000. La cellule est connectée à une pompe à vide permettant d'atteindre des pressions inférieures à 0,3 Torr et plusieurs connections à vide sont utilisées pour relier des bouteilles de gaz ( $N_2, O_2$ ). L'étanchéité de l'ensemble est estimée à 0,2 Torr/min. Trois capteurs de pression Baratron sont utilisés selon la gamme de pression sondée : 0–10 Torr, 0–100 Torr et 0–1000 Torr. La continuité entre les différents capteurs a été bien sur vérifiée. De manière générale, pour ces types de capteur, la précision sur la mesure correspond à 0,1% de la pleine échelle.

La table optique comportant la cellule de mesure et les divers éléments du montage optique est illustrée sur la photo 5.5. L'ensemble du dispositif reste assez compact avec un encombrement inférieur à  $100\text{ cm} \times 50\text{ cm}$ .

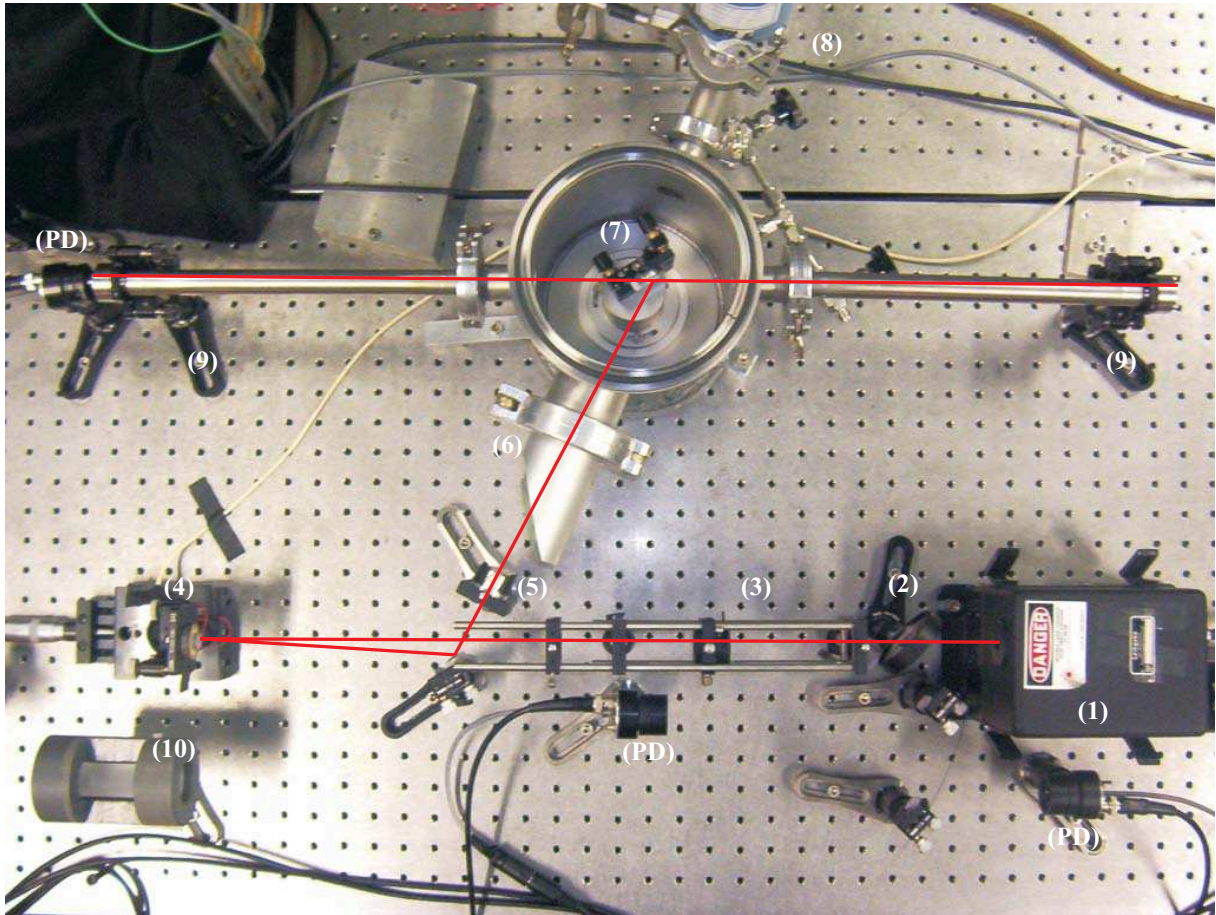


FIG. 5.5 – *Photo du dispositif OF-CEAS avec la cavité Brewster.* Les différents éléments du montage optique sont visibles : (1) est la diode laser à cavité externe, (2) est la lame séparatrice utilisée pour mesurer la puissance incidente et (3) est le système télescopique permettant d'optimiser le couplage spatial du mode  $TEM_{00}$ . Le miroir de renvoi (4) est fixé sur la membrane piézoélectrique permettant le contrôle de la phase de l'onde ré-injectée. L'ensemble est positionné sur une platine de translation micrométrique utilisée pour ajuster la distance laser-cavité et obtenir un rapport  $L_{cav}/L_0$  entier. Pour limiter l'influence des vibrations de la membrane sur l'alignement du faisceau, le miroir de renvoi est positionné de manière à avoir une réflexion proche de la normale. Ensuite, (5) représente le polariseur et (6) la fenêtre d'entrée de la cellule. La lame de microscope (7) est placée au centre de l'enceinte et les supports des miroirs hautes réflectivités sont indiqués par (9). (8) correspond à la jauge de pression et aux entrées-sorties à vide de la cellule. Un étalon Fabry Perot (10) peut être également utilisé pour calibrer les spectres en fréquence. Enfin, les photodiodes permettant d'enregistrer les différents signaux sont représentées sur la photo par (PD).

### 5.2.3 Spectre de la bande B de l'oxygène vers 690 nm

La bande B de l'oxygène correspond à la bande (1,0) de la transition électronique  $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ . Elle a pu être caractérisée en partie grâce à la gamme d'accordabilité de l'ECDL. Bien que cette bande soit doublement interdite et donc très faible, elle reste bien connue, car facilement observable avec les grandes distances mises en jeu dans l'atmosphère. La première étude spectroscopique fine réalisée sur cette bande en 1948 [117] fait encore objet de référence et les données originales ont été ré-analysées [118] afin de produire un ensemble plus précis de paramètres. Un autre travail de référence sur cette bande est celui de Givers [119] en 1974, utilisé aujourd'hui dans la base de donnée Hitran [120]. Plus récemment, diverses études ont été menées [121, 122, 123] pour caractériser plus précisément l'élargissement collisionnel et mesurer le décalage en pression des bandes de l'oxygène dans le rouge. On peut remarquer que la bande B est la première signature spectrale mesurée en CRDS [4].

Les branches  $^R R$  et  $^R Q$  de la bande B, mesurées dans l'air à température et pression atmosphériques, sont présentées sur la figure 5.6. Ce spectre donné en échelle logarithmique a été réalisé sur  $30 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution d'environ  $0,006 \text{ cm}^{-1}$ . Il correspond à environ 35 spectres consécutifs mis bout à bout. Le spectre de l'iode très dense dans cette région spectrale (transition  $B \leftarrow X$ ) a permis la calibration relative et absolue en fréquence. Remarquons la présence de vapeur d'eau permettant d'estimer à 10% l'humidité relative du laboratoire. Cette figure illustre la qualité des données obtenues avec la technique OF-CEAS et notamment la gamme dynamique de mesure. Des transitions ayant des intensités comprises entre  $2,3 \times 10^{-28}$  ( $^R Q_{37}$ ) et  $6 \times 10^{-25} \text{ moléc}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $^R Q_7$ ) sont en effet mises en évidence. Par ailleurs, en observant plus en détail le spectre de l'iode, on peut remarquer qu'il est également très bien défini, illustrant des absorptions comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ , valeurs estimées connaissant le nombre de passage du faisceau dans la cellule d'iode.

Plus globalement, les bandes de l'oxygène dans le rouge sont utiles pour la caractérisation de l'atmosphère. Elles permettent entre autre d'étudier l'absorption de l'énergie solaire à ces longueurs d'onde [124, 125], de sonder la température atmosphérique [126] ou encore de caractériser la vitesse des masses d'air [127]. Pour toutes ces applications, la dépendance des profils spectraux avec l'altitude (et donc la pression) doit être prise en compte et il est primordial de bien connaître l'élargissement collisionnel et le décalage en pression de ces transitions.

Nous présentons sur la figure 5.7 le spectre d'absorption de l'oxygène comparé à une simulation de la base de données Hitran 2004 réalisée dans l'air à  $20^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique. L'accord sur les intensités valide la nature quantitative de nos mesures.

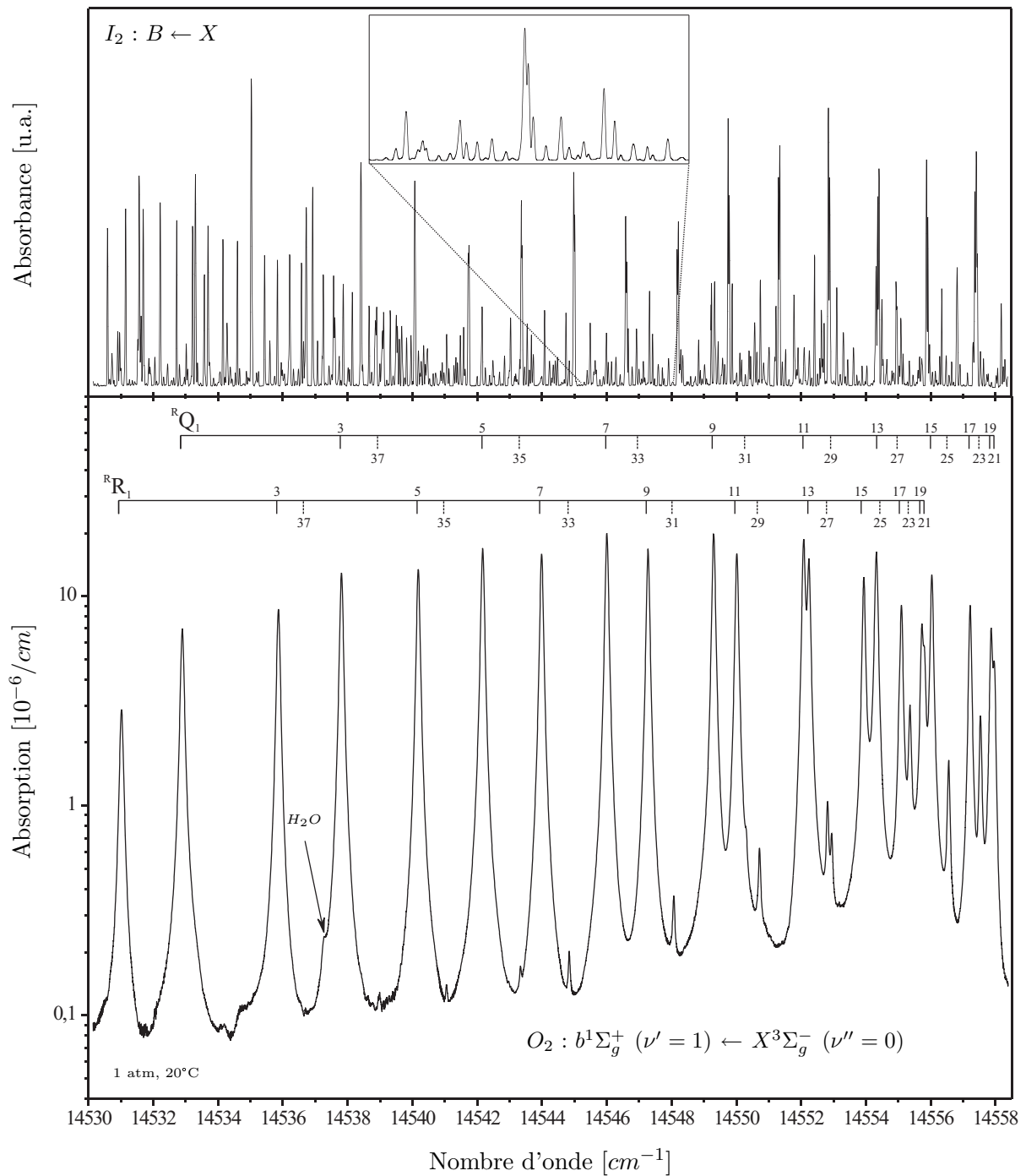


FIG. 5.6 – **Spectre de l'oxygène et de l'iode vers 690 nm.** L'oxygène est mesuré dans l'air à pression atmosphérique et à 20°C. Le spectre de l'iode est utilisé pour calibrer l'échelle de fréquence. La cellule d'iode est chauffée à environ 70°C pour augmenter l'absorption des différentes transitions sans faire saturer les plus intenses. On peut observer également une transition de la vapeur d'eau permettant d'estimer l'humidité relative à environ 10%.

Cependant, on peut observer un faible décalage systématique vers les basses énergies du spectre OF-CEAS relativement au spectre simulé. Ceci s'explique par une absence de prise en compte dans Hitran, du décalage en fréquence induit par la pression.

Il semble surprenant, vu l'importance de cette bande pour la physique atmosphérique,

## 5.2. Applications à la spectroscopie

qu'aucune valeur de décalage en pression ne soit fournie dans Hitran. Par ailleurs, une recherche bibliographique montre que très peu d'études ont été réalisées sur la mesure des "pressure shifts" de la bande B. On peut distinguer les études avec un spectromètre à transformée de Fourier [122] et celles utilisant la technique photo-acoustique [128, 129]. Cependant, pour tous ces travaux, seules les transitions les plus intenses sont mises en évidence et à notre connaissance, aucune étude complète sur les décalages en pression de cette bande n'a encore été effectuée.

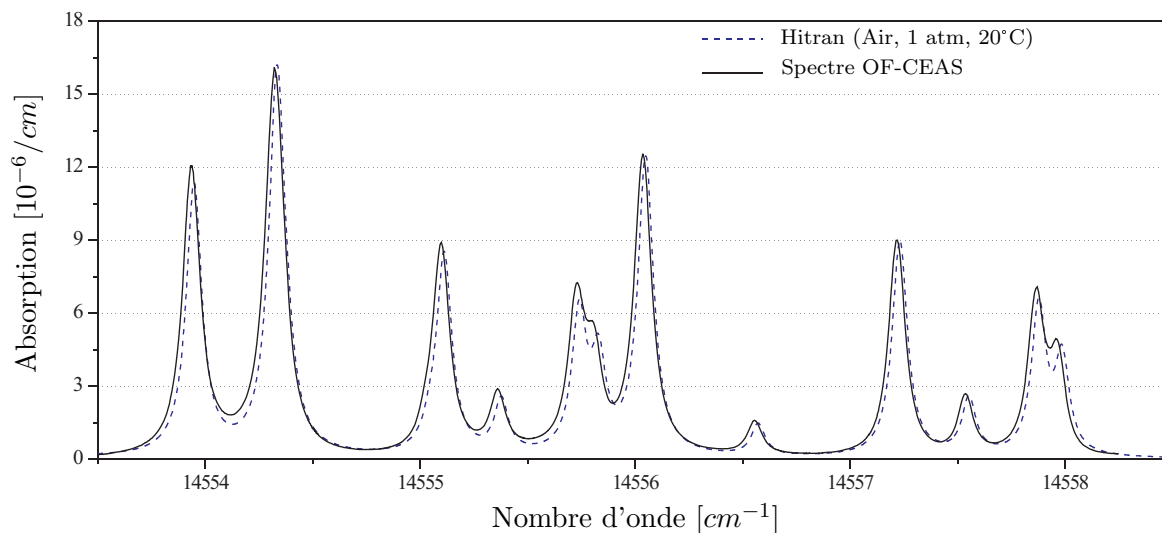


FIG. 5.7 – **Comparaison des mesures OF-CEAS avec la base de donnée Hitran.** En noir le spectre représentant une portion de la bande B de l'oxygène mesurée par la technique OF-CEAS. En traits pointillés le spectre simulé à l'aide des paramètres de raie fournis par la base de données Hitran 2004.

### 5.3 Paramètres spectroscopiques de l'oxygène

Les performances d'un spectromètre peuvent être caractérisées en évaluant la précision avec laquelle il permet de déterminer les paramètres spectroscopiques d'une molécule. Ces résultats peuvent d'ailleurs être utilisés pour comparer le système de mesure aux autres spectromètres existants dans la communauté. Dans ce cadre, une étude systématique a été effectuée afin de mesurer les paramètres comme la position, l'intensité, la largeur collisionnelle et le décalage en pression de différentes transitions. Cette étude est destinée à mettre en évidence les très bonnes propriétés de l'OF-CEAS pour l'analyse spectrale fine et notamment l'atout lié à l'exploitation du peigne de mode de la cavité. Nous n'avons pas la prétention d'effectuer une analyse spectroscopique aboutie de la bande B.

#### 5.3.1 Motivations et choix des régions spectrales étudiées

Les motivations se sont portées sur la caractérisation spectrale de transitions faibles, avec notamment la détermination de leurs paramètres spectroscopiques. À cet effet plusieurs régions spectrales ont été sélectionnées. Tout d'abord une transition isolée, puis pour caractériser l'influence de l'environnement spectral sur les précisions des paramètres obtenus, un doublet et un triplet. Ces trois régions spectrales sont illustrées sur la figure 5.8 avec la nomenclature de chaque transition. Cette figure montre notamment le fort recouvrement des profils entre les deux premières transitions du triplet.

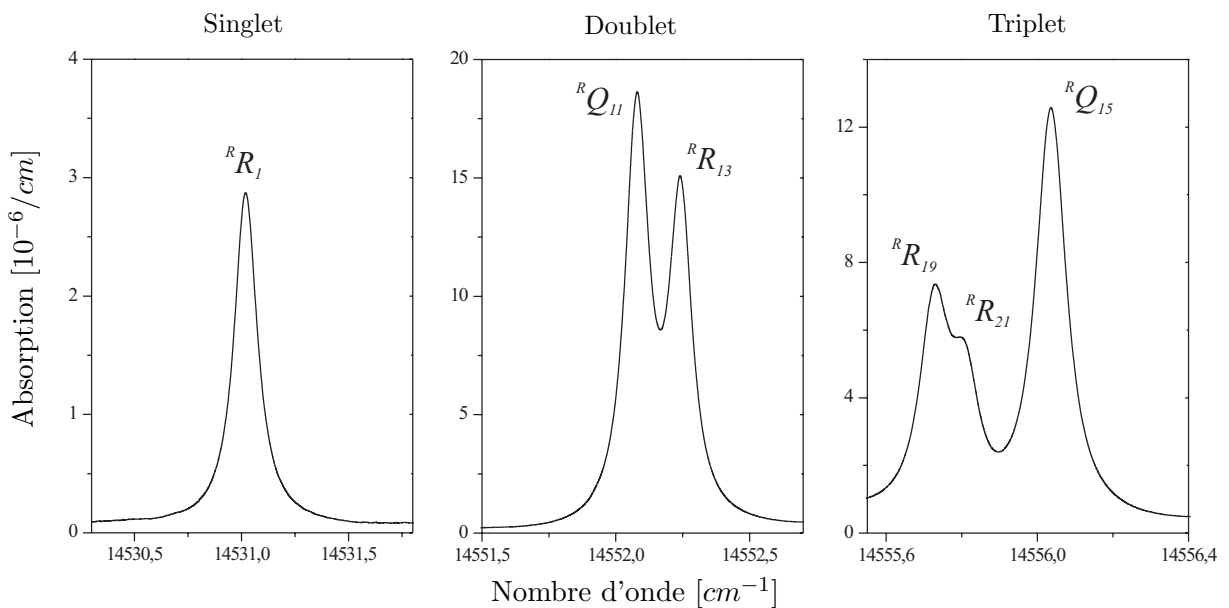


FIG. 5.8 – **Présentation des différentes régions spectrales étudiées.** Les spectres sont mesurés à température et pression ambiante.



#### 5.3.2 Détermination des paramètres spectroscopiques

Les régions spectrales sélectionnées ont été étudiées à la fois dans l'air et dans l'oxygène pur pour des pressions comprises entre 10 Torr et 760 Torr. L'évolution des profils mesurés dans l'air sur cette gamme de pression est illustrée sur la figure 5.9. Les différents spectres ont été décalés sur l'axe des absorptions pour permettre la représentation en échelle logarithmique et illustrent l'évolution du profil entre le régime Doppler (à basse pression) et le régime collisionnel (à haute pression). On peut observer sur cette figure qu'à basse pression, le profil gaussien de la transition est parfaitement défini même avec peu de points. Malgré sa résolution spectrale limitée par l'ISL de la cavité, la technique OF-CEAS est ainsi parfaitement adaptée aux mesures atmosphériques. La figure 5.9 illustre par ailleurs les décalages en pression se montrant différents selon les transitions. Le décalage de  ${}^R R_{21}$  est en effet facilement visible comparé à celui de  ${}^R R_1$  pour les mêmes gammes de pressions.

