



HAL
open science

Interférométrie avec des lasers femtosecondes infrarouges

Patrick Jacquet

► **To cite this version:**

Patrick Jacquet. Interférométrie avec des lasers femtosecondes infrarouges. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112011 . tel-00598680

HAL Id: tel-00598680

<https://theses.hal.science/tel-00598680>

Submitted on 7 Jun 2011

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.

UNIVERSITÉ PARIS SUD XI
ÉCOLE DOCTORALE « ONDES & MATIÈRE » N° 288
INSTITUT DES SCIENCES MOLÉCULAIRES D'ORSAY

THÈSE

présentée pour d'obtenir le grade de DOCTEUR EN SCIENCES,
spécialité « Ondes et Matière »

par

PATRICK JACQUET

INTERFÉROMÉTRIE AVEC DES LASERS FEMTOSECONDES INFRAROUGES

Thèse soutenue publiquement à Orsay, le 26 Janvier 2011 devant le jury composé de :

D ^r PHILIPPE	ADAM	Direction Générale de l'Armement	Examineur
D ^r FRANÇOIS	BIRABEN	Laboratoire Kastler Brossel	Rapporteur
P ^r PHILIPPE	BRÉCHIGNAC	Université Paris-Sud 11	Président du jury
D ^r CHRISTOPHE	DAUSSY	Université Paris-Nord 13	Examineur
P ^r GEORGES	DURRY	Université de Reims	Rapporteur
D ^r NATHALIE	PICQUÉ	Institut des Sciences Moléculaires	Directrice de thèse

Thèse réalisée à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, UMR-CNRS 8214
bâtiment 350, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex
<http://www.ismo.u-psud.fr/>

*à mes parents
à tous ceux qui m'ont soutenu...*

REMERCIEMENTS

LA finalisation de ce manuscrit de thèse par la rédaction des remerciements est l'aboutissement d'un long parcours débuté il y a plus de 3 années. Heureusement pour moi, ce cheminement ne fut pas une aventure solitaire et je tiens donc ici à remercier toutes les personnes qui l'ont rendue possible, l'ont facilitée ou simplement transformée en une expérience agréable. Je présente d'avance mes excuses à toutes celles que j'aurais oublié.

J'exprime ma profonde reconnaissance à **Philippe Bréchnac**, directeur de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, pour m'avoir accueilli au sein de son institut afin de réaliser ce travail de thèse. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux tout au long de ces trois années et également de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je remercie vivement **Georges Durry** et **François Biraben** d'avoir accepté la charge de rapporteurs de cette thèse ainsi que pour l'intérêt dont ils ont fait montre à l'égard du travail présenté et pour leurs conseils avisés et pertinents quant à l'amélioration de ce manuscrit. Je remercie **Philippe Adam** et **Christophe Daussy** d'avoir accepté d'examiner ce mémoire ainsi que pour leur participation au jury. Cette thèse a été financée par la **Direction Générale pour l'Armement**, je la remercie de cette marque de confiance.

J'adresse de chaleureux remerciements à **Nathalie Picqué**, pour m'avoir accueilli en son équipe et avoir accepté de diriger cette thèse. Je la remercie tout particulièrement pour le temps qu'elle a consacré à la relecture de ce manuscrit en dépit de son emploi du temps que je sais considérablement chargé. Je remercie également **Guy Guelachvili**, qui a activement participé à l'encadrement de ces travaux et qui n'a jamais hésité à sacrifier un peu de son temps pour me faire partager son immense expérience et sa culture scientifique concernant la spectroscopie de Fourier dont il fut l'un des pionniers.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers **Theodor W. Hänsch** de nous avoir offert l'opportunité de travailler dans les locaux de la division spectroscopie laser qu'il dirige au **Max Planck Institut für Quantenoptik**. Nul doute que ce travail n'aurait pu aboutir aussi vite si nous n'avions pas pu bénéficier de son expertise ainsi que de celle de son équipe concernant les peignes de fréquences femtosecondes. Je remercie également **Birgitta Bernhardt** qui a collaboré très activement avec notre équipe et a réalisé un certain nombre des dispositifs décrits et utilisés dans ce manuscrit. J'adresse un grand merci également à tous les personnels techniques et administratifs

du MPQ pour leur diligence et leur professionnalisme.

J'adresse mes remerciements à **Irina T. Sorokina** et **Evgeni Sorokin** avec qui nous avons collaboré sur l'expérience de spectroscopie à $2.4 \mu m$ et en compagnie desquels j'ai pu apprendre beaucoup sur le fonctionnement (capricieux et parfois fugace) des sources lasers femtosecondes dans l'infrarouge.

Je remercie sincèrement **Marion Jacquy**, pour son aide précieuse sur un grand nombre des expériences et des résultats présentés dans ce mémoire et aussi pour toutes ces fructueuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir et au cours desquelles elle a patiemment partagé un peu de son savoir. Je tiens à ce qu'elle sache que sa grande compétence, son professionnalisme ainsi que sa sincère gentillesse constituent pour moi un modèle.

Je remercie mes compagnons doctorants, post-doc et stagiaires de l'équipe et en tout premier **Julien Mandon** qui m'a supporté, dans son bureau pendant presque trois années. Je lui suis extrêmement reconnaissant pour le nombre considérable de choses (dont de nombreuses scientifiques) que j'ai apprises grâce à lui. Il ne fait aucun doute que ce travail doit beaucoup à son apport scientifique et technique dans le domaine de spectroscopie par peignes de fréquences. Julien, je te remercie aussi pour tous les bons moments passés ensemble et qui resteront à jamais les souvenirs les plus heureux de cette thèse, je suis fier de pouvoir te compter au nombre de mes amis.

Je remercie chaleureusement **Raphaël Thon** pour son amitié et tous les moments agréables passés en sa compagnie. J'espère, que nous aurons à nouveau l'occasion de discuter des films de Stanley Kubrick, une Weißbier à la main, autour d'un bon Schwein-Ente (©Raphaël Thon). Je te souhaite du courage et de la chance dans la poursuite de ta thèse. Je remercie **Véronique Girard** pour sa sympathie et sa gentillesse. Je remercie également **Raphaël Vallon** d'avoir partagé, au cours de ma première année de thèse, un peu de son enthousiasme et de ses connaissances concernant la spectroscopie, les lasers et l'enseignement.

Je remercie **Habib Boualam** pour toutes ses discussions intéressantes concernant les développements les plus récents dans le domaine des lasers. Et pour nous avoir fait souvent partager une vision du monde tout à fait originale... Je souhaite bonne chance à **Antonin Poisson** dans la poursuite de sa thèse.

Je tiens à saluer affectueusement **Martine Basset**, secrétaire de l'école doctorale Ondes et Matière, pour sa gentillesse et sa bonne humeur particulièrement salvatrices et bienvenues pendant les dernières semaines de rédaction. Ne te désespère surtout pas de mon départ, dans ton combat perpétuel contre l'ordinateur, tu n'as jamais été aussi près de la victoire. Je remercie tous les occupants du rez-de-chaussée du bâtiment 350, vous côtoyer durant 3 ans au jour-le-jour a été un véritable plaisir.

Je remercie tous les membres des services techniques de l'ISMO et en particulier **Laurent Ber-**

ger pour son aide en électronique et dans tout un tas d'autres domaines qu'il serait impossible de les énumérer ici. Merci également pour ta sympathie.

Je remercie également tous les personnels administratifs de l'ISMO, avec lesquels j'ai pu interagir au cours de ces presque 4 années, et sans les efforts de qui le laboratoire ne pourrait tout simplement pas fonctionner: **Mélanie Decraene, Marie-Claire Paul, Valérie Gonsard.**

Je salue amicalement toute l'équipe des doctorants, anciens et actuels de l'ISMO avec qui j'ai partagé d'excellents moments et avec qui j'ai eu de très instructives discussions: **Guillaume Aubry, Marie Basire, Émilie** (Kenobi) **Bulard, Géraldine Feraud, Hela Friha, Hatem** (Barca) **Labidi.** Je souhaite bonne chance à ceux d'entre vous qui n'ont pas encore achevé leur thèse.