Les spectres obtenus sont ajustés par des profils de Voigt avec une largeur Doppler fixée à sa valeur théorique d'après la relation 2.4. Dans le même temps, l'échelle de fréquence est calibrée d'après le spectre de l'iode correspondant et la procédure décrite dans la section 5.2.1.

Pour chaque condition d'étude, trois spectres différents sont mesurés puis traités. L'ajustement de ces trois spectres permet d'obtenir pour chaque pression, une valeur moyenne des différents paramètres du profil (largeur collisionnelle, intensité et position) et leur écart type correspondant. Ensuite, l'évolution avec la pression des différents paramètres obtenus permet d'estimer les paramètres spectroscopiques (intensité, position, décalage en pression, élargissement collisionnel dû à l'air et à l'oxygène) de la transition. Les résultats obtenus avec l'ajustement de ces trois spectres sont de plus utilisés pour estimer les erreurs  $\delta\Delta N_{ref}$  et  $\delta\Delta N_{O_2}$  liées à la calibration en fréquence du spectre. Il faut rappeler qu'une description complète des différents paramètres spectroscopiques a été réalisée dans la section 2.1.

##### 5.3.2.1 Intensité

L'intensité des diverses transitions a été déterminée pour les différentes conditions et a permis d'observer la linéarité de la réponse du système de mesure avec la pression. Un exemple est donné sur la figure 5.10 représentant la surface du profil de la transition  ${}^R R_1$  pour les différentes pressions partielles d'oxygène mesurées dans l'air et dans l'oxygène pur. L'ajustement de la droite obtenue permet d'estimer l'intensité de la transition et son incertitude associée. On obtient un résultat équivalent dans l'air et dans l'oxygène permettant de mettre en avant la linéarité du système OF-CEAS sur la mesure d'absorption.

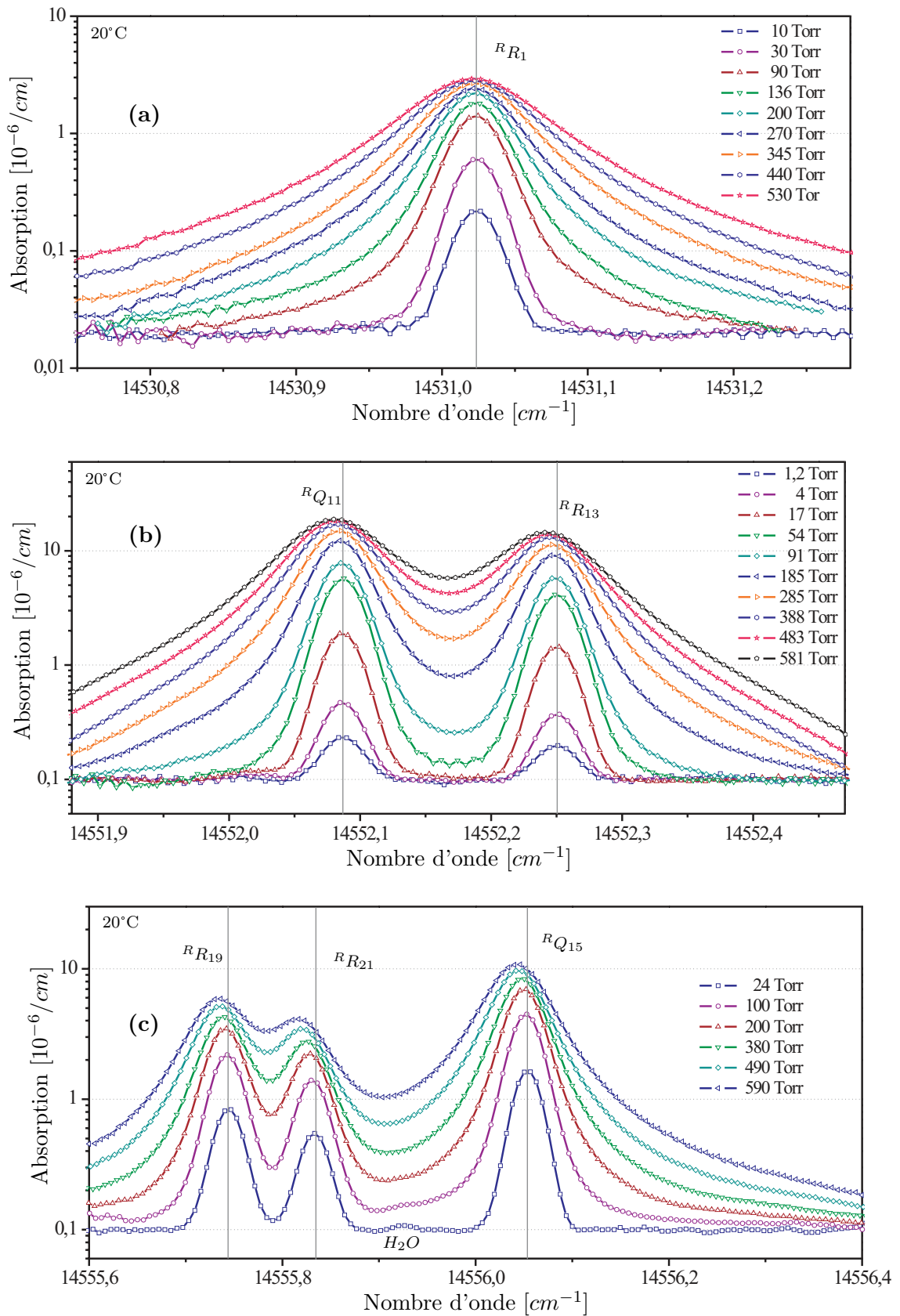


FIG. 5.9 – **Évolutions des profils des transitions avec la pression.** Les spectres sont mesurés à température ambiante ( $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ). La ligne de base (zéro absorption) de ces spectres est décalée d'une valeur arbitraire pour permettre la représentation logarithmique.

### 5.3. Paramètres spectroscopiques de l'oxygène

Les intensités  $S_0$  des diverses transitions étudiées sont données dans le tableau 5.1 et montrent globalement une bonne correspondance avec les valeurs fournies par Hitran. On peut cependant observer une différence significative pour les transitions  ${}^R Q_{11}$  et  ${}^R R_{13}$  constituant le doublet. En effet, même si la somme de leur intensité est très proche comparée à celle de Hitran, on observe une différence d'environ -5% et +5% respectivement pour  ${}^R Q_{11}$  et  ${}^R R_{13}$ . Ceci peut être attribué à un mauvais ajustement des données expérimentales [119] utilisées dans Hitran, sans doute pas assez précises pour définir suffisamment ces deux transitions très rapprochées.

Transition	$S_0^{mes}$	Hitran 2004
${}^R R_1$	1,09	1,03
${}^R Q_{11}$	4,85	5,13
${}^R R_{13}$	3,95	3,78
${}^R R_{19}$	1,45	1,39
${}^R R_{21}$	0,87	0,86
${}^R Q_{15}$	3,21	3,19

TAB. 5.1 – **Intensité** [ $10^{-25} \text{ moléc}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]. L'erreur expérimentale est estimée à environ 1% pour toutes les transitions. Rappelons que ces valeurs d'intensité sont données pour une température de 20°C.

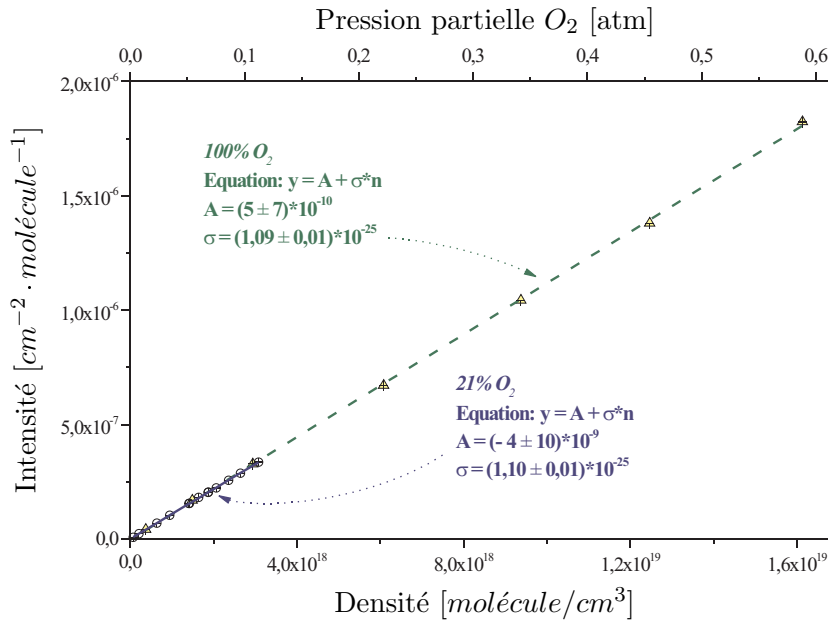


FIG. 5.10 – **Linéarité de la mesure d'absorption.** Évolution de la surface de la transition  ${}^R R_1$  mesurée à différentes pressions dans l'air et dans l'oxygène pur. La densité est déterminée d'après la température du gaz mesuré à  $T = 20^\circ\text{C}$ . On rappelle la relation  $n[\text{molécule}/\text{cm}^3] = P/kT$  où  $k$  est la constante de Boltzmann. L'ajustement des droites obtenues permet d'estimer l'intensité  $\sigma$  de la transition  ${}^R R_1$  exprimée en  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$ .

## 5.3.2.2 Élargissement collisionnel

Les valeurs de l'élargissement collisionnel ont également été caractérisées et sont données dans le tableau 5.2. On observe de manière générale un bon accord avec Hitran que ce soit pour la largeur collisionnelle dans l'oxygène pur ( $\gamma_{self}$ ) ou pour la largeur collisionnelle dans l'air ( $\gamma_{air}$ ) exprimées toutes les deux en  $cm^{-1}/atm$ .

Transition	$\gamma_{self}^{mes}$	Hitran 2004	$\gamma_{air}^{mes}$	Hitran 2004
${}^R R_1$	0,058	0,056	0,060	0,057
${}^R Q_{11}$	0,040	0,046	0,045	0,046
${}^R R_{13}$	0,043	0,044	0,045	0,044
${}^R R_{19}$	0,043	0,041	0,040	0,040
${}^R R_{21}$	0,037	0,040	0,038	0,039
${}^R Q_{15}$	0,041	0,043	0,041	0,043

TAB. 5.2 – **Élargissements collisionnels mesurés dans l'oxygène et dans l'air** [ $cm^{-1}/atm$ ]. La précision relative donnée par l'ajustement sur ces paramètres est d'environ 1% pour toutes les transitions.

À titre d'illustration nous indiquons sur la figure 5.11, l'évolution linéaire de la largeur collisionnelle pour la transition  ${}^R R_1$ . Encore une fois les mesures sont réalisées dans l'air et dans l'oxygène, leurs dépendances avec la pression sont ajustées pour déterminer les paramètres  $\gamma_{self}$  et  $\gamma_{air}$ . La précision obtenue sur ces paramètres est d'environ  $5 \times 10^{-4} cm^{-1}/atm$ , soit une précision relative de l'ordre du % qui n'est pas affectée par la complexité des régions spectrales car elle reste du même ordre de grandeur pour toutes les transitions étudiées.

Par ailleurs, le résidu de l'ajustement montre une tendance particulière avec un creux vers 0,4 atm qui a été attribuée au profil spectral utilisé pour l'ajustement. En effet, le profil de Voigt ne prend pas en compte l'effet Dicke [90], c'est à dire le changement des vitesses moléculaires induit par les collisions et nous avons vu (cf. section 2.3.1) que celui-ci conduisait à une distortion spécifique visible sur le résidu de l'ajustement [91, 92, 40] ne permettant pas de déterminer les paramètres avec des précisions supérieures au %. Un nouvel exemple de cette signature observée autour de la position centrale de la transition  ${}^R R_1$  est illustré sur la figure 5.12. Finalement, bien qu'elle ne soit pas trop prononcée ( $< 10^{-3} cm^{-1}$ ), la tendance observée sur le résidu limite la précision accessible sur les mesures de largeurs collisionnelles.

### 5.3. Paramètres spectroscopiques de l'oxygène

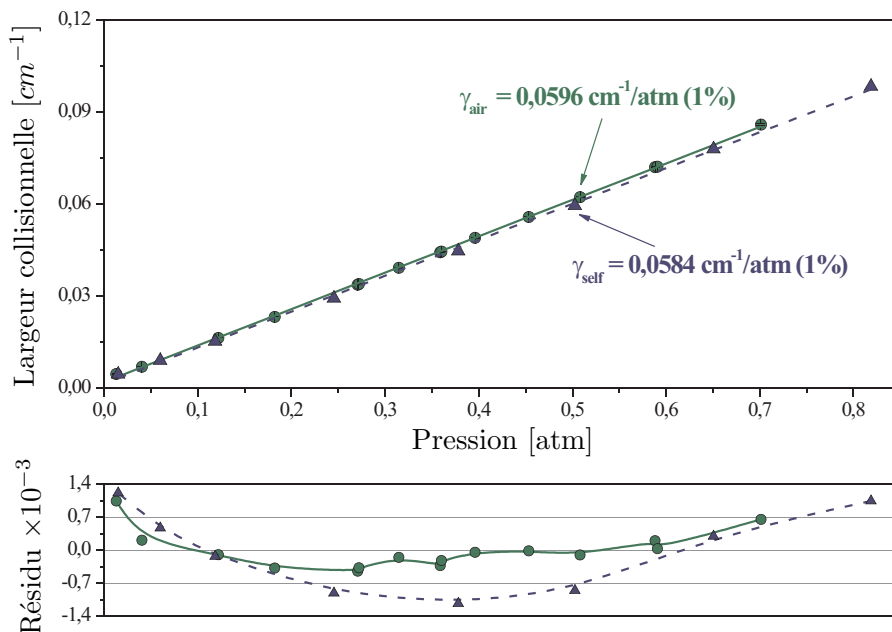


FIG. 5.11 – *Élargissement collisionnel de  $R R_1$  mesuré dans l'air et dans l'oxygène pur*. On observe bien la dépendance linéaire de l'élargissement collisionnel avec la pression, celle-ci est ajustée pour déterminer les paramètres  $\gamma_{self}$  et  $\gamma_{air}$ . Le résidu montre une tendance particulière attribuée au profil spectral utilisé qui limite ainsi la précision accessible sur les largeurs collisionnelles.

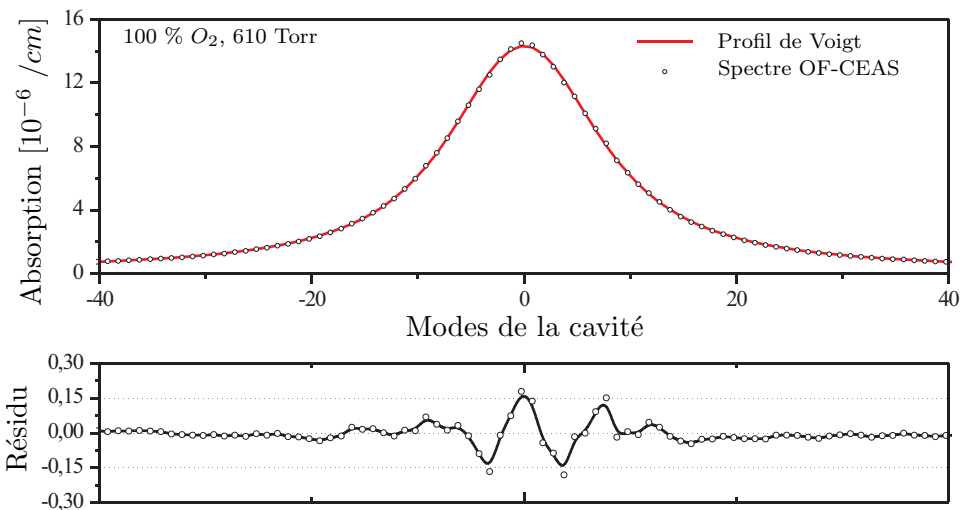


FIG. 5.12 – *Ajustement de la transition  $R R_1$  et mise en évidence de la signature de l'effet Dicke*. Un spectre mesuré dans l'oxygène de  $R R_1$  est ajusté par un profil de Voigt et on observe sur le résidu une distorsion spécifique centrée sur la transition. Cette distorsion est attribuée au fait que le profil de Voigt ne prend en compte la modification des vitesses moléculaires due aux collisions (effet Dicke). Ceci conduit à un mauvais ajustement des paramètres et notamment de la largeur collisionnelle.

## 5.3.2.3 Position et décalage en pression

L'évolution avec la pression de la position centrale des transitions permet d'estimer leur position  $\nu_0$  lorsque la molécule est isolée (à pression nulle) et leur décalage  $\delta$  associé à l'environnement moléculaire. Plusieurs exemples sont donnés sur les figures 5.13 et 5.14 illustrant le décalage avec la pression des positions de  ${}^R R_1$ ,  ${}^R Q_{11}$  et  ${}^R R_{13}$ . Les paramètres  $\nu_0$  et  $\delta$  ainsi que leurs incertitudes associées sont obtenus avec un ajustement linéaire des courbes et sont présentés pour les diverses transitions dans le tableau 5.3.

Au sujet des positions, on peut observer globalement une bonne correspondance avec celles fournies par Hitran excepté peut être pour les transitions du triplet qui montrent un écart moyen d'environ  $0,003 \text{ cm}^{-1}$ . Comme cet écart reste identique pour ces trois transitions, il provient sans doute d'une imprécision de l'atlas de Gerstenkorn et Luc pour la raie de référence utilisée dans cette région du spectre. Cette imprécision peut être à l'origine d'un mauvais ajustement induit par le fait que la raie de référence a une raie voisine très proche, toutes deux se recouvrant en partie. Pour les autres transitions la différence observée avec Hitran reste inférieure à  $0,001 \text{ cm}^{-1}$ , valeur équivalente à la précision fournie dans l'atlas pour les transitions utilisées comme référence.

Si on considère à présent les "pressure shifts", ceux-ci ont des valeurs assez différentes pour les diverses transitions et changent en fonction du milieu (air ou oxygène). Ils restent compris globalement entre  $-0,003$  et  $-0,017 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ . Très peu de valeurs existent dans la littérature et à notre connaissance, seul le décalage de la transition  ${}^R R_1$  a été mesuré dans l'oxygène par [129] donnant  $-0,0038 \pm 0,0012 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ , valeur en bon accord avec nos résultats.

Transition	$\nu_0^{mes}$	Hitran 2004	$\delta_{air}^{mes}$	$\delta_{O_2}^{mes}$	$\delta_{air}/\delta_{O_2}$
${}^R R_1$	14531,0237	14531,0233	$-0,00360 \pm 0,00005$	$-0,00305 \pm 0,00005$	1,2
${}^R Q_{11}$	14552,0863	14552,0867	$-0,00850 \pm 0,00005$	$-0,0055 \pm 0,0005$	1,5
${}^R R_{13}$	14552,2503	14552,2513	$-0,0098 \pm 0,0001$	$-0,0068 \pm 0,0003$	1,5
${}^R R_{19}$	14555,7359	14555,7393	$-0,0081 \pm 0,0001$	$-0,0055 \pm 0,0003$	1,5
${}^R R_{21}$	14555,8257	14555,8289	$-0,0172 \pm 0,0002$	$-0,0011 \pm 0,0003$	1,6
${}^R Q_{15}$	14556,0469	14556,0489	$-0,0098 \pm 0,0001$	$-0,0056 \pm 0,0003$	1,8

TAB. 5.3 – **Position en fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ ) et décalage en pression ( $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ ).** les précisions indiquées correspondent à celles données par l'ajustement linéaire de l'évolution avec la pression du centre des transitions.

Si on considère le rapport entre les "pressure shifts" mesurés dans l'air et dans l'oxygène (cf. tableau 5.3), on observe des valeurs comprises entre 1,2 et 1,8. Ces valeurs semblent de

### 5.3. Paramètres spectroscopiques de l'oxygène

---

plus augmenter avec le nombre quantique  $N''$ . On peut noter que ces rapports présentent un bon accord avec la valeur moyenne de 1,7 donnée dans [122] pour la branche  ${}^R P$ .