Bien entendu, je remercie tous les amis qui m'ont soutenu et aidé dans les moments difficiles. A ce titre je remercie particulièrement **Nirilanto Ramamonjisoa** pour sa présence, sa gentillesse et ses citations épiques toujours de circonstance. Je te souhaite bonne chance dans l'accomplissement de ta propre thèse **Niri.**

Je remercie tous les membres de ma famille pour leur affection et leur gentillesse. A ce titre, je remercie particulièrement **Olivier** qui a souvent su trouver les mots justes pour me remonter le moral lorsque cela était nécessaire. Enfin, je conclurai par le plus important, en remerciant de tout mon cœur ma **mère** et mon **père** pour m'avoir encouragé et assuré un soutien et un amour indéfectible au cours de ces longues années. Et bien qu'ils n'aient jamais très bien compris ce que je faisais (Non papa, je ne travaillais pas au CERN, mais dans un labo du CNRS) ils sont toujours demeurés persuadés de l'importance de ce travail. Puissent-ils être convaincus de l'amour que je leur porte et de la fierté que j'ai à être leur fils.

Patrick Jacquet

Orsay, le 8 mars 2011.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES FIGURES	xii
1 INTRODUCTION	1
2 ÉTAT DE L'ART : LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION	7
2.1 INTRODUCTION	7
2.2 ENJEUX ACTUELS DE LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION	7
2.2.1 Enjeux en physique fondamentale	8
2.2.1.1 Détermination de constantes fondamentales	8
2.2.1.2 Test optique de la validité du postulat de symétrisation	9
2.2.1.3 Constitution de banques de données spectroscopiques	9
2.2.2 Enjeux appliqués dans les domaines environnementaux, industriels et médicaux	10
2.2.2.1 Contribution du continuum de l'eau au bilan radiatif global	10
2.2.2.2 Diagnostic médical	11
2.3 GÉNÉRALITÉS SUR LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION	11
2.3.1 Rappel sur la spectroscopie d'absorption optique et définitions de quelques grandeurs	11
2.3.2 Description des instruments et des méthodes les plus répandus	15
2.3.2.1 Spectroscopie par transformation de Fourier avec des sources incohérentes	15
2.3.2.2 Spectroscopie par lasers accordables associés à des cavités de hautes finesses	21
2.3.2.3 Conclusion sur les méthodes de spectroscopie les plus répandues	23
2.4 LE PEIGNE DE FRÉQUENCES FEMTOSECONDE: PRINCIPE	24
2.4.1 Description temporelle et fréquentielle d'un peigne de fréquences femtoseconde	24
2.4.2 Mesure des fréquences composant le peigne	26
2.4.3 Dispositifs permettant l'obtention de peignes de fréquences	27
2.4.4 L'émergence des peignes de fréquences femtosecondes	29
2.5 LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION AVEC UN PEIGNE DE FRÉQUENCES	33
2.5.1 Association peigne de fréquences / spectromètre à réseau	33
2.5.2 Association peigne de fréquences/spectromètre à transformée de Fourier	37
2.5.3 Association peigne de fréquences/cavité de haute finesse/spectromètre à transformée de Fourier	39
2.5.4 Conclusion	41
3 LA SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES DE FRÉQUENCES	43
3.1 INTRODUCTION	43