Il faut remarquer que contrairement à la largeur collisionnelle, la précision obtenue sur les décalages en pression n'est pas limitée par le profil spectral utilisé pour l'ajustement des données. Dans ce cas, on s'intéresse uniquement à la position centrale des transitions qui n'est pas affectée par le profil spectral. Les précisions obtenues sont alors liées à l'approche expérimentale et permettent d'estimer la pertinence de l'exploitation du peigne de mode de la cavité. Le tableau 5.3 indique également l'incertitude absolue associée à chaque mesure de "pressure shift", celle-ci est donnée par l'ajustement linéaire et reflète la précision de la mesure. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de quelques  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$  ( $25 \text{ kHz}/\text{kPa}$ ) et on peut observer qu'elles sont globalement plus importantes pour 100% d'oxygène. Ceci s'explique car l'oxygène pur représente une absorption environ cinq fois plus importante que l'air et peut induire des effets de saturation sur la mesure d'une transition même lorsque la cavité Brewster est alignée sur une basse finesse ( $F \sim 1000$ ). Ainsi, pour les transitions de fortes intensités comme celles du doublet illustrées sur la figure 5.14, les spectres sont mesurés sur une gamme de pression beaucoup plus réduite pour l'oxygène induisant ainsi une incertitude plus importante sur  $\delta$ . En effet, comme  $\nu_c(P) = \nu_0 + \delta \cdot P$ , l'incertitude associée à  $\delta$  peut s'exprimer comme :

$$\frac{\Delta\delta}{\delta} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \frac{(\Delta\nu_c)^2 + (\Delta\nu_0)^2}{(\nu_c - \nu_0)^2}} \quad (5.8)$$

Celle-ci montre bien que plus  $P$  est importante et plus la précision sur  $\delta$  est faible.

On peut comparer par ailleurs la précision obtenue dans l'air avec une gamme de pression équivalente pour les diverses transitions. Même si cette précision est meilleure pour la transition isolée  ${}^R R_1$ , elle reste globalement de l'ordre de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$  et il ne semble pas qu'elle soit fortement affectée par la plus grande complexité des autres régions spectrales. Les différents décalages en pression sont mesurés avec une précision relative de l'ordre du %.

De manière générale, la précision accessible sur les "pressure shifts" avec cette approche est limitée par plusieurs aspects. Il faut considérer tout d'abord la précision de la position des transitions donnée par l'ajustement des spectres, celle-ci a été estimée à  $10^{-4}$ . La mesure de pression est également importante et les caractéristiques offertes par les capteurs utilisés permettent de considérer son influence à environ  $10^{-3}$ . Pour finir, les fluctuations de la longueur de cavité, même faibles durant le temps nécessaire à la prise des spectres, semblent être le facteur le plus limitant. Celles-ci peuvent être estimées d'après la précision obtenue sur la fréquence ( $\delta\nu \sim 3 \text{ MHz}$ ) à environ 5 nm ( $\Leftrightarrow \frac{\delta\nu}{\Delta\nu_{cav}} \frac{\lambda}{2}$ ). Cette remarque souligne que des mesures encore plus précises auraient pu être obtenues en améliorant la stabilité du système.

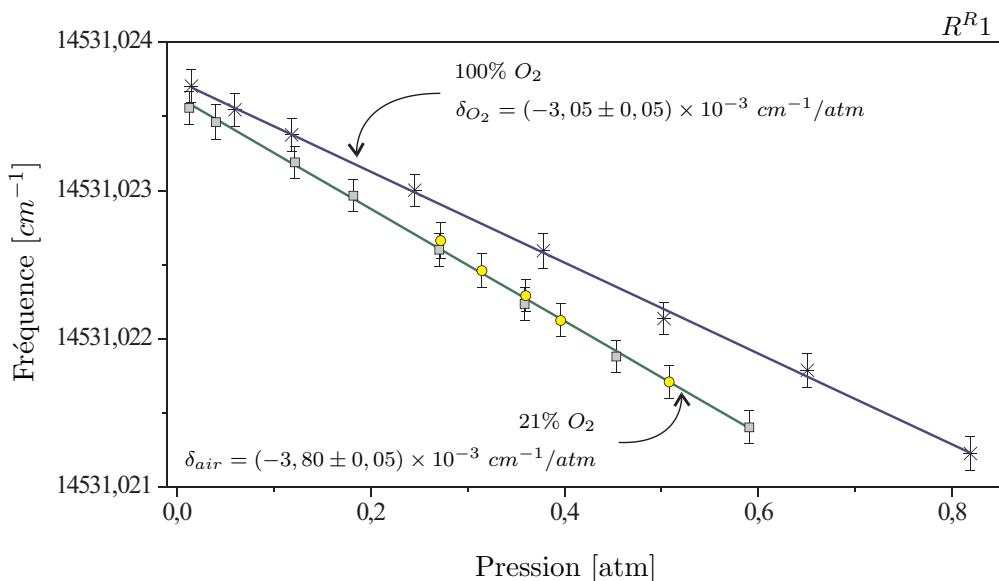


FIG. 5.13 – **Évolution de la position de  $R^R_1$  avec la pression.** La position centrale de la transition  $R^R_1$  est représentée pour chaque pression mesurée à la fois dans l'air (21%  $O_2$ ) et dans l'oxygène pur (100%  $O_2$ ). Un ajustement linéaire permet d'estimer à la fois la position de la molécule isolée et son décalage en pression ou "pressure shift". Les valeurs obtenues sont indiquées ainsi que leurs incertitudes données par l'ajustement linéaire. Notons que pour l'air, deux séries de mesures ont été réalisées à une semaine d'intervalle (ronds et carrés pleins)

Nous avons également vérifié la reproductibilité dans le temps des valeurs de "pressure shifts" obtenues. Un exemple est illustré sur la figure 5.13 où deux séries de mesures ont été réalisées à une semaine d'intervalle et montrent une parfaite correspondance soulignant la nature absolue des mesures.

Ensuite, si on considère l'évolution de  $\delta$  avec le nombre quantique rotationnel  $N''$ , introduit dans la notation des transitions comme  $R^R_{N''}$  et  $R^Q_{N''}$ , il est difficile de distinguer une tendance particulière vu le nombre restreint de points. Pour essayer de décrire cette évolution, le spectre des branches  $R^R$  et  $R^Q$  de la bande B (cf. figure 5.6) réalisé dans l'air à pression atmosphérique est ajusté avec des profils de Voigt pour déterminer précisément la position de chaque transition. Ces positions sont ensuite soustraites à celles données par Hitran dans le vide pour obtenir une évolution plus générale de  $\delta(N'')$ . Cette approche reste bien sur qualitative mais permet d'observer (cf. figure 5.15) un retournement global des valeurs de  $\delta$  qui apparaît au niveau de  $N'' = 21$ . Avant cette valeur, on distingue une évolution globalement linéaire déjà mise en évidence dans [129] pour la bande B où les mesures ont été réalisées dans l'oxygène pur et pour peu de transitions ( $N'' < 7$ ). À notre connaissance, ce retournement n'a encore jamais été mis en évidence pour les bandes très faibles de l'oxygène dans le rouge mais a pu être observé sur d'autres molécules linéaires ayant des structures rotationnelles proches comme  $HCN$  [130].



### 5.3. Paramètres spectroscopiques de l'oxygène

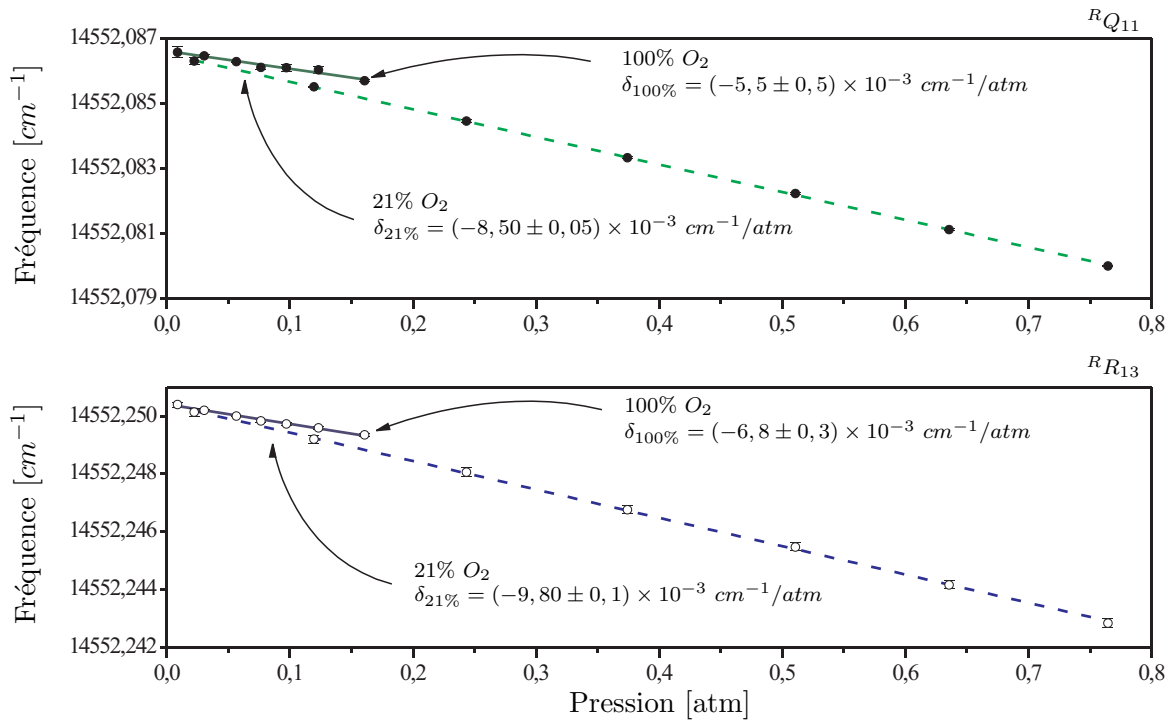


FIG. 5.14 – **Évolution de la position avec la pression de  $RQ_{11}$  et  $RR_{13}$ .** Mesures de “pressure shifts” dans l’air et dans l’oxygène pour les transitions constituant le doublet, on peut remarquer une différence de valeur de l’ordre de 15% entre  $RQ_{11}$  et  $RR_{13}$ . Les mesures dans l’oxygène ont été effectuées pour des pressions inférieures à 200 Torr, ceci pour rester dans des gammes d’absorption mesurables avec le système.

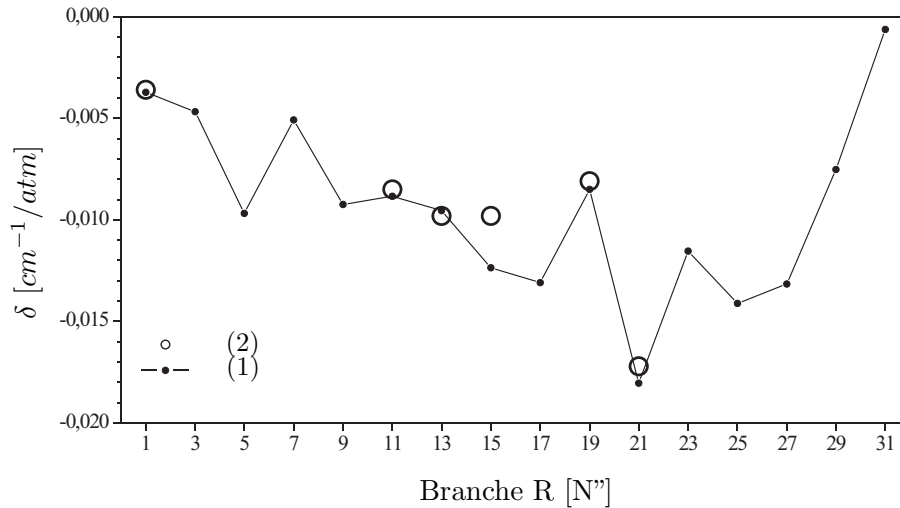


FIG. 5.15 – **Évolution de  $\delta$  avec le nombre quantique rotationnel  $N''$ .** Le spectre mesuré dans l’air et à pression atmosphérique (cf. figure 5.6) a été ajusté pour déterminer la position des différentes transitions. (1) représente le décalage en pression pour les différentes transitions  $N''$  obtenu à partir de ces positions en soustrayant celles de Hitran données dans le vide. (2) correspond aux valeurs de “pressure shifts” de nos transitions d’études.

On observe également de fortes discontinuités sur la valeur de certains “pressure shifts”, notamment pour  $N'' = 19$  et  $N'' = 21$ . Celles-ci sont corroborées par les mesures présentées dans le tableau 5.3. La précision sur ces mesures reste bien inférieure aux écarts observés et ne permet pas de remettre en question les valeurs des “pressure shifts” obtenus. Une étude spectroscopique plus détaillée sur l’ensemble des transitions pourrait être envisagée dans le futur pour mieux analyser et comprendre cette évolution discontinue.

### 5.3.3 Conclusion : atout du peigne de mode

De manière générale, ces résultats montrent les très bonnes propriétés du peigne de mode de la cavité pour la mesure haute précision. Cette démarche a été proposée récemment par J. T. Hogdes [131] pour linéariser l’échelle de fréquence des spectres. Le dispositif qu’il a utilisé repose sur la technique CW-CRDS. La longueur de la cavité est maintenue fixe grâce à un laser  $He : Ne$  stabilisé et la fréquence du laser est ajustée pour obtenir la résonance avec un mode, éteindre le faisceau incident et enregistrer le ring down. Une mesure de démonstration est réalisée sur la vapeur d’eau et représente l’évolution avec la pression de la différence en fréquence de deux transitions très proches, cette différence étant mesurée à  $0,7 \pm 0,2 \text{ MHz/kPa}$ .

Pour comparer nos résultats avec ceux de Hodges, nous avons réalisé le même type de mesure, cette fois sur l’oxygène pour les deux transitions du doublet ( $^RQ_{11}$  et  $^RR_{13}$ ). Dans ce cas, un étalon Fabry Perot basse finesse est utilisé comme référence, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 5.16. La différence de position entre les deux raies peut être évaluée à  $0,16474 \text{ cm}^{-1}$  à pression nulle et elle subit une évolution linéaire avec la pression de  $(-1,28 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ . Cette différence de décalage en pression est équivalente à  $-0,38 \pm 0,01 \text{ MHz/kPa}$  et montre une précision meilleure d’un ordre de grandeur que celle donnée dans [131]. Ces résultats soulignent ainsi les excellentes propriétés de l’OF-CEAS à la fois pour la mesure de fréquence (haut degré de linéarité obtenu grâce au peigne de mode) et sur la mesure d’absorption (sensibilité et gamme dynamique). C’est en effet la qualité des spectres sur les deux échelles (absorption et fréquence) qui permet d’obtenir ce type de précision.

Les propriétés de ce système ouvrent de nombreuses perspectives pour la caractérisation spectrale de faibles absorptions. On peut distinguer plusieurs domaines liés à la spectroscopie atmosphérique où ces performances seraient très pertinentes.

Tout d’abord, les études destinées à calibrer des systèmes de télédétection atmosphérique à grande échelle, comme par exemple le projet Solution réalisé dans le cadre de la mission WALES. Ce type d’étude nécessite la mesure d’absorption ultra-sensible pour des

### 5.3. Paramètres spectroscopiques de l'oxygène

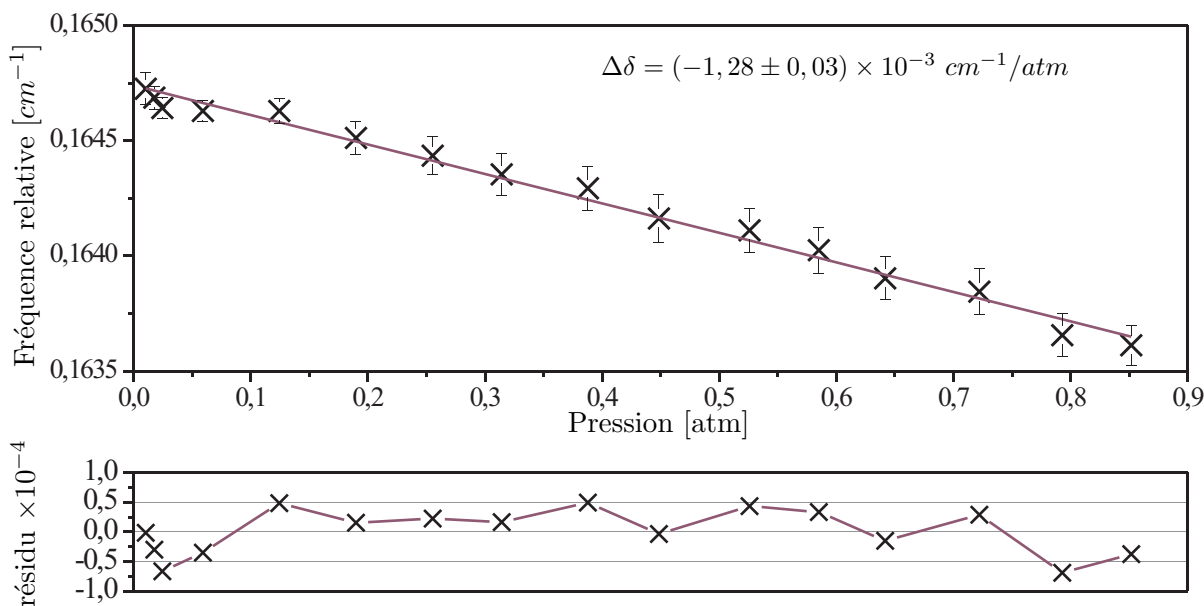


FIG. 5.16 – **Évolution avec la pression de la position relative entre les deux transitions du doublet.** La calibration relative en fréquence est réalisée avec un étalon Fabry Perot. La différence entre les positions des deux transitions  ${}^RQ_{11}$  et  ${}^RR_{13}$  obtenue pour chaque pression est indiquée et l'ajustement linéaire permet d'estimer cette différence de décalage en pression à  $(-1,28 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ .

régions spectrales et des molécules très ciblées, ceci avec une gamme dynamique de détection requise souvent importante. La technique OF-CEAS semblent ainsi parfaitement adaptée à ces spécifications et elle constitue, plus globalement, un outil très puissant pour la spectroscopie fondamentale.

Enfin, la grande qualité des données expérimentales permet sur un registre encore plus fondamental, d'envisager une caractérisation très fine de l'influence des profils spectraux (sur les ailes et au centre des transitions) et également d'étudier les effets collisionnels affectés à l'environnement moléculaire (élargissement et décalage des transitions en fonction du milieu) contribuant ainsi à l'analyse théorique de ces phénomènes.

## 5.4 Potentiel pour la détection de traces

Le dispositif de mesure décrit jusqu'à présent pour la caractérisation spectrale fine de transitions moléculaires, peut être également utilisé pour la détection de trace. L'acquisition très rapide des spectres ainsi que la sensibilité et la gamme dynamique de détection sont des atouts essentiels pour ce type de mesures. Nous proposons brièvement d'évaluer le potentiel de notre système. Cependant, sur la gamme spectrale accessible avec notre ECDL, aucune trace ne possède de transitions suffisamment importantes pour être mise en évidence. La vapeur d'eau est par exemple présente dans cette région mais avec des sections efficaces d'absorption beaucoup trop faibles ( $\sim 10^{-27} \text{cm}^{-1} \times \text{molécule}^{-1}$ ) pour être utilisées à concentration ambiante. L'étude se porte donc sur les transitions très faibles de la bande B de l'oxygène. Il est clair que cette approche ne permet pas une démonstration exhaustive de la technique OF-CEAS pour la détection d'espèce moléculaire et en particulier aucun test de variabilité n'a été réalisé.

### 5.4.1 Principe de l'acquisition

L'objectif ici est de déterminer la concentration  $n$  d'une espèce moléculaire à partir de sa signature spectrale. Le principe est simple si on mesure le spectre d'absorption d'une transition connue (d'intensité  $S_0$ ) et isolée. La surface  $A$  du profil de celle-ci donnée par l'ajustement du spectre est alors directement liée à la concentration de l'espèce et on aura :  $n = A/S_0$ .

Le programme d'acquisition a été ainsi adapté pour rendre cette mesure possible et un algorithme non-linéaire de Levenberg-Marquardt a dû être implémenté pour ajuster les spectres. Pour faciliter la procédure nous avons sélectionné la transition  ${}^R R_1$  isolée, ceci permettant d'ajuster les spectres avec un seul profil. Globalement, trois étapes différentes au niveau de l'acquisition peuvent être distinguées :

- Déterminer la constante  $C_{\text{sys}}$  pour calibrer le système en absorption
- Acquérir environ 6 spectres en OF-CEAS puis les moyenner
- Ajuster le spectre obtenu par un profil de Lorentz (concentration obtenue à partir de la surface de la transition)

Ces trois étapes sont réalisées pour chaque point de mesure et le temps nécessaire est d'environ une seconde (environ 600 ms pour les 6 spectres OF-CEAS, 200 ms pour la mesure de  $C_{\text{sys}}$  et 200 ms pour l'ajustement). Ce temps définit la résolution temporelle accessible par le dispositif. Il est important de pouvoir calibrer le système (par la mesure de  $C_{\text{sys}}$ ) à chaque itération pour prévenir des instabilités mécanique et thermique modifiant à terme l'alignement de la cavité. Nous donnons à titre d'illustration sur la figure 5.17, la face avant du programme d'acquisition développé en LabView. Celle-ci montre notamment l'ajustement d'un spectre avec un profil de Lorentz et le résidu obtenu.

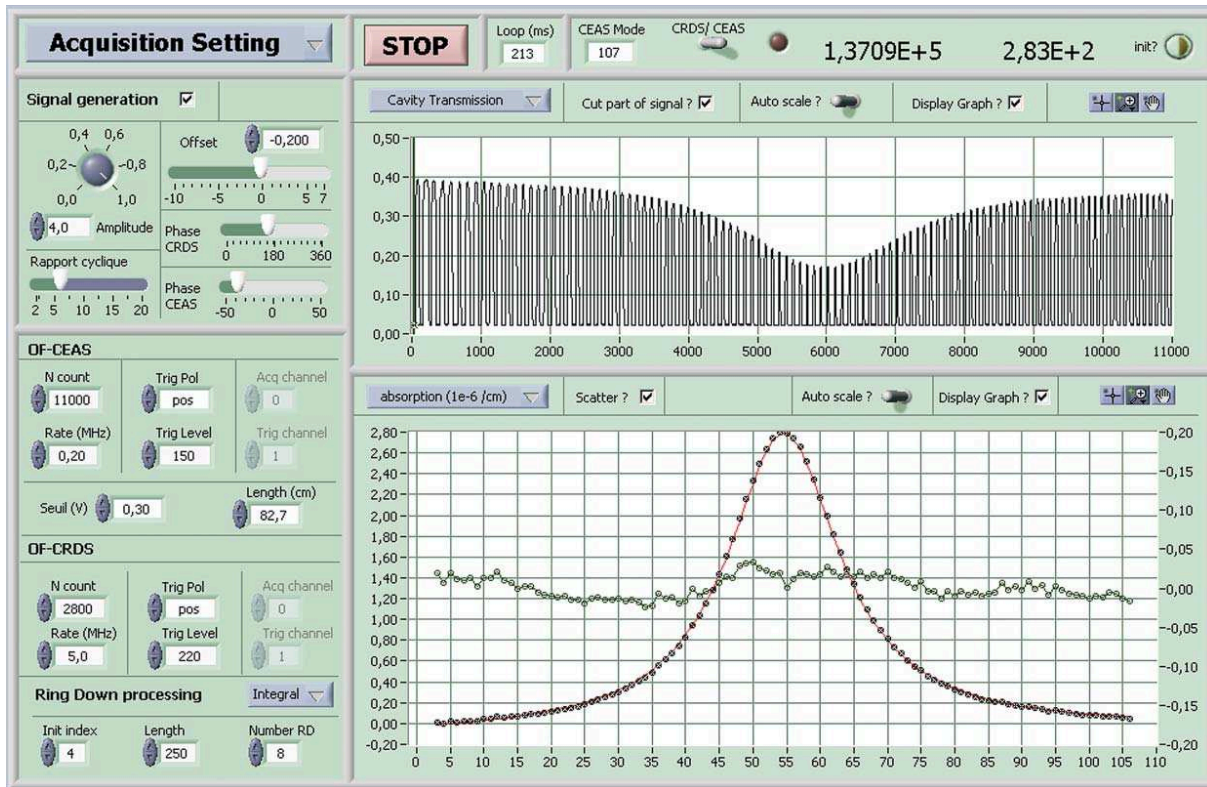


FIG. 5.17 – *Face avant du programme d'acquisition.* La face avant du programme est composée principalement de deux graphes. Le graphe du haut montre le signal transmis par la cavité et le graphe du bas, les maxima d'amplitude convertis en absorption. Le spectre obtenu est ajusté avec un profil de Lorentz et montre un résidu compris entre  $\pm 10^{-8}$  /cm. Toute la partie de gauche est dédiée à la génération des signaux et au paramétrage de l'acquisition.

### 5.4.2 Évaluation des performances

Les performances accessibles ont été évaluées en mesurant au cours du temps la concentration d'oxygène  $n_{O_2}$  dans l'air. Celle-ci a été obtenue avec la procédure décrite précédemment durant environ une heure et indique (cf. figure 5.18) une valeur proche de  $5,24 \times 10^{18}$  molécule/cm<sup>3</sup>, représentant à 20,8°C une concentration relative de 20,99% d'oxygène dans l'air. Cette valeur, conforme aux valeurs souvent observées [132], est déterminée avec une précision relative estimée à  $2 \times 10^{-3}$  et une résolution temporelle d'une seconde.

Nous avons également représenté sur la figure 5.18, les variations du temps de ring down induites par les instabilités mécanique et thermique du système. Comme la calibration est réalisée pour chaque point, la mesure quantitative d'absorption n'est pas affectée par de quelconques dérives (thermiques, mécaniques). Le temps ring down correspond ici à la moyenne de cinq valeurs mesurées sur les ailes de la transition où l'absorption moléculaire

est négligeable. Une déviation standard d'environ  $6 \times 10^{-4}$  est observée soit une précision coup à coup de  $1,4 \times 10^{-3}$  conforme à celle obtenue dans la section 4.3.3.

La température (T) est également un paramètre important car l'intensité des transitions en dépend. Il faudrait en toute rigueur ajuster la valeur de  $S_0$  à chaque température mesurée. Cette procédure n'est cependant pas nécessaire si l'intensité de la transition sélectionnée à une dépendance négligeable avec T. Nous avons ainsi enregistré la température de la pièce pour étudier son influence sur la concentration mesurée. Dans notre cas, même si elle passe de  $20,7^\circ$  à  $20,9^\circ\text{C}$ , aucune variation corrélée à cette augmentation n'est visible sur la mesure de  $n_{O_2}$ .

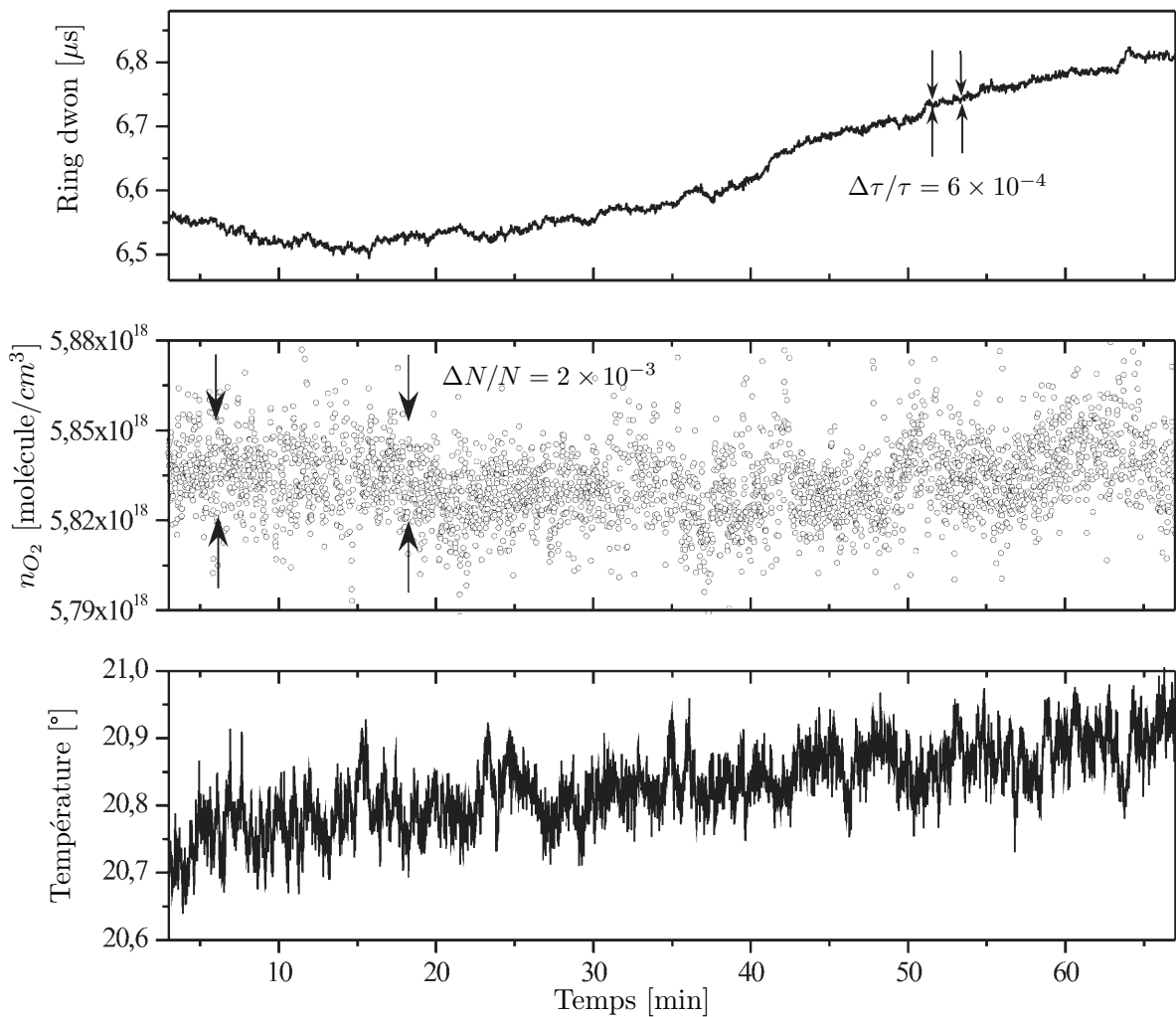


FIG. 5.18 – **Concentration d'oxygène dans l'air.** Évolution du ring down, de la température et de la concentration d'oxygène dans l'air ( $n_{O_2}$ ) sur une période d'environ une heure. La concentration est déterminée avec une précision relative de  $2 \times 10^{-3}$  et montre une valeur moyenne de  $5,24 \times 10^{18}$  molécule/cm<sup>3</sup> correspondant pour  $20,8^\circ\text{C}$  à  $20,99\%$  d'oxygène dans l'air. Le temps de ring down affiché est la moyenne de cinq événements déterminés pour chaque point de mesure. La température est mesurée avec un thermocouple ayant une référence à  $0^\circ\text{C}$ .

#### 5.4. Potentiel pour la détection de traces

---

La résolution temporelle permise par cette approche peut être utilisée pour les applications où une variation rapide de la concentration des composés doit être observée. Elle semble ainsi très bien adaptée aux domaines comme la chimie analytique, la biologie ou la médecine [133]. Un autre champ d'application concerne la détection de molécules en transports. On peut souligner qu'un appareil OF-CEAS a déjà permis des mesures aéroportées pour l'étude du rapport isotopique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère [30].

De manière générale cette étude montre l'adéquation des ECDL à la technique OF-CEAS avec des performances équivalentes à celles obtenues jusqu'à présent avec des DFB [30]. Des gammes spectrales plus vastes sont ainsi accessibles et permettent notamment, depuis l'avènement récent des ECDL émettant dans le bleu, d'accéder aux transitions électroniques intenses de certaines molécules comme  $NO_2$  ou  $HONO$ . Ceci devrait permettre d'augmenter de manière significative leur limite de détection accessible comparé aux systèmes utilisant des longueurs d'onde plus lointaines.

## 5.5 Conclusion

La technique OF-CEAS a été appliquée à la caractérisation de faibles transitions moléculaires correspondant à la bande B de l'oxygène vers 690 nm. Nous avons montré que l'échelle de fréquence des spectres pouvait être calibrée grâce à la signature spectrale bien connue de l'iode. Cette calibration a pu être caractérisée avec une précision absolue de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  (seulement liée à la base de données utilisée pour les raies de référence de l'iode) mais avec une précision relative inférieure à  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 2,5 \text{ MHz}$ ).

L'évolution avec la pression du profil de certaines transitions de cette bande a été étudiée. Ces résultats ont permis de mesurer les différents paramètres des transitions (intensité, position, élargissement collisionnel et décalage en pression) et leurs précisions associées de manière à évaluer les performances accessibles de la technique OF-CEAS pour ce type de mesures.

Tout d'abord, des intensités de l'ordre de quelques  $10^{-25} \text{ moléc}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ont été déterminées avec une précision relative de l'ordre du %. La même précision a été obtenue pour l'élargissement collisionnel mesuré dans l'air et dans l'oxygène pur. Rappelons cependant que ces précisions se sont montrées limitées par le profil spectral utilisé pour ajuster les spectres (Profil de Voigt). Les positions des diverses transitions ont ensuite été estimées avec une précision de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  correspondante à celle de la base de donnée utilisée pour les transitions de référence de l'iode. Puis, des décalages en pression compris entre  $-0,003$  et  $-0,017 \text{ cm}^{-1} / \text{atm}$  ont été déterminés avec une précision absolue de l'ordre de  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} / \text{atm}$  constituant à notre connaissance la meilleure précision jamais reportée pour ce type de mesure.

Ces résultats montrent de manière générale les excellentes performances accessibles avec la technique OF-CEAS pour la caractérisation spectrale fine de faibles transitions moléculaires et notamment la pertinence de l'exploitation du peigne de mode de la cavité pour les mesures spectroscopiques haute précision.

Nous avons également brièvement présenté les propriétés de notre système pour la détection de traces, en soulignant les valeurs obtenues pour la résolution temporelle ( $1\text{s}$ ) et la précision relative sur la mesure de concentration ( $2 \times 10^{-3}$ ). Malheureusement, l'absence de signature spectrale autre que l'oxygène dans la gamme d'accordabilité de notre ECDL, n'a pas donné lieu à d'étude approfondie sur la gamme dynamique accessible. On peut cependant estimer, au travers des différents résultats, qu'une gamme dynamique sur la mesure de concentration d'environ trois ordres de grandeurs est atteignable avec cette approche.





# Conclusion et perspectives

Le travail réalisé dans cette partie entre dans le cadre du développement méthodologique de techniques ultra-sensibles utilisant les cavités optiques de haute finesse.

Dans le chapitre III, nous avons présenté le schéma d'injection utilisant une rétroaction optique spécifique correspondant à une partie du champ constructif d'un résonateur Fabry - Perot. Avant ce travail, ce schéma n'avait été exploité qu'avec les DFB et nous avons montré que des caractéristiques similaires pouvaient être obtenues avec les ECDL. Les effets induits par cette rétroaction ont été décrits de manière phénoménologique et l'influence des différents paramètres expérimentaux comme l'amplitude et la phase de l'onde ré-injectée a été caractérisé. Nous avons montré, qu'avec notre ECDL en configuration Littmann, un régime optimal d'injection était obtenu pour des taux de rétroaction compris entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$ . Une configuration originale de cavité permettant l'obtention des effets de cette rétroaction a été proposée. Celle-ci est composée d'une lame de verre placée au sein d'une cavité avec un angle proche de l'incidence Brewster. Cette cavité "Brewster" a été caractérisée de manière aboutie grâce à la mesure du maximum de sa fonction de transfert et de sa finesse. Plusieurs types de lame ont été étudiés et nous avons vu que les lamelles de microscope de  $150 \mu m$  d'épaisseur montraient les meilleures propriétés ( $A_B \sim 10^{-4}$ ). Cependant, les effets d'interférences induits par la faible épaisseur de ces lames ont du être caractérisés et ceci a été encore une fois possible avec la rétroaction optique. De manière générale, l'emploi de la rétroaction optique a permis la description complète d'une cavité à paramètres variables, les paramètres étant la réflexion et la transmission de la lame.

Dans le chapitre IV, deux méthodologies distinctes ont été présentées. Pour chacune d'elles, les modes successifs de la cavité sont rapidement excités et l'absorption déterminée pour chaque mode. Avec ce régime d'acquisition mode par mode, le peigne de mode de la cavité est exploité pour linéariser de manière automatique la fréquence des spectres. La première méthode consiste à mesurer la durée de vie des modes de résonance pour déterminer l'absorption (technique OF-CRDS). Une méthode d'interruption optique, reposant sur le contrôle du courant d'injection de la diode laser, a alors été élaborée. Différents types de traitements ont été comparés. L'approche intégrale s'est montrée être le meilleur

---

compromis entre l'exactitude de la mesure et le temps nécessaire au traitement. Avec une sensibilité de  $1,2 \times 10^{-10} /cm/\sqrt{Hz}$ , la technique OF-CRDS réalisée se place à l'état de l'art des techniques CRDS. La seconde approche consiste à mesurer l'amplitude maximale transmise par les modes de résonance (technique OF-CEAS). Les performances obtenues se sont montrées encore meilleures que pour l'OF-CRDS. L'OF-CEAS a donc fait l'objet d'une étude plus fine pour évoluer les performances accessibles. Nous avons vu que la présence de la lame dans la cavité induisait une structure paire – impaire particulière visible sur la ligne de base des spectres. En sélectionnant une seule famille de mode, une limite de détection de  $10^{-10} /cm$  a pu être observée. De plus, sans prendre en compte cette structure, une gamme dynamique de détection de quatre ordres de grandeur a pu être mise en évidence entre le bruit sur la ligne de base ( $\sim 10^{-9} /cm$ ) et le maximum d'absorption mesuré ( $\sim 10^{-5} /cm$ ). Cette technique a finalement montré une sensibilité normalisée à un seconde d'intégration d'environ  $10^{-11} /cm/\sqrt{Hz}$  et la validité de cette valeur a été discutée. Il faut également souligner que le couplage de la cavité "Brewster" et de la technique OF-CEAS a également permis d'atteindre une gamme dynamique totale de cinq ordres de grandeurs sur la mesure d'absorption.

Dans le dernier chapitre, nous avons cherché à montrer l'adéquation de l'OF-CEAS aux problématiques atmosphériques et plus précisément à la caractérisation fine de signature spectrale. Un des objectifs a été de mettre en évidence l'intérêt de l'exploitation du peigne de mode pour les mesures à haute précision. L'ECDL que nous possédions, émettant vers 690 nm, permettait de couvrir une partie de la bande B de la transition  $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$  de l'oxygène. Un spectre entre 14530 et 14560  $cm^{-1}$  a été présenté en échelle logarithmique et met en évidence les transitions  $N'' = 1, 3, \dots, 37$  des branches  $^R R$  et  $^Q R$  de cette bande. L'évaluation des performances offertes par le peigne de mode s'est faite par la détermination des coefficients atmosphériques tels que l'intensité, la largeur, la position et le décalage en pression. Pour approfondir cette évaluation, ces paramètres ont été mesurés pour une raie isolée  $^R R_1$ , mais aussi sur des transitions rapprochées où les profils se recouvrent. Ainsi le Doublet ( $^R Q_{11}$  et  $^R R_{13}$ ) et le triplet ( $^R R_{19}$ ,  $^R R_{21}$  et  $^R Q_{15}$ ) ont également été caractérisés. De manière générale, les performances obtenues se sont montrées invariantes avec la complexité spectrale. Une méthode de calibration a été utilisée, elle repose sur la signature spectrale connue d'un gaz de référence, à savoir l'iode. Celle-ci procure une précision en fréquence de  $10^{-4} cm^{-1}$ . Des positions absolues en fréquence ont pu être affectée à  $10^{-3} cm^{-1}$  près, cette valeur étant uniquement liée à la base de données utilisée. Nous avons vu que les largeurs collisionnelles et les intensité étaient déterminées avec une précision de l'ordre du % mais cependant limitée par le profil spectral utilisé (profil de Voigt) pour ajuster les spectres. Par ailleurs, des décalages en pression compris entre  $-0,003$  et  $-0,017 cm^{-1}/atm$  ont été mis en évidence avec une précision absolue de  $0,00005 cm^{-1}/atm$ . Cette valeur constitue, à notre connaissance, un record de précision

---

pour ce type de mesures. Ensuite, nous avons également cherché à évaluer le potentiel de notre système OF-CEAS à la détection de traces. Pour cela, un programme d'acquisition a été élaboré dans le but de rapidement calibrer le système, mesurer le spectre d'une transition isolée ( $^R R_1$ ) et l'ajuster avec un profil de Lorentz. Cette procédure a permis d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de la seconde avec une précision de  $2 \times 10^{-3}$  sur la mesure de concentration de l'oxygène. Bien que cette espèce ne fasse pas partie des polluants à détecter, ce système pourrait être facilement adapté à une autre source laser pour d'autre type d'espèce gazeuse.

### Perspectives

De manière générale, l'utilisation des ECDL permet d'élargir les gammes spectrales accessibles, plus importantes avec ce type de source, ouvrant de nombreuses perspectives à la fois sur la caractérisation spectrale de molécules et la détection de traces. Par exemple, l'avènement récent des diodes lasers bleues permet d'accéder aux transitions électroniques intenses de certaines molécules comme  $NO_2$  et  $HONO$ . Ceci devrait permettre d'augmenter pour ces molécules, les limites de détections typiquement accessibles dans d'autres régions spectrales. En outre, la haute précision accessible avec l'OF-CEAS et l'exploitation du peigne de mode, pourrait être mis à profit pour étudier la signature spectrale extrêmement complexe des transitions électroniques dissociatives de certaines molécules comme  $NO_2$ .

La précision obtenue sur la fréquence avec l'exploitation du peigne de mode permet également d'envisager différents types de mesures, notamment sur la pression. En effet, si on considère deux transitions d'un composé ayant des décalages en pression différents et toutes deux suffisamment rapprochées pour être mesurées lors d'un même balayage de fréquence, les variations de pression du gaz vont induire un déplacement relatif des positions des deux transitions. Cet écart peut être déterminé par une procédure d'ajustement comme pour la détection de traces, et il est alors possible d'exprimer les variations de pression. On peut alors imaginer que ce principe pourrait permettre d'atteindre des précisions relatives inférieures à  $10^{-3}$  sur la mesure de pression.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence des structures particulières paires - impaires sur la ligne de base des spectres, induites par la non homogénéité des pertes sur la lame. L'exploitation de cette structure ouvre une possibilité pour l'étude des objets à pertes de dimension nanométriques qui seraient préalablement déposés sur la lame.



# Conclusion générale



---

Ce travail de thèse est séparé en deux parties distinctes, liées toutes deux à la caractérisation spectrale de molécules d'intérêt atmosphérique par spectroscopie d'absorption haute sensibilité et haute résolution.

Dans la première, nous avons caractérisé la signature spectrale de la vapeur d'eau correspondant à deux régions du proche infrarouge vers 945 nm. Ceci pour des températures et des pressions reflétant les conditions atmosphériques rencontrées entre 0 et 12 km d'altitude. Cette étude entre dans le cadre de l'évaluation de la mission WALES proposée par l'Agence Spatiale Européenne et les résultats obtenus sont destinés à calibrer des mesures d'absorption différentielles par Lidar (DIAL). Pour mesurer assez précisément les transitions étudiées, un système CW-CRDS a été employé. De plus, pour pouvoir créer les conditions atmosphériques, le système optique a été implémenté dans une cellule de mesure. Une attention particulière a été portée pour assurer la meilleure homogénéité et stabilité possible des conditions thermodynamiques. Le dispositif de mesure a été caractérisé et nous avons montré une sensibilité d'environ  $10^{-9} / \text{cm} / \sqrt{\text{Hz}}$  ainsi qu'une précision sur la mesure de fréquence de l'ordre de 20 MHz. Une contrainte consistait à mesurer les spectres atmosphériques de la molécule d'eau et ceci a pu être réalisé grâce à un contrôle de la stabilité mécanique de l'ensemble. Un régime de fonctionnement dynamique continu a ainsi été adopté pour permettre, entre autre, la mesure des pertes de la cavité à vide. Plusieurs transitions, sélectionnées par l'Agence Spatiale, ont été étudiées précisément. L'évolution de leur profil avec la pression et la température a été exhaustivement commenté et l'analyse des spectres a alors permis de déterminer la région spectrale la plus pertinente pour l'application au DIAL. Ces transitions ont ensuite été ajustées avec une procédure permettant d'extraire les paramètres d'une raie noyée dans un fort environnement spectral. De manière générale, ces résultats ont montré un bon accord avec divers résultats de la communauté. Les paramètres des différentes transitions étudiées ont été remplacés dans la base de données Hitran, ceci pour améliorer la simulation des spectres atmosphériques à ces longueurs d'onde. Il faut souligner que cette étude a été initiée et réalisée en collaboration avec l'Université de Brême (Allemagne), dans le cadre du projet SOLUTION. Les contraintes budgétaires et temporelles n'ont pas permis de réaliser des mesures supplémentaires, par exemple sur d'autres gammes spectrales accessibles avec la diode laser utilisée.

Dans la seconde partie du manuscrit, mon travail de recherche présenté correspond plus au développement méthodologique d'une technique ultra-sensible utilisant les cavités de haute finesse. L'idée est d'exploiter la rétroaction optique issue d'un résonateur Fabry-Perot pour augmenter la longueur de cohérence de l'émission laser et assurer un passage en résonance monochromatique. Ce principe d'injection, initialement développé avec des DFB, est ici employé avec une ECDL en configuration Littmann et la première phase de



---

ce travail a été de vérifier sa faisabilité. La cavité “Brewster” a été utilisée comme configuration d’injection et a montré d’excellentes propriétés. Une analyse fine de cette cavité, et notamment des effets d’interférence induits par la lame, a pu être réalisée grâce à l’emploi de la rétroaction optique. Ensuite, pour l’application à la spectroscopie, deux méthodologies différentes ont été abordées : l’OF-CRDS et l’OF-CEAS. Ces approches reposent toutes deux sur l’excitation rapide des modes successifs de la cavité. Ce régime d’acquisition mode par mode s’est montré très pertinent, permettant l’exploitation du peigne de mode pour la linéarisation automatique de l’échelle de fréquence. Un nouveau dispositif d’interruption optique, nécessaire à la mesure du ring down a été élaborée au cours de ce travail. Avec une sensibilité d’environ  $10^{-10}$  / $cm/\sqrt{Hz}$ , l’approche OF-CRDS a pu être placée à l’état de l’art des techniques CRDS. Nous avons vu que L’OF-CEAS offrait encore de meilleures performances, notamment avec une sensibilité de  $10^{-11}$  / $cm/\sqrt{Hz}$  et une gamme dynamique de mesure de quatre ordres de grandeurs. Les propriétés de la cavité Brewster ont également permis d’augmenter la gamme dynamique de mesure d’un ordre de grandeur supplémentaire. Cette technique a été appliquée à la caractérisation spectrale de transitions faibles de la bande B de l’oxygène vers 690 nm. L’objectif principal de ce travail a été d’estimer la précision, sur la mesure de fréquence, accessible grâce à l’exploitation du peigne de mode. Après une étude fine de différentes transitions, nous avons mis en évidence des décalages en pression compris entre  $-0,003$  et  $-0,017$   $cm^{-1}/atm$ , ceci avec une précision absolue record de  $5 \times 10^{-5}$   $cm^{-1}/atm$ . De nombreuses perspectives ressortent de ce travail et sont soulignées dans la conclusion la partie qui lui est propre. De manière générale, les techniques de mesures utilisant la rétroaction optique qui été présentées dans le manuscrit se sont montrées très pertinentes pour les problématiques atmosphériques abordées. Outre le fait d’avoir de très bonnes performances à la fois en sensibilité, précision et gamme dynamique de mesure, ce système très compact peut être rendu robuste pour des applications de terrains.

On peut remarquer pour finir, que les caractéristiques de notre système OF-CEAS sont parfaitement adaptées aux exigences du projet Solution. Les performances obtenues, notamment la gamme dynamique de mesure accessible, la précision relative et la calibration absolue en fréquence, aurait grandement facilité la caractérisation des transitions sélectionnées pour la mission WALES. L’étude complète aurait pu être envisagée à partir d’un seul et unique dispositif permettant à la fois la mesure des transitions fortes et des régions “offline”, avec en plus la détermination des décalages en pression des diverses transitions. C’est bien sur dans l’ordre des choses que les performances des systèmes s’améliorent et j’espère que les propriétés de notre dispositif pourront être exploitées prochainement dans différents projets de recherche.





# Annexes



# Annexe A

## Introduction aux cavités optiques

Nous présenterons rapidement les propriétés principales d'une cavité optique linéaire de type Fabry Perot. Pour plus d'information le lecteur pourra consulter plusieurs ouvrages de référence [63, 64, 65] et également le manuscrit de thèse [29] qui présente une description complète et aboutie des cavités optiques de haute finesse.

### A.1 Résonateur Fabry Perot

Considérons une cavité optique linéaire constituée de deux miroirs  $M_1$  et  $M_2$  montés en vis à vis et séparés par la distance  $L_{cav}$ . Les deux miroirs possèdent respectivement des coefficients en amplitude du champ, de réflexion ( $r_1, r_2$ ) et de transmission ( $t_1, t_2$ ). Supposons qu'un champ électromagnétique  $E_{in}$  soit introduit dans le résonateur par le miroirs  $M_1$ , parallèlement à l'axe de la cavité. L'expression du champ transmis  $E_{out}$  peut être obtenue en sommant tous les champs transmis illustrés sur la figure A.1, il peut s'exprimer ainsi par :

$$E_{out}(\omega) = E_{in}(\omega) t_1 t_2 e^{-i\Phi(\omega)/2} \sum_{k=0}^{\infty} (r_1 r_2 e^{-i\Phi(\omega)})^k \quad (\text{A.1})$$

où  $\Phi$  représente le déphasage du champ après un aller-retour dans la cavité donné par :

$$\Phi(\omega) = \frac{2 \omega L_{cav}}{c} = 2 L_{cav} k(\omega) \quad (\text{A.2})$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $\omega$  la pulsation optique ( $\omega = 2\pi\nu$ ),  $n$  l'indice optique et  $k$  la norme du vecteur d'onde ( $k = n\omega/c$ ). Finalement, en considérant la somme de la série géométrique de la relation A.1, le champ transmis par la cavité peut s'écrire comme :

$$E_{out}(\omega) = \frac{t_1 t_2 e^{-i\Phi(\omega)/2}}{1 - r_1 r_2 e^{-i\Phi(\omega)}} \cdot E_{in}(\omega) \quad (\text{A.3})$$

Notons que pour simplifier les expressions, les coefficients de réflexion et de transmissions des miroirs sont supposés indépendants de la fréquence optique.

Nous considérons de plus à partir d'ici, que les miroirs sont identiques, c'est à dire avec des coefficients égaux ( $r = r_1 = r_2$  et  $t = t_1 = t_2$ ). On peut également introduire

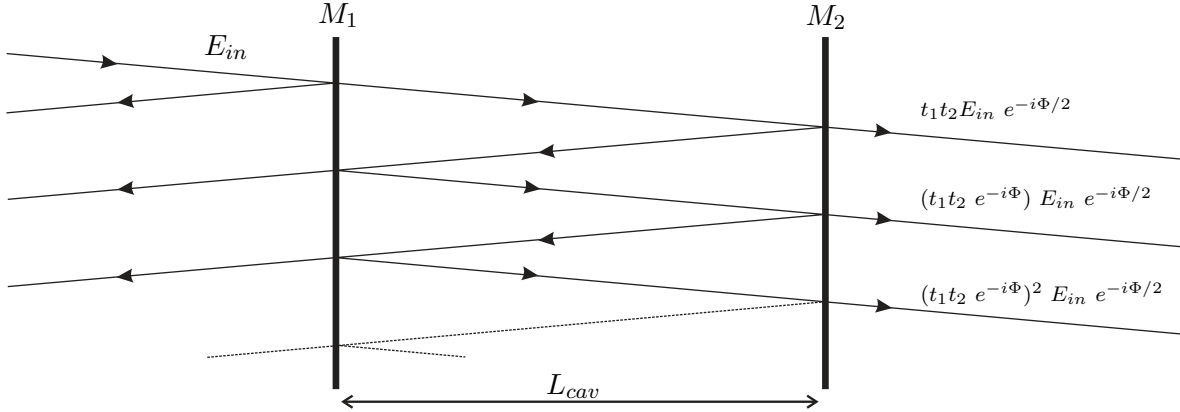


FIG. A.1 – **Réflexions et transmissions dans un résonateur Fabry Perot.** La somme des champs observés en transmission permet d'exprimer la fonction de transfert en fréquence de la cavité.

les coefficients en intensité de transmission et de réflexion qui s'écrivent respectivement  $T = |t|^2$  et  $R = |r|^2$ . À partir de la relation A.3, l'intensité transmise par la cavité ( $I_{out} = E_{out} \cdot E_{out}^*$ ) s'exprime alors en fonction de l'intensité incidente ( $I_{in} = E_{in} \cdot E_{in}^*$ ) comme :

$$I_{out}(\omega) = \frac{I_{in}(\omega)}{1 + \left(\frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{R}}{1-R}\right)^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\omega L_{cav}}{c}\right)} = H_{cav}(\omega) \cdot I_{in}(\omega) \quad (\text{A.4})$$

Cette relation permet d'introduire la notion de fonction de transfert  $H_{cav}(\omega)$  comme la réponse en fréquence de la cavité. Celle-ci présente des résonances lorsque  $\cos \Phi(\omega) = 1$  ou de manière équivalente lorsque la fréquence du champ incident correspond aux fréquences discrètes :

$$\nu_m = m \Delta\nu_{cav} \quad \text{avec} \quad \Delta\nu_{cav} = \frac{c}{2 L_{cav}} \quad (\text{A.5})$$

$m$  est un entier et  $\Delta\nu_{cav}$  est l'intervalle spectral libre de la cavité (ISL) correspondant à l'écart en fréquence entre deux résonances consécutives.

La figure A.2 illustre l'évolution de la fonction de transfert avec le coefficient de réflexion  $R$  des miroirs. Lorsque  $R$  est faible, la fonction de transfert à une forme sinusoïdale caractéristique de l'interférence à deux ondes. Ensuite, plus  $R$  s'approche de l'unité et plus les résonances deviennent étroites. On peut définir la notion de finesse  $F$  qui s'exprime comme le rapport de l'intervalle spectral libre et de la largeur de la résonance prise à mi hauteur.  $F$  s'exprime aussi en fonction du coefficient de réflexion des miroirs et on a :

$$F = \frac{\Delta\nu_{cav}}{\delta\nu_{1/2}} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (\text{A.6})$$

Plus le coefficient de réflexion des miroirs est proche de l'unité et plus la finesse de la cavité est grande. Avec des miroirs diélectriques ayant un coefficient de réflexion  $R \sim 99,99\%$ ,

des finesses de l'ordre de quelques dizaines de milliers peuvent être obtenues. Lorsque  $R \sim 1$ , la finesse correspond, à un facteur  $\pi$  près, au nombre d'aller-retours effectué par la lumière dans la cavité. Un autre résultats important est que l'intensité intracavité est d'autant plus importante que la finesse est grande. En effet, pour une finesse  $F = 10\,000$ , si le faisceau laser incident à une puissance de 1 mW, l'intensité intracavité correspond à  $I_{in} F/\pi$  soit environ 3 W.

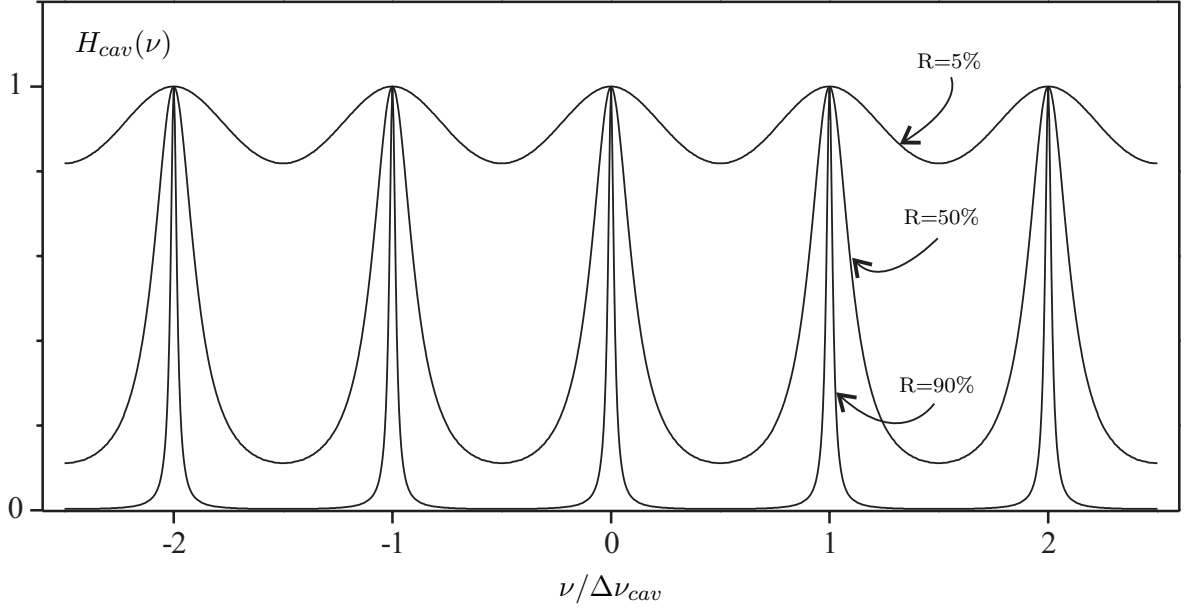


FIG. A.2 – **Fonction de transfert en fréquence.** Évolution de la fonction de transfert avec la fréquence pour trois valeurs différentes du coefficient de réflexion des miroirs. La résonance est d'autant plus étroite que le coefficient de réflexion est proche de l'unité.

On peut également exprimer la durée de vie du mode de résonance  $\tau_{rd}$  en fonction de la finesse. Pour des coefficients de réflexion proches de l'unité, la relation A.4 peut s'exprimer au voisinage d'un mode de résonance comme une Lorentzienne de demi-largeur  $\delta\nu_{1/2}$ . Les propriétés de la transformation de Fourier permettent alors d'écrire  $\tau_{rd} \cdot \delta\nu_{1/2} = 1/2 \pi$  et d'après la relation A.6 on obtient :

$$\tau_{rd} = \frac{L_{cav}}{\pi c} \cdot F \quad (\text{A.7})$$

Pour que la lumière reste confinée dans la cavité, sa géométrie doit respecter certaines conditions, on parle alors de critères de stabilité. On peut définir les paramètres géométrique de la cavité  $g_1$  et  $g_2$  en fonction de sa longueur et des rayons de courbures des miroirs  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , ceux-ci s'expriment comme :

$$g_1 = 1 - \frac{L_{cav}}{\rho_1} \quad \text{et} \quad g_2 = 1 - \frac{L_{cav}}{\rho_2} \quad (\text{A.8})$$



La condition de stabilité d'un résonateur peut s'obtenir à l'aide du formalisme de l'optique matricielle et en vérifiant que le rayon lumineux reste confiné dans la cavité au cours des aller-retours. On obtient de manière générale la condition suivante :

$$0 \leq g_1 \cdot g_2 \leq 1 \quad (\text{A.9})$$

Notons que  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont positifs pour des miroirs concaves et négatifs pour des miroirs convexes. La figure A.3 illustre les différentes configurations stables pour une cavité linéaire. La zone de stabilité est comprise entre la courbe  $g_1 \cdot g_2 = 1$  et les axes  $g_1$  et  $g_2$ . Trois configurations particulières sont illustrées : plan-plan, confocal ( $\rho_1 = \rho_2 = L_{cav}$ ) et concentrique ( $\rho_1 = \rho_2 = L_{cav}/2$ ). Elles sont toutes trois situées en limite de stabilité. De manière générale, pour une cavité linéaire ayant des miroirs de rayon de courbure identique ( $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ ), la cavité reste stable tant que sa longueur est inférieure à deux fois le rayon de courbure des miroirs ( $L_{cav} \leq 2\rho$ ).

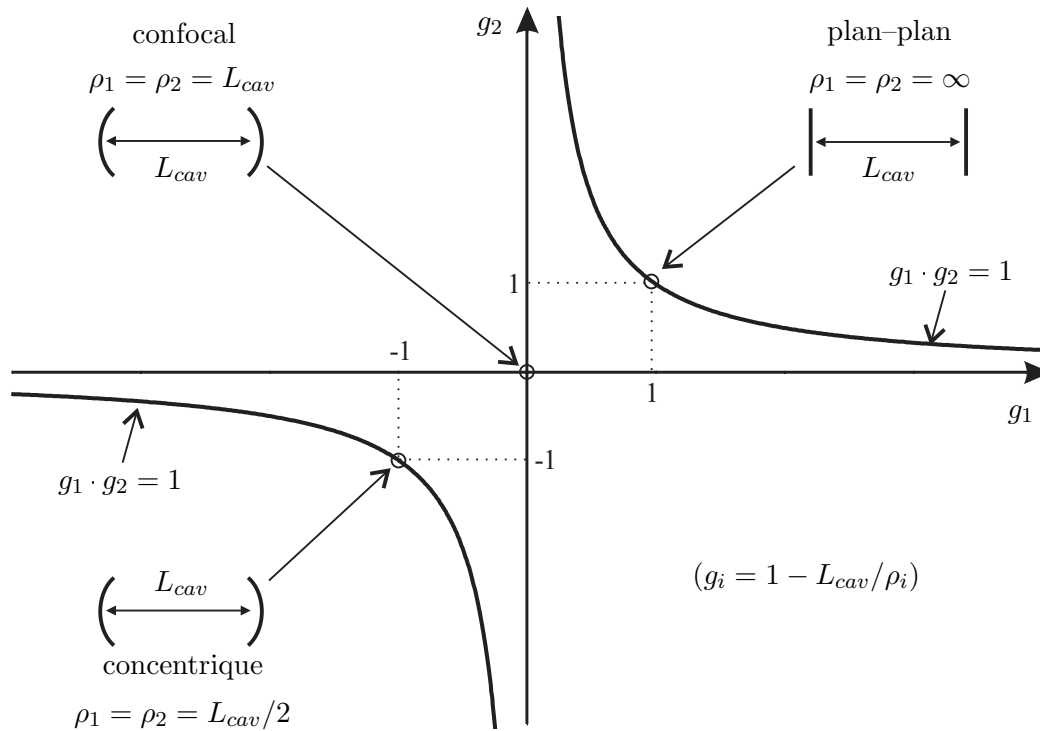


FIG. A.3 – **Stabilité d'une cavité optique linéaire.**  $g_1$  et  $g_2$  représentent les paramètres géométriques de la cavité.

Nous considérons dans la suite de cette annexe une cavité linéaire constituée de deux miroirs identiques ( $R_1 = R_2 = R$  et  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ ) avec une configuration vérifiant le critère de stabilité.

## A.2 Modes propres d'une cavité optique

On peut montrer à partir des équations de Maxwell [29, 64] dans le cadre de l'approximation paraxiale que la forme du champ électromagnétique confiné dans une cavité peut être décrite par des faisceaux gaussiens. Pour que la lumière reste piégée, elle doit se réfléchir identiquement à elle-même au cours des multiples aller-retours. Ceci est réalisable pour un faisceau de forme gaussienne, si lors de chaque réflexion, le front d'onde du faisceau épouse parfaitement la surface des miroirs. Ainsi, comme l'illustre la figure A.4, chaque "rayon lumineux" caractérisé par une double flèche, est en incidence normale sur les miroirs et se réfléchit sur lui-même. On obtient ainsi une structure du champ intracavité invariante qui permet d'introduire la notion de modes propres de la cavité.

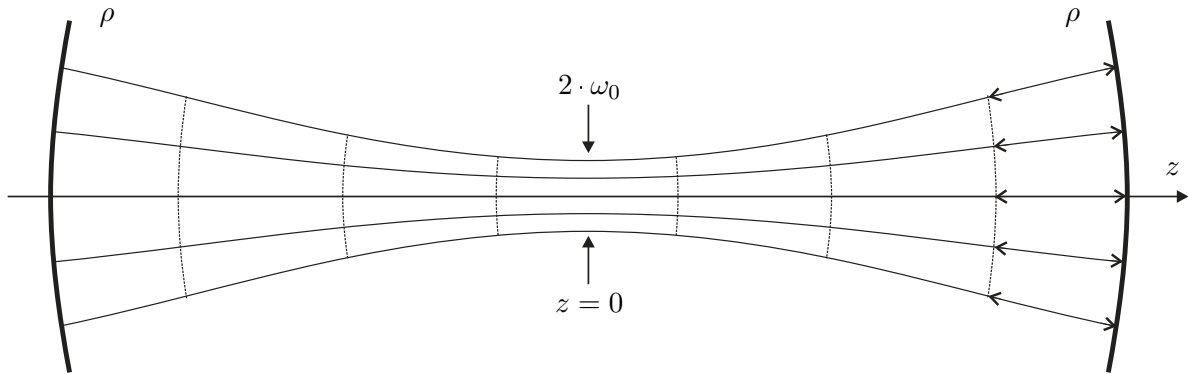


FIG. A.4 – *Cavité optique et auto-reproduction du faisceau lors de la réflexion sur les miroirs.* Lorsque les deux miroirs ont des rayons de courbures égaux, le rayon de ceinture ou "waist"  $\omega_0$  est situé au centre de la cavité.

La forme des modes propres de la cavité est obtenue en résolvant les équations Maxwell avec des conditions aux limites imposées par les miroirs. Les solutions obtenues correspondent à des modes d'Hermite–Gauss (géométrie rectangulaire) ou de Laguerre–Gauss (géométrie cylindrique). Quelques exemples de profils transverses en intensité des modes d'Hermite–Gauss  $TEM_{mn}$  sont représentés sur la figure A.5. Ces profils comportent  $n$  noeuds dans la direction horizontale et  $m$  dans la direction verticale. Remarquons que le mode transverse fondamental  $TEM_{00}$  possède l'extension spatiale la plus faible sur les miroirs, limitant à la fois les pertes par absorption, diffraction et diffusion. On peut ainsi considérer que le mode transverse fondamental  $TEM_{00}$  a toujours les pertes les plus faibles et donc la durée de vie la plus longue.

Pour que le champ interfère constructivement avec lui-même au cours ses aller-retours dans la cavité, il doit subir un déphasage multiple entier de  $\pi$  à chaque traversée du résonateur. Ceci permet de définir la condition de résonance que doit vérifier la fréquence

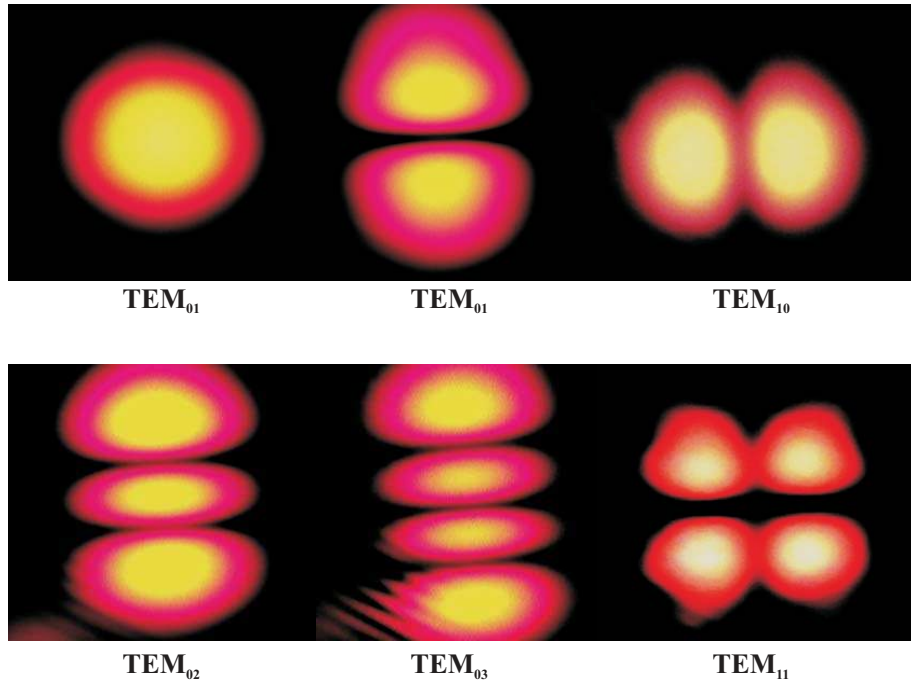


FIG. A.5 – **Images de modes transverses d’Hermite-Gauss obtenues avec une Webcam.** Ces photos ont été prises avec la cavité Brewster décrite dans le Chapitre III. Leur sélection est rendue possible par l’utilisation de la rétroaction optique.

des modes pour un mode longitudinal  $q$ . Cette fréquence de résonance  $\nu_{q,mn}$  dépend de l’ordre  $(m, n)$  des modes transverses excités et peut s’écrire [29, 64] :

$$\nu_{q,mn} = \frac{c}{2L_{cav}} \cdot \left[ q + \frac{2}{\pi} \cdot (m + n + 1) \cdot \arctan \sqrt{\frac{L_{cav}}{2\rho - L_{cav}}} \right] \quad (\text{A.10})$$

Cette relation montre que pour un mode transverse  $(m, n)$  particulier, il existe une infinité de modes longitudinaux  $q$ .

Avant de clôturer cette section, trois autres paramètres doivent être définis. Tout d’abord le rayon de ceinture  $\omega_0$  du faisceau illustré sur la figure A.4 puis le rayon du faisceau  $\omega_m$  à la surface des miroirs, et la distance de Rayleigh  $z_0$  indiquant la longueur de collimation du faisceau. Ces paramètres s’écrivent pour une cavité symétrique :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot \left[ \frac{L_{cav}}{4} \cdot (2\rho - L_{cav}) \right]^{1/4} \quad (\text{A.11})$$

$$\omega_m = \omega_0 \cdot \frac{2\rho}{2\rho - L_{cav}} \quad (\text{A.12})$$

$$z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (\text{A.13})$$

### A.3 Couplage spatial

Lorsqu'un faisceau laser  $E_{in}$  est injecté dans une cavité, il se décompose sur les différents modes transverses avec une pondération définie comme le coefficient de couplage spatial  $\epsilon_{mn}$ , on peut écrire :

$$E_{in}(x, y, z) = \sum_{m,n} \epsilon_{mn} \cdot E_{mn}(x, y, z) \quad (\text{A.14})$$

Le coefficient de couplage spatial est déterminé en calculant l'intégrale de recouvrement dans le plan transverse du champ incident avec le mode transverse  $TEM_{mn}$  considéré :

$$\epsilon_{mn} = \int \int E_{in}(x, y, z) \cdot E_{mn}^*(x, y, z) \cdot dS_z \quad (\text{A.15})$$

La répartition transverse des modes de la cavité correspond aux faisceaux de forme gaussienne et peut s'écrire comme le produit d'un terme d'amplitude  $A_{mn}$  et d'un terme de phase  $\Psi_{mn}$  :

$$E_{mn}(x, y, z) = A_{mn} \cdot \exp(-i \Psi_{mn}) \quad (\text{A.16})$$

avec

$$A_{mn}(x, y, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} H_m \left[ \sqrt{2} \frac{x}{\omega(z)} \right] H_n \left[ \sqrt{2} \frac{y}{\omega(z)} \right] \exp \left[ -\frac{x^2 + y^2}{\omega(z)^2} \right] \quad (\text{A.17})$$

et

$$\Psi_{mn}(x, y, z) = k \frac{x^2 + y^2}{2\rho(z)} + kz - (m + n + 1) \eta(z) \quad (\text{A.18})$$

Les fonctions  $H_m$  et  $H_n$  représentent les polynômes d'Hermite pour les modes d'ordre  $m$  et  $n$ . Ces relations introduisent plusieurs paramètres comme le rayon du faisceau  $\omega$ , la répartition du front d'onde donné par le rayon de courbure  $\rho$  et le terme de phase  $\eta$  indiquant un déphasage de l'ordre du mode (phase de Gouy). Ces paramètres sont fonction de la position  $z$  sur l'axe de la cavité et s'expriment comme :

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2} \quad (\text{A.19})$$

$$\rho(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{z_0}{z} \right)^2 \right] \quad (\text{A.20})$$

$$\eta(z) = \arctan(z_0/z) \quad (\text{A.21})$$

À titre d'indication on peut donner les premiers ordres des polynômes d'Hermite qui s'écrivent :

$$H_0(X) = 1 \quad (\text{A.22})$$

$$H_1(X) = 2X \quad (\text{A.23})$$

$$H_2(X) = 4X^2 - 2 \quad (\text{A.24})$$

$$H_3(X) = 8X^3 - 12X \quad (\text{A.25})$$

L'intégrale de recouvrement entre le faisceau incident et le mode transverse considéré dépend de l'alignement du faisceau par rapport à l'axe optique de la cavité. Pour calculer cette intégrale, il est nécessaire d'exprimer la propagation du faisceau incident dans le repère liée à la cavité. Un développement analytique des coefficients de couplage  $\epsilon_{mn}$  est donné dans [29, 14] introduisant les approximations paraxiales qui permettent d'établir des relations de passages simples entre ces deux repères. Il n'apparaît pas utile, ici, de détailler plus cet aspect, le lecteur pourra trouver toutes les informations nécessaires dans les deux études citées précédemment.

On peut remarquer que si le faisceau incident est parfaitement aligné sur l'axe de la cavité, sa répartition est symétrique et seuls les modes transverses symétriques de la cavité sont excités. Une procédure d'alignement peut être utilisée pour une cavité linéaire, dans le cas où les modes transverses sont non dégénérés. Cette procédure consiste tout d'abord à faire disparaître les modes transverses impairs (antisymétriques) en optimisant l'alignement du faisceau incident pour le faire correspondre à l'axe de la cavité, puis ensuite, si possible d'ajuster les paramètres du faisceau incident (position du waist, rayon) pour exciter exclusivement le mode fondamental  $TEM_{00}$ .

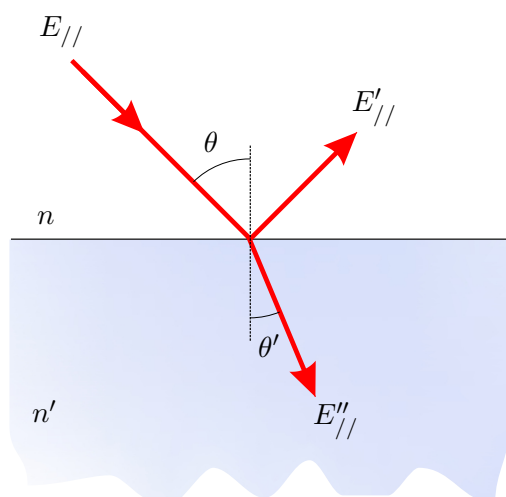
# Annexe B

## Relations utiles pour la Cavité Brewster

Dans cette annexe, diverses relations pouvant s'avérer utiles pour caractériser les propriétés de la cavité Brewster sont introduites.

### B.1 Réflexion et transmission de la lame

Pour simplifier, nous considérerons seulement le cas d'un champ incident polarisé horizontalement par rapport au plan d'incidence de la lame. Les coefficients de réflexion et de transmission d'une onde, initialement dans un milieu d'indice  $n$ , à la traversée d'un dioptré plan d'indice  $n'$ , s'expriment d'après les relations de Fresnel et sont données sur la figure B.1. On distingue les coefficients en amplitude ( $r, t$ ) et en intensité ( $R, T$ ).



$$\theta' = \arcsin \left[ \frac{n}{n'} \sin \theta \right]$$

$$r = \frac{E'_{//}}{E_{//}} = \frac{n \cos \theta - n' \cos \theta'}{n \cos \theta + n' \cos \theta'}$$

$$t = \frac{E''_{//}}{E_{//}} = \frac{2 n \cos \theta}{n \cos \theta + n' \cos \theta'}$$

$$R = r^2$$

$$T = t^2 \cdot \frac{n' \cos \theta'}{n \cos \theta}$$

FIG. B.1 – *Réflexion et transmission à la traversée d'un dioptré plan.*

Ces relations permettent de caractériser l'amplitude des différents champs lors de la traversée de la lame (cf. figure B.2). L'indice  $av$  est utilisé pour les coefficients obtenus à l'interface air-verre et l'indice  $va$  pour les coefficients correspondant à l'interface verre-air. L'amplitude du champ transmis  $E_{out}$  est égale à  $E_{in} \times t_{av} \times t_{va}$ .

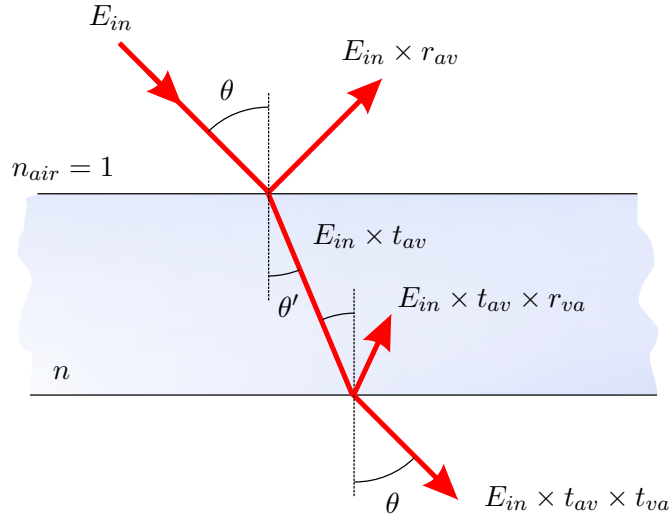


FIG. B.2 – **Amplitude des différents champs à la traversée de la lame.** Par définition, les coefficients  $t_{av}$  et  $r_{av}$  caractérisent la transmission et la réflexion à l'interface air-verre et les coefficients  $t_{va}$  et  $r_{va}$  à l'interface verre-air. L'indice de l'air est pris égal à 1 et l'indice de la lame en verre à  $n$ .

On peut définir les coefficients de réflexion et transmission en intensité de la lame ( $R_{lame}$  et  $T_{lame}$ ) qui vérifient :

$$R_{lame} = R_{av} = R_{va} = r_{av} \times r_{va} = r_{va} \times r_{va} = r_{av} \times r_{av} \quad (B.1)$$

$$T_{lame} = T_{av} = T_{va} = t_{av} \times t_{va} \quad \text{mais} \quad T_{lame} \neq t_{va} \times t_{va} \neq t_{av} \times t_{av} \quad (B.2)$$

On a de plus, d'après la conservation de l'énergie :

$$R_{lame} + T_{lame} = 1 \quad (B.3)$$

Si on considère que des pertes  $A_{diff}$  interviennent à chaque interface (diffusion et absorption), il peut s'avérer utile de définir de nouveaux coefficients "réels",  $R'_{lame}$  et  $T'_{lame}$ , tels que :

$$R'_{lame} = R_{lame} \times e^{-A_{diff}} \quad (B.4)$$

$$T'_{lame} = T_{lame} \times e^{-A_{diff}} \quad (B.5)$$

$$R'_{lame} + T'_{lame} + A_{lame} = 1 \quad (B.6)$$

Pour tout faisceau d'intensité 1 incident sur la lame, une partie  $R'_{lame}$  est réfléchiée, une autre  $T'_{lame}$  est transmise et enfin la quantité  $A_{diff}$  est perdue par diffusion et/ou absorption à la surface. Le même raisonnement peut être alors appliqué pour la deuxième surface, cette fois à partir de l'intensité  $T'_{lame}$ . Ceci est illustré sur la figure B.3 et permet d'écrire la conservation de l'énergie lors de la traversée de la lame :

$$T'_{lame} \cdot [T'_{lame} + R'_{lame} + A_{diff}] + R'_{lame} + A_{diff} = 1 \quad (\text{B.7})$$

Pour simplifier, les pertes par absorption dans la lame n'ont pas été considérées. On verra par ailleurs qu'elles peuvent facilement être prises en compte dans la fonction de transfert de la cavité.

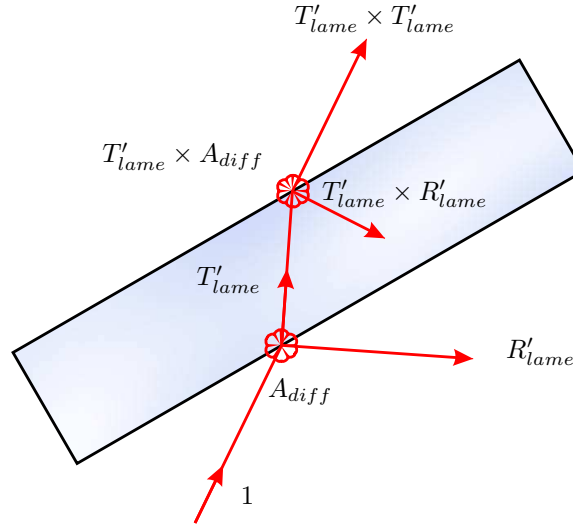


FIG. B.3 – **Traversée de la lame en considérant les pertes à la surface.** Les coefficients  $R'_{lame}$  et  $T'_{lame}$  représentent les coefficients “réels” de réflexion et de transmission.  $A_{lame}$  correspond aux pertes par diffusion et absorption qui interviennent sur les surfaces de la lame.

## B.2 Fonction de transfert

La figure B.4 représente la configuration Brewster avec injection par réflexion sur la lame. Le champ total transmis par le premier miroir  $E_{out}$  peut être exprimé comme la somme des champs ayant fait  $k$  aller-retours :

$$E_{out}(\omega) = E_{in}(\omega) r_{av} t e^{-i\frac{\omega}{c} L_1} \sum_{k=0}^{\infty} (r^2 t_{va}^2 t_{av}^2 e^{-i\Phi(\omega)})^k \quad (\text{B.8})$$

où  $\Phi$  est le déphasage après un aller-retour dans la cavité, celui-ci est égal à :

$$\Phi(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \{L_{cav} - \delta(\theta)\} + 2n \frac{\omega}{c} d(\theta) \quad (\text{B.9})$$



Le premier terme correspond à la longueur parcourue dans l'air et le second à celle parcourue dans la lame d'indice  $n$ . Les grandeurs  $\delta$  et  $d$  liées à l'épaisseur de la lame et à l'angle d'incidence sont définies sur la figure B.5. On rappelle que  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\omega$  la pulsation optique. En considérant la somme de la série géométrique de la relation B.9, le champ transmis par la cavité s'écrit finalement comme :

$$E_{out}(\omega) = \frac{r_{av} t e^{-i\frac{\omega}{c} L_1}}{1 - r^2 t_{va}^2 t_{av}^2 e^{-i\Phi(\omega)}} \cdot E_{in}(\omega) \quad (\text{B.10})$$

L'intensité transmise peut s'exprimer comme le produit de la fonction de transfert en fréquence  $H_{trans}$  et de l'intensité incidente :

$$I_{out}(\omega) = \frac{R_{lame} T}{|1 - R T_{lame}^2 e^{-i\Phi(\omega)}|^2} \cdot I_{in}(\omega) = H_{trans}(\omega) \cdot I_{in}(\omega) \quad (\text{B.11})$$

Nous avons utilisé les relations B.2 et B.2 puis  $T = t^2$  et  $R = r^2$ .

Pour prendre en compte les pertes de la lame, il suffit de remplacer  $T_{lame}^2$  au dénominateur par  $T_{lame}^2 \cdot e^{-2A_{diff}} \cdot e^{-A_{abs}}$ , où  $A_{diff}$  correspond aux pertes liées à la surface et  $A_{abs}$  les pertes par absorption dans la lame à chaque traversée. Remarquons qu'en toute rigueur,  $A_{abs}$  dépend de la longueur parcourue  $d$  dans la lame et donc de l'angle d'incidence. Cependant, au vu des faibles variations de  $d$  avec  $\theta$ , celles-ci peuvent être considérées constantes. Les pertes réelles globales de la lames peuvent s'exprimer de manière générale comme  $A_{lame} = 2 A_{diff} + A_{abs}$ .

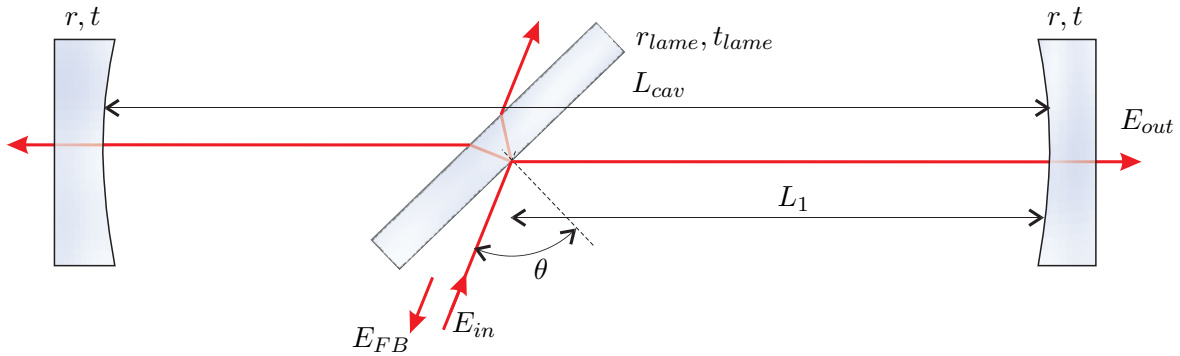


FIG. B.4 – **Schéma d'injection de la cavité Brewster.** Les miroirs haute réflectivité ont des coefficients de réflexion  $r$  et de transmission  $t$ , ils sont séparés par la distance  $L_{cav}$ . La lame est définie par son indice  $n$ , son épaisseur  $e$  ainsi que ses coefficients de réflexion  $r_{lame}$  et de transmission  $t_{lame}$ .

Pour finir, l'expression de l'intensité réinjectée  $I_{FB}$  peut être déterminée de manière analogue à celle de l'intensité transmise et elle peut s'écrire :

$$I_{FB}(\omega) = \frac{R_{lame}^2 R}{|1 - R T_{lame}^2 e^{-i\Phi(\omega)}|^2} \cdot I_{in}(\omega) = H_{FB}(\omega) \cdot I_{in}(\omega) \quad (\text{B.12})$$

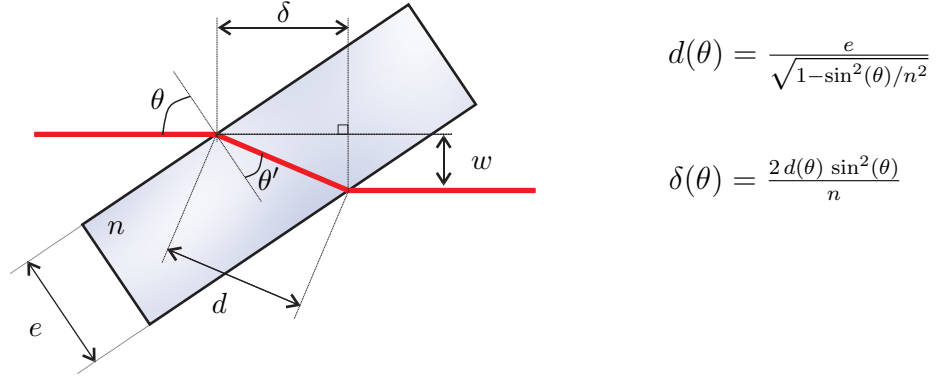


FIG. B.5 – Paramètres géométriques de la lame.

### B.3 Optimisation de l'intensité intra-cavité

Dans la configuration d'injection par réflexion sur la lame, la quantité d'énergie injectée dans la cavité est liée au coefficient de réflexion de la lame  $R_{lame}$ , celle-ci est donc d'autant plus grande que l'angle d'incidence est éloigné de Brewster. Cependant, les pertes de la lames sont alors plus importantes diminuant ainsi la finesse et l'intensité intra-cavité. Ces considérations imposent l'existence d'une valeur optimale de  $R_{lame}$  pour laquelle l'amplitude transmise doit être maximale. L'objectif de cette section est de caractériser cet optimum.

Pour conserver un caractère général et résoudre ce type de problème pour différentes configurations de cavité, on introduit le terme de "portes" représentant une interface ou un miroir du résonateur. Chaque porte est caractérisée par ses pertes utiles  $\delta$  ( $\Leftrightarrow$  transmission  $T$  des miroirs), ses pertes réelles  $\gamma$  ( $\Leftrightarrow$  pertes par absorption et diffusion  $A$ ) et son facteur de confinement  $\rho$  ( $\Leftrightarrow$  réflectivité  $R$ ). La conservation de l'énergie impose pour chaque porte  $k$  la relation :

$$\gamma_k + \delta_k + \rho_k = 1 \quad (\text{B.13})$$

La figure B.6 représente de manière schématique différentes portes (1, 2, 3, ..., k, ..., n) rencontrées par l'onde au cours d'un aller-retour dans une cavité de configuration quelconque. Dans le cas général, l'intensité intra-cavité  $I_{cav}$  aux fréquences de résonance est donnée par :

$$I_{cav} = \frac{\delta_i}{(1 - \prod_k \sqrt{\rho_k})^2} \cdot I_{in} \quad (\text{B.14})$$

où  $\delta_i$  correspond à la fraction d'intensité injectée dans la cavité par la porte  $i$  et qu'on appellera par la suite coefficient d'injection. En considérant des configurations haute finesse, c'est à dire  $\gamma_k$  et  $\delta_k$  inférieures à  $10^{-3}$ , le produit  $\prod_k \sqrt{\rho_k} = \prod_k \sqrt{1 - (\gamma_k + \delta_k)}$  peut

s'exprimer sous forme d'une somme et la relation B.14 devient :

$$I_{cav} = \frac{\delta_i}{\left(\frac{1}{2} \cdot \sum_k (\delta_k + \gamma_k)\right)^2} \cdot I_{in} \quad (\text{B.15})$$

Celle-ci permet donc d'écrire en toute généralité :

$$I_{cav}(\delta_i) \propto \frac{\delta_i}{(\delta_i + \Gamma)^2} \quad (\text{B.16})$$

où  $\Gamma$  est une fonction de  $\delta_{k \neq i}$  et de  $\gamma_k$ . La dérivée de cette fonction s'annule lorsque  $\delta_i = \Gamma$  qui correspond alors à la valeur du coefficient d'injection maximisant l'intensité intra-cavité. Rappelons que ce résultat s'applique à des configurations de cavité tout à fait générale mais pour des finesses élevées.

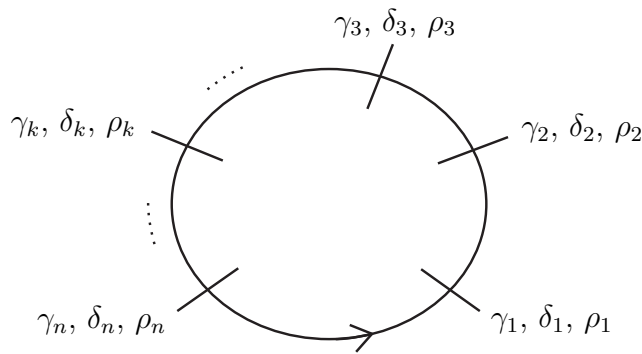


FIG. B.6 – **Représentation schématique d'un aller-retour dans une cavité quelconque comportant  $n$  portes.**  $\gamma_k$  correspond aux pertes réelles,  $\delta_k$  aux pertes utiles et  $\rho_k$  au facteur de confinement.

Regardons à présent l'application de ce résultat à deux configurations différentes de cavités.

### Cavité linéaire

On considère une cavité linéaire constituée par deux miroirs 1 et 2 ayant des transmissions  $T$  et des pertes  $A$  non identiques. Dans cette configuration, deux portes (les miroirs) sont rencontrées par l'onde au cours d'un aller-retour. En considérant que l'injection est réalisée par le miroir 1, c'est à dire  $\delta_i = T_1$ , il suffit d'écrire la somme du dénominateur de B.15 pour déterminer la fonction  $\Gamma$  et donc la valeur du coefficient d'injection  $T_1$  maximisant l'intensité intra-cavité. Il vient :

$$\sum_k (\delta_k + \gamma_k) = \sum_k (T_k + A_k) = T_1 + T_2 + A_1 + A_2 = T_1 + \Gamma \quad (\text{B.17})$$

Ceci montre simplement que l'intensité intra-cavité est maximale pour  $T_1 = T_2 + A_1 + A_2$ .

**Cavité Brewster : injection par réflexion sur la lame**

Dans le cas de la cavité Brewster, les deux surfaces de la lame correspondent chacune à une porte et doivent être prises en compte quatre fois durant un aller-retour. Cette configuration possède donc au total 6 portes différentes, 2 liées aux miroirs (supposés identiques) et 4 aux surfaces de la lame. L'injection étant réalisée par la lame on a  $\delta_i = R_{lame}$  et on peut exprimer la somme des pertes au cours d'un aller-retour comme :

$$\sum_k (\delta_k + \gamma_k) = 2(T + A) + 4(R_{lame} + A_{lame}) \propto R_{lame} + A_{lame} + \overbrace{\frac{1}{2}(T + A)}^{\Gamma} \quad (\text{B.18})$$

La valeur optimale de l'injection  $R_{lame}$  correspond alors à :

$$R_{lame}^{opt} = A_{lame} + \frac{1}{2}(T + A) \quad (\text{B.19})$$

L'intensité maximale transmise par la cavité peut alors être déterminée en remplaçant  $R_{lame}$  par  $A_{lame} + \frac{1}{2}(T + A)$  dans la relation B.11 et en se plaçant sur une résonance ( $e^{-i\Phi(\omega)} = 1$ ). Dans le cas où les pertes des miroirs et de la lame sont nulles ( $A = A_{lame} = 0$ ), on obtient  $H_{max} = 1/8 = 0,125$ .



# Bibliographie

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change. Impact, Adaptation and vulnerability, 2001.
- [2] J. U. White. Long optical paths of large aperture. *Journal of the Optical Society of America (1917-1983)*, 32 :285–+, May 1942.
- [3] D. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Applied Optics*, 3 :523–526, 1964.
- [4] A. O’Keefe and D. A. G. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instrument*, 59 :2544–2551, 1988.
- [5] G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer. Cavity ring-down spectroscopy : Experimental schemes and applications. *Int. Rev. in Phys. Chem.*, 19 :565–607, 2000.
- [6] K.W. Busch and M.A. Busch. *Cavity-Ringdown Spectroscopy - An Ultratrace-Absorption Measurement Technique*. American Chemical Society, Washington, DC, 1999.
- [7] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate 2001 Scientific Basis, 2001.
- [8] R. Schermaul, R. C. M. Learner, D. A. Newnham, R. G. Williams, J. Ballard, N. F. Zobov, D. Belmiloud, and J. Tennyson. The Water Vapor Spectrum in the Region 8600-15 000  $cm^{-1}$  : Experimental and Theoretical Studies for a New Spectral Line Database I. Laboratory Measurements. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 208 :32–42, July 2001.
- [9] R. Schermaul, R. C. M. Learner, D. A. Newnham, J. Ballard, N. F. Zobov, D. Belmiloud, and J. Tennyson. The Water Vapor Spectrum in the Region 8600-15 000  $cm^{-1}$  : Experimental and Theoretical Studies for a New Spectral Line Database II. Linelist Construction. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 208 :43–50, July 2001.
- [10] Gerard Meijer, Maarten G. H. Boogaarts, Rienk T. Jongma, David H. Parker, and Alec M. Wodtke. Coherent cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics letters*, 217 :112–116, 1994.
- [11] A. Czyzewski, S. Chudzynski, K. Ernst, G. Karasinski, L. Kilianek, A. Pietruczuk, W. Skubiszak, T. Stacewicz, K. Stelmaszczyk, Koch B., and Rairoux P. Cavity ring-down spectrography. *Optics Communications*, 191 :271–275, 2001.

- 
- [12] J. J. Scherer, D. Voelkel, D. J. Rakestraw, J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, and A. O'Keefe. Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS). *Chemical Physics letters*, 245 :273–280, 1995.
- [13] P. Zalicki and R. N. Zare. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements. *Journal of Chemical Physics*, 102 :2708–2717, 1995.
- [14] K. K. Lehmann and D. Romanini. The superposition principle and cavity ring down spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 105(23) :10263–10277, 1996.
- [15] J. T. Hodges, J. P. Looney, and R. D. van Zee. Laser bandwidth effects in quantitative cavity ring-down spectroscopy. *Applied Optics*, 35 :4112, 1996.
- [16] T. Gherman and D. Romanini. Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy. *OE*, 10 :1033–1042, 2002.
- [17] T. Gherman, S. Kassı, A. Campargue, and D. Romanini. Overtone spectroscopy in the blue region by Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy with a Mode-Locked femtosecond laser : Application to acetylene. *Chemical Physics letters*, accepted, 2003.
- [18] S. M. Ball, J. M. Langridge, and L. J. Jones. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes. *Chemical Physics letters*, 398, 2004.
- [19] S. E. Fiedler, A. Hese, and A. A. Ruth. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Chemical Physics letters*, 371, 2003.
- [20] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel. CW-Cavity Ring Down Spectroscopy. *Chemical Physics letters*, 264 :316–322, 1997.
- [21] D. Romanini, A. A. Kachanov, and F. Stoeckel. Diode laser cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics letters*, 270 :538–545, 1997.
- [22] G. Totschnig, D.S. Baer, J. Wang Anf F. Winter, and H. Hofbauerand R. K. Hanson. Multiplexed continuous-wave diode-laser cavity ringdown measurements of multiple species. *Applied Optics*, 39(12) :2009–2016, April 2000.
- [23] Awtry A. R. and Miller J. H. Development of a cw-laser-based cavity-ringdown sensor aboard a spacecraft for trace air constituents. *Applied Physics B*, 75 :255–260, 2002.
- [24] P. Macko, D. Romanini, S. N. Mikhailenko, O. V. Naumenko, S. Kassı, A. Jenouvrier, V. G. Tyuterev, and A. Camparague. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of 1.5  $\mu\text{m}$  atmospheric window. *JMS*, 227 :90–108, 2004.
- [25] A. O'Keefe, J. J. Scherer, and J. B. Paul. cw integrated cavity output spectroscopy. *Chemical Physics letters*, 307 :343–349, 1999.

- [26] J. B. Paul, L. Lapson, and J. G. Anderson. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment. *Applied Optics*, 40 :4904–4910, 2001.
- [27] R. W. Drever, J. L. Hall, F. V. Kowalski, J. Hough, G. M. Ford, A. J. Munley, and H. Ward. Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator. *Applied Physics B*, 31 :97–105, 1983.
- [28] J. Ye, L.S. Ma, and J. Hall. Cavity-enhanced frequency modulation spectroscopy : Advancing optical detection sensitivity and laser frequency stabilization. *SPIE proceedings series*, 3270 :85–96, 1998.
- [29] J. Morville. *Injection des cavités optiques de haute finesse par laser à diode - Application à la CW-CRDS et à la détection de traces atmosphériques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- [30] J. Morville, S. Kassi, M. Chenevier, and D. Romanini. Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 80 :1027–1038, June 2005.
- [31] ESA SP-1257(2). The five candidate Earth Explorer Core Missions, Wales : water vapour experiment in space, 2001.
- [32] P. F. Bernath. The spectroscopy of water vapour : Experiment, theory and applications. *PCCP*, 4 :1501–1509, February 2002.
- [33] M. Carleer, A. Jenouvrier, A.-C. Vandaele, P. F. Bernath, M. F. Mérienne, R. Colin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, and V. A. Savin. The near infrared, visible, and near ultraviolet overtone spectrum of water. *Journal of Chemical Physics*, 111 :2444–2450, August 1999.
- [34] L. S. Rothman, R. R. Gamache, A. Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland, and M. A. H. Smith. The HITRAN database : 1986 Edition. *Applied Optics*, 26 :4058–4097, 1987.
- [35] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. Chance, K. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation) : 1996 Edition. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60 :665–710, November 1998.
- [36] L. S. Rothman, A. Barbe, D. C. Benner, L. R. Brown, C. Camy-Peyret, M. R. Carleer, K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V. M. Devi, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K. W. Jucks, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin,



- 
- S. T. Massie, V. Nemtchinov, D. A. Newnham, A. Perrin, C. P. Rinsland, J. Schroeder, K. M. Smith, M. A. H. Smith, K. Tang, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and K. Yoshino. The HITRAN molecular spectroscopic database : edition of 2000 including updates through 2001. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 82 :5–44, November 2003.
- [37] N. Jacquinet-Husson and al. The 1997 spectroscopic GEISA databank. *FQSRT*, 62 :205–254, 1999.
- [38] L. P. Giver, C. Chackerian, and P. Varanasi. Visible and near-infrared H<sub>2</sub>O line intensity corrections for HITRAN-96. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 66 :101–105, February 2000.
- [39] R. C. M. Learner, W. Zhong, J. D. Haigh, D. Belmiloud, and J. Clarke. The contribution of unknown weak water vapor lines to the absorption of solar radiation. *Geophysical Research Letters*, 26 :3609–3612, December 1999.
- [40] P. L. Ponsardin and E. V. Browell. Measurements of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O Linestrengths and Air-Induced Broadenings and Shifts in the 815-nm Spectral Region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 185 :58–70, September 1997.
- [41] J. Colmont, D. Priem, G. Wlodarczak, and R. R. Gamache. Measurements and Calculations of the Halfwidth of Two Rotational Transitions of Water Vapor Perturbed by N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Air. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 193 :233–243, February 1999.
- [42] R. R. Gamache and J. Fischer. Calculated Half-Widths and Line Shifts of Water Vapor Transitions in the 0.7- $\mu$ m Region and a Comparison with Published Data. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 207 :254–262, June 2001.
- [43] R. N. Tolchenov, M. Tanaka, J. Tennyson, N. F. Zobov, S. V. Shirin, O. L. Polyansky, and A. N. Maurellis. Water line intensities in the near-infrared and visible. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 82 :151–163, November 2003.
- [44] M.-F. Merienne, A. Jenouvrier, C. Hermans, A. C. Vandaele, M. Carleer, C. Clerbaux, P.-F. Coheur, R. Colin, S. Fally, and M. Bach. Water vapor line parameters in the 13000-9250cm<sup>-1</sup> region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 82 :99–117, November 2003.
- [45] H. C. W. Tso, D. J. W. Geldart, and P. Chýlek. Anharmonicity and cross section for absorption of radiation by water dimer. *Journal of Chemical Physics*, 108 :5319–5329, April 1998.
- [46] Q. Fu, G. Lesins, J. Higgins, T. Charlock, P. Chylek, and J. Michalsky. Broadband water vapor absorption of solar radiation tested using ARM data. *Geophysical Research Letters*, 25 :1169–1172, April 1998.

- [47] P. Pilewskie and F. P. J. Valero. Direct Observations of Excess Solar Absorption by Clouds. *Science*, 267 :1626–+, March 1995.
- [48] E. J. Mlawer, P. D. Brown, S. A. Clough, L. C. Harrison, J. J. Michalsky, P. W. Kiedron, and T. Shippert. Comparison of spectral direct and diffuse solar irradiance measurements and calculations for cloud-free conditions. *Geophysical Research Letters*, 27 :2653–2656, September 2000.
- [49] ESA SP-1279(3). The six candidate Earth Explorer Core Missions, Wales : water vapour experiment in space, 2004.
- [50] P. Rairoux. *Mesures par LIDAR de la pollution atmosphérique des paramètres météorologiques*. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale, Lausanne, 1991.
- [51] C. Camy-Peyret, J. Flaud, J. Mandin, J. Chevillard, J. W. Brault, D. A. Ramsay, M. Vervloet, and J. Chauville. The High Resolution Spectrum of Water Vapor Between 16,500 and 22,700  $cm^{-1}$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 113 :208–228, 1985.
- [52] J. Tennyson and O. L. Polyansky. Water on sun : the Sun yields more secrets to spectroscopy. *Contemporary Physics*, 39 :283–294, 1998.
- [53] V. Motto-Ros, L. Reichert, Hernandez M. D. A., Rairoux P., and J. Burrows. Technical notes 1–5, 2002–2003.
- [54] V. Motto-Ros, L. Reichert, Hernandez M. D. A., Rairoux P., and J. Burrows. SOLUTION final report, 2004.
- [55] V. Sanders. High precision reflectivity measurement technique for low loss laser mirrors. In *Proceedings of the National Aerospace and Electronics Conference*, 1977.
- [56] J. M. Herbelin, J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer, and D. J. Benard. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase shift method. *Applied Optics*, 19 :144–147, 1980.
- [57] D. Z. Anderson, J. C. Frisch, and C. S. Masser. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. *Applied Optics*, 23 :1238–1245, 1984.
- [58] D. Romanini and K. K. Lehmann. Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven and eight stretching quanta. *Journal of Chemical Physics*, 99 :6287–6301, 1993.
- [59] D. Romanini and K. K. Lehmann. Cavity ring-down overtone spectroscopy of HCN,  $H^{13}CN$  and  $HC^{15}N$ . *Journal of Chemical Physics*, 102 :633–642, 1995.
- [60] J. Morville, D. Romanini, A. Campargue, and R. Bacis. OPO-pulsed CRDS of the visible collision induced absorption bands of oxygen at low temperature. *Chemical Physics letters*, 363 :489–504, 2002.

- 
- [61] H. Naus, W. Ubachs, P. F. Levelt, O. L. Polyansky, N. F. Zobov, and J. Tennyson. Cavity-Ring-Down Spectroscopy on Water Vapor in the Range 555-604 nm. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 205 :117–121, January 2001.
- [62] K. K. Lehmann. Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection. U.S. patent number 5 528 040, June 18, 1996.
- [63] A. E. Siegman. *LASERS*. University Science Book, 1986.
- [64] D. Hennequin D. Dangoisse and V. Zehnlé-Dhaoui. *Les lasers*. Dunod, 1998.
- [65] Yariv. *Quantum electronics*. JohnWiley and Sons, Third ed. 1988.
- [66] J. T. Hodges, J. P. Looney, and R. D. van Zee. Single mode cavity ring-down spectroscopy with pulsed lasers. In *Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Department of Chemistry, Ohio State University, Columbus, Ohio, 1998. T. A. Miller.
- [67] K. Petermann. *Laser Diode Modulation and Noise*. Kluwer Scientific Publishers, 1991.
- [68] B. A. Paldus, C. C. Harb, T. G. Spence, B. Wilke, J. Xie, J. S. Harris, and R. N. Zare. cavity-locked ring-down spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 83(8) :3991–3997, April 1998.
- [69] T. G. Spence, C. C. Harb, B. A. Paldus, and R. N. Zare. A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme. *Review of Scientific Instrument*, 71(2) :347–352, February 2000.
- [70] J. Morville, D. Romanini, A. Kachanov, and M. Chenevier. Two schemes for trace detection using cavity ring-down spectroscopy. *Applied Physics B*, accepted, 2003.
- [71] K. An, C. Yang, R.R. Dasari, and M.S. Feld. Cavity ring-down technique and its application to the measurement of ultraslow velocities. *Optics Letters*, 20(9) :1068–1070, May 1995.
- [72] J. Poirson, F. Bretenaker, M. Vallet, and A. Le Floch. Analytical and experimental study of ringing effects in a fabry-perot cavity. application to the measurement of high finesses. *Journal of the Optical Society of America B*, 14(11) :2811–2817, november 1997.
- [73] M. J. Lawrence, B. Willke, M.E. Husman, E.K. Gustafson, and R. L. Byer. Dynamic response of a fabry-perot interferometer. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16 :523–532, 1999.
- [74] J. Morville, D. Romanini, M. Chenevier, and A. Kachanov. Effects of laser phase noise on the injection of a high-finesse cavity. *Applied Optics*, 41 :6980–6990, 2002.
- [75] A. L. Schawlow and C. H. Townes. Infrared and optical masers. *Physical Review*, 112 :1940–1949, 1958.
- [76] K.K. Lehmann. Optimal signal processing in cavity ring down spectroscopy. *Non publié*, 1999.

- 
- [77] K. Liu and M. G. Littman. Novel geometry for single mode scanning of tunable lasers. *Optics Letters*, 6 :117–118, 1981.
- [78] ESA SP-1279(3). The six candidate Earth Explorer Core Missions, Wales : water vapour experiment in space. Technical and Programmatic Annex, 2004.
- [79] K. J. Ritter and T. D. Wilkerson. High-resolution spectroscopy of the oxygen A band. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 121 :1–19, January 1987.
- [80] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*. Springer-Verlag, Third ed.
- [81] V. Wulfmeyer. Ground-Based Differential Absorption Lidar for Water-Vapor and Temperature Profiling : Development and Specifications of a High-Performance Laser Transmitter. *Applied Optics*, 37 :3804–3824, June 1998.
- [82] G. Ehret, K. P. Hoinka, J. Stein, A. Fix, C. Kiemle, and G. Poberaj. Low stratospheric water vapor measured by an airborne DIAL. *Journal of Geophysical Research*, 104(13) :31351–31360, 1999.
- [83] D. Bruneau, H. Cazeneuve, J. Pelon, and C. Loth. Double-pulse dual-wavelength alexandrite laser for atmospheric water vapor measurement. *Applied Optics*, 30 :3930–3937, September 1991.
- [84] P. Ponsardin, N. S. Higdon, B. E. Grossmann, and E. V. Browell. Alexandrite laser characterization and airborne lidar developments for water vapor DIAL measurements. In *Proc. SPIE Vol. 1492, p. 47-51, Earth and Atmospheric Remote Sensing, Robert J. Curran; James A. Smith; Ken Watson; Eds.*, pages 47–51, September 1991.
- [85] C. Cahen, G. Megie, and P. Flamant. Lidar Monitoring of the Water Vapor Cycle in the Troposphere. *Journal of Applied Meteorology*, 21 :1506–1515, October 1982.
- [86] V. Wulfmeyer and C. Walther. Future Performance of Ground-Based and Airborne Water-Vapor Differential Absorption Lidar. I. Overview and Theory. *Applied Optics*, 40 :5304–5320, October 2001.
- [87] G. Poberaj, A. Fix, A. Assion, M. Wirth, C. Kiemle, and G. Ehret. Airborne all-solid-state DIAL for water vapour measurements in the tropopause region : system description and assessment of accuracy. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 75 :165–172, 2002.
- [88] P. F. Ambrico, A. Amodeo, P. D. Girolama, and N. Spinelli. Sensitivity analysis of differential absorption lidar measurements in the mid-infrared region. *Applied Optics*, 39 :6847–6865, 2000.
- [89] K. Ertel. *Application and development of water vapour DIAL systems*. PhD thesis, Max Planck institute, Hamburg, 2004.
- [90] R. H. Dicke. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral Lines. *Physical Review*, 2 :472–473, January 1957.

- 
- [91] B. E. Grossmann and E. V. Browell. Spectroscopy of water vapor in the 720-nm wavelength region - Line strengths, self-induced pressure broadenings and shifts, and temperature dependence of linewidths and shifts. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 136 :264–294, August 1989.
- [92] B. E. Grossmann and E. V. Browell. Water-vapor line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720-nm wavelength region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 138 :562–595, December 1989.
- [93] V. Malathy Devi, D. C. Benner, C. P. Rinsland, and M. A. H. Smith. Tunable diode laser measurements of air- and  $N_2$ -broadened halfwidths in the  $\nu_2$  band of  $D_2O$ . *Applied Optics*, 25 :336–337, February 1986.
- [94] C. P. Rinsland, M. H. Smith, A. Goldman, and V. M. Devi. Measurements of Lorentz Air-Broadening Coefficients and Relative Intensities in the  $H_2^{16}O$  Pure Rotational and  $\nu_2$  Bands from Long Horizontal Path Atmospheric Spectra. *Applied Optics*, 30 :1427–1438, 1991.
- [95] S. D. Gasster, C. H. Townes, D. Goorvitch, and F. P. J. Valero. Foreign-gas collision broadening of the far-infrared spectrum of water vapor. *Optical Society of America Journal B Optical Physics*, 5 :593–601, March 1988.
- [96] R. S. Eng and A. W. Mantz. Tunable diode laser measurement of water vapor line parameters in the 10- to 15- $\mu\text{m}$  spectral region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 74 :388–399, March 1979.
- [97] A. Kastler. Atomes a l’Interieur d’un Interferometre Perot-Fabry. *Applied Optics*, 1 :17–24, January 1962.
- [98] R. Peeters, G. Berden, A. Apituley, and G. Meijer. Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Applied Physics B*, 71 :231–236, 2000.
- [99] N. J. van Leeuwen and A. C. Wilson. Measurement of pressure-broadened, ultra-weak transitions with noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21 :1713–1721, 2004.
- [100] J. Morville and D. Romanini. Sensitive birefringence measurement in a high-finesse resonator using diode laser optical self-locking. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 74 :495–501, 2002.
- [101] Rudolf F. Kazarinov and Charles. H. Henry. The relation of line narrowing and chirp reduction resulting from the coupling of a semiconductor laser to a passive resonator. *IEEE J. Quantum Electron.*, 23 :1401–1409, 1987.
- [102] H. Li and N. B. Abraham. Power spectrum of frequency noise semiconductor lasers with optical feedback from a high-finesse resonator. *Applied Physics Letters*, 53 :2257–2259, 1988.

- 
- [103] H. Li and N. B. Abraham. Analysis of the noise spectra of a laser diode with optical feedback from a high-finesse resonator. *IEEE J. Quantum Electron.*, 25 :1782–1793, 1989.
- [104] PH. Laurent, A. Clairon, and CH. Bréant. Frequency noise analysis of optically self-locked Diode Laser. *IEEE J. Quantum Electron.*, 25 :1131–1142, 1989.
- [105] H. Li and H. R. Telle. Efficient frequency noise reduction of GaAlAs semiconductor lasers by optical feedback from an external High-finesse resonator. *IEEE J. Quantum Electron.*, 25 :257–264, 1989.
- [106] B. Dahmani, L. W. Hollberg, and R. E. Drullinger. Frequency stabilization of semiconductor lasers by resonant optical feedback. *Optics Letters*, 12 :876–878, November 1987.
- [107] J. Morville, D. Romanini, and M. Chenevier. Dispositif à laser couplé à une cavité par rétroaction optique pour la détection de traces de gaz. Patent wo03031949, Université J. Fourier, Grenoble (FRANCE), 2003.
- [108] M. Durand. Caractérisation d’une cavité Brewster pour l’étude de particules nanométriques, 2005.
- [109] L. J. Dowell and G. T. Gillies. Errors caused by baseline offset and noise in the estimation of exponential lifetimes. *Review of Scientific Instruments*, 62 :242–243, January 1990.
- [110] A. A. Istratov and O. F. Vyvenko. Exponential analysis in physical phenomena. *Review of Scientific Instruments*, 70 :1233–1257, February 1999.
- [111] D. W. Marquardt. An algorithm for least squares estimation on nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11 :431–441, 1963.
- [112] D. Halmer, G. von Basum, P. Hering, and M. Murtz. Fast exponentiel fitting algorithm for real-time instrumental use. *Review of Scientific Instruments*, 75 :2187–2191, June 2004.
- [113] M. Mazurenka, R. Wada, A. J. L. Shillings, T. J. A. Butler, J. M. Beames, and A. J. Orr-Ewing. Fast Fourier transform analysis in cavity ring-down spectroscopy : application to an optical detector for atmospheric  $NO_2$ . *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 81 :135–141, July 2005.
- [114] P. Horowitz and W. Hill. “*The arts of electronics*”. Cambridge University Press, 1996.
- [115] H. Salami and A. J. Ross. A molecular iodine atlas in ascii format. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 233 :157–159, September 2005.
- [116] S. Gerstenkorn and P. Luc. Atlas du spectre de la molécule d’iode (14 000–15 600  $cm^{-1}$ ), 1980.

- 
- [117] H. D. Babcock and L. Herzberg. Fine Structure of the Red System of Atmospheric Oxygen Bands. *Applied Physics Journal*, 108 :167–+, September 1948.
- [118] D. L. Albritton, W. J. Harrop, A. L. Schmeltekopf, and R. N. Zare. Resolution of the discrepancies concerning the optical and microwave values for  $B_0$  and  $D_0$  of the  $X^3\Sigma_g^-$  state of  $O_2$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 46 :103–118, April 1973.
- [119] L. P. Giver, R. W. Boese, and J. H. Miller. Intensity measurements, self-broadening coefficients, and rotational intensity distribution for lines of the oxygen B band at 6880 Å. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.*, 14 :793–802, August 1974.
- [120] R. R. Gamache, A. Goldman, and L. S. Rothman. Improved spectral parameters for the three most abundant isotopomers of the oxygen molecule. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 59 :495–509, 1998.
- [121] L. R. Brown and C. Plymate. Experimental Line Parameters of the Oxygen A Band at 760 nm. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 199 :166–179, February 2000.
- [122] A. J. Phillips and P. A. Hamilton. Pressure-shift of the (0,0) and (1,0) Bands of the oxygen  $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  transition from Fourier Transform Spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 174 :587–594, September 1995.
- [123] A. J. Phillips, F. Peters, and P. A. Hamilton. Precision Emission and Absorption Spectroscopy of the Oxygen Atmospheric Bands ( $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ ) from Fourier Transform Spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 184 :162–166, February 1997.
- [124] J. T. Kiehl, C. Bruhl, and T. Yamanouchi. A parameterization for the absorption due to the near infrared bands of CO<sub>2</sub>. *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology B*, 37 :189–196, November 1985.
- [125] M. G. Mlynczak and B. T. Marshall. A reexamination of the role of solar heating in the  $O_2$  atmospheric and infrared atmospheric bands. *Geophysical Research Letters*, 23 :657–660, 1996.
- [126] R. Bourayou, G. Méjean, J. Kasparian, M. Rodriguez, E. Salmon, J. Yu, H. Lehmann, B. Stecklum, U. Laux, J. Eisloffel, A. Scholz, A. P. Hatzes, R. Sauerbrey, L. Wöste, and J.-P. Wolf. White-light filaments for multiparameter analysis of cloud microphysics. *Optical Society of America Journal B Optical Physics*, 22 :369–377, February 2005.
- [127] P. B. Hays, V. J. Abreu, M. E. Dobbs, D. A. Gell, H. J. Grassl, and W. R. Skinner. The high-resolution Doppler imager on the Upper Atmosphere Research Satellite. *Journal of Geophysical Research*, 98(17) :10713–+, June 1993.
- [128] R. P. Fiegel, P. B. Hays, and W. M. Wright. Photoacoustic technique for the measurement of absorption line profiles. *Applied Optics*, 28 :1401–1408, April 1989.

- [129] J. E. Barnes and P. B. Hays. Pressure Shifts and Pressure Broadening of the B and  $\gamma$  Bands of Oxygen. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 216 :98–104, November 2002.
- [130] W. C. Swann and S. L. Gilbert. Line centers, pressure shift, and pressure broadening of 1530-1560 nm hydrogen cyanide wavelength calibration lines. *Optical Society of America Journal B Optical Physics*, 22 :1749–1756, August 2005.
- [131] J. T. Hodges, H. P. Layer, W. W. Miller, and G. E. Scace. Frequency-stabilized single-mode cavity ring-down apparatus for high-resolution absorption spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 75 :849–863, April 2004.
- [132] J. H. Seinfeld and S. N Pandis. *Atmospheric Chemistry And Physics*. Wiley - Interscience, From air Pollution to Climate Change.
- [133] P. Hering, J. P. Lay, and S. Stry. *Laser in environmental and life Sciences*. Springer-Verlag, 2004.





*High resolution and high precision absorption spectroscopy using high finesse cavities : Application to the study of molecules with atmospheric interest.*

## Abstract

---

High finesse cavities are used to measure very weak absorption features. Two different methodologies are investigated and applied to the study of molecules with atmospheric interest.

First, Continuous Wave - Cavity Ring Down Spectroscopy (CW-CRDS) is used to study the atmospheric spectra of water vapour in the near infrared range. These measurements are performed for temperature and pressure of atmospheric relevance for DIAL applications (Differential Absorption Lidar). This study, financed by the European Space Agency (ESA), goes with the WALES mission (Water Vapour Lidar Experiment in Space). The experimental setup was conceived in order to control pressure, temperature and relative humidity conditions. A particular attention is done to characterize and describe the spectrometer.

Then, measurements of red Oxygen B band are performed to demonstrate the huge performance of Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OF-CEAS). The desired optical feedback is obtained by light injection into the high finesse cavity through a glass plate placed inside the cavity and closed to the Brewster angle. We show a measurement dynamical range of 5 orders of magnitude ( $10^{-5}$  to  $10^{-10}$  /*cm*) and a sensitivity of  $10^{-10}$  /*cm*/ $\sqrt{Hz}$ . Also, sampling absorption spectra by the super linear cavity frequency comb allows very precise frequency measurements. This is demonstrated by the determination of Oxygen pressure shifts with an absolute accuracy of around  $5 \times 10^{-5}$  *cm*<sup>-1</sup>/*atm*. To our knowledge, we provide the highest accuracy ever reported for this parameter.

## Key-words

---

High finesse optical cavities — Frequency combs — High sensitivity laser spectroscopy — CRDS — CEAS — Pressure shift measurements.

## Résumé

---

La haute sensibilité permise par l'emploi des cavités optiques est exploitée pour caractériser la signature spectrale de molécules d'intérêt atmosphérique. Deux méthodologies différentes sont abordées.

Tout d'abord, la technique CW-CRDS (Continuous Wave - Cavity Ring Down Spectroscopy) est utilisée pour étudier l'évolution avec la pression et la température des spectres atmosphériques de la vapeur d'eau dans le proche infrarouge. Cette étude, destinée à calibrer des mesures d'absorption différentielle par Lidar, entre dans le cadre de la mission WALES (Water Vapour Lidar Experiment in Space) proposée par l'Agence Spatiale Européenne. Une attention particulière est portée pour décrire et caractériser le système expérimental.

Ensuite, la technique OF-CEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) et ses performances pour la spectroscopie sont mises en évidence avec l'étude de la bande B de l'oxygène dans le rouge. Cette technique repose sur un schéma d'injection avec rétroaction optique (de la cavité vers le laser) qui permet d'augmenter la cohérence de son émission pour mesurer les maxima de transmission des modes même avec des cavités de haute finesse. Une configuration nouvelle permettant ces effets est proposée (la cavité Brewster). Une gamme dynamique sur la mesure d'absorption d'environ cinq ordres de grandeurs est démontrée ( $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  /*cm*) ainsi qu'une sensibilité  $< 10^{-10}$  /*cm*/ $\sqrt{Hz}$ . Un schéma d'acquisition mode par mode est employé et permet d'exploiter la linéarité du peigne de mode pour atteindre des hautes précisions sur la fréquence. La pertinence de cette approche est mise en évidence par la mesure de " pressure shifts " de l'oxygène obtenus avec une précision absolue record inférieure à  $5 \times 10^{-5}$  *cm*<sup>-1</sup>/*atm*.

## Mots clefs

---

Cavité optique de haute finesse — Peigne de mode — Spectroscopie laser de haute sensibilité — CRDS — CEAS — Mesure de coefficients atmosphériques moléculaires.