3.2	CONTEXTE	43
3.3	PRINCIPE	44
3.3.1	Vue générale	44
3.3.2	Principe de la mesure	45
3.3.2.1	Description temporelle	45
3.3.2.2	Description fréquentielle	48
3.3.3	Avantages par rapport à la spectroscopie de Fourier classique	50
3.3.4	Choix des paramètres expérimentaux et implications	51
3.3.4.1	Choix de la différence de fréquence de répétition	52
3.3.4.2	Choix de la fréquence d'échantillonnage	53
3.3.4.3	Choix du temps d'acquisition	54
3.3.4.4	Choix de la différence de décalage fréquentiel porteuse-enveloppe	55
3.4	REVUE DE LA LITTÉRATURE	55
4	SPECTROSCOPIE DE FOURIER EN TEMPS RÉEL AVEC DEUX PEIGNES À FIBRES DOPÉES À L'ERBIUM	61
4.1	INTRODUCTION	61
4.2	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	61
4.2.1	Vue d'ensemble de l'expérience	61
4.2.2	Les lasers femtosecondes à fibres dopées à l'erbium	62
4.2.2.1	Bref historique	62
4.2.2.2	Principe de fonctionnement des oscillateurs Menlo	63
4.2.2.3	Performances des oscillateurs Menlo	65
4.2.2.4	Stabilisation des oscillateurs Menlo	66
4.2.3	L'interféromètre optique	67
4.2.4	Détecteur	68
4.2.5	Amplificateur électronique	68
4.2.6	Carte d'acquisition	68
4.3	RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION	70
4.3.1	Spectres en temps réel	70
4.3.2	Moyennage de spectres	73
4.3.3	Spectroscopie de dispersion	74
4.4	AUGMENTATION DE LA SENSIBILITÉ	76
4.4.1	Les différentes approches disponibles	76
4.4.2	Augmentation de la longueur d'interaction par mise en oeuvre d'une cuve multi-passages	77
4.4.2.1	Description de l'expérience	77
4.4.2.2	Résultats et discussion	80
4.4.2.3	Augmentation de parcours dans la cuve par la mise en oeuvre d'un amplificateur laser	81
4.4.3	Augmentation du rapport signal à bruit grâce à la détection différentielle	83
4.4.3.1	Problème de la dynamique des signaux en spectroscopie de Fourier	83
4.4.3.2	La détection différentielle en spectroscopie de Fourier classique	85
4.4.3.3	Description de l'expérience	85
4.4.3.4	Résultats et discussion	86
4.5	CONCLUSION	89
4.5.1	Rappel des performances de l'instrument	89
4.5.2	Limitations actuelles: Erreurs de phase	89
4.5.3	Comparaison à d'autres approches spectroscopiques	89

5	EXPÉRIENCES DE SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES AUTOUR DE 2.4 μm GRÂCE À DES LASERS SOLIDES $Cr^{2+} : ZnSe$	93
5.1	INTRODUCTION	93
5.2	L'INFRAROUGE MOYEN	93
5.2.1	Intérêt pour la spectroscopie	93
5.2.2	Les dispositifs permettant l'obtention de peignes dans l'infrarouge moyen	94
5.3	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	95
5.3.1	Vue d'ensemble	95
5.3.2	Les oscillateurs au $Cr^{2+} : ZnSe$	96
5.3.3	Fonctionnement	100
5.3.4	L'interféromètre optique	102
5.3.5	Détecteur	103
5.4	RÉSULTATS	103
5.5	DISCUSSION	105
5.6	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	107
6	EXPÉRIENCES DE SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES AUTOUR DE 1 μm AVEC DES SOURCES FIBRÉES DOPÉES À L'YTTERBIUM ET UNE CAVITÉ DE HAUTE FINESSE	109
6.1	INTRODUCTION	109
6.2	PRINCIPE	110
6.2.1	Rappels concernant les cavités de haute finesse	110
6.2.1.1	Cavités de haute finesse vides	111
6.2.1.2	Cavités de haute finesse contenant un absorbant	113
6.2.2	Couplage des modes d'une cavité optique avec ceux d'un peigne de fréquences	115
6.3	DESCRIPTION DE L'EXPÉRIENCE	118
6.3.1	Les sources lasers à fibres dopées à l'ytterbium	119
6.3.2	L'amplificateur	120
6.3.3	La cavité de haute finesse	120
6.3.4	Asservissement des dents du peigne sur les modes de la cavité	122
6.4	RÉSULTATS	125
6.4.1	Spectres d'acétylène	125
6.4.2	Spectres d'ammoniac	126
6.5	DISCUSSION	127
6.6	CONCLUSION	128
7	SPECTROSCOPIE DE FOURIER À TRÈS HAUTE RÉOLUTION	131
7.1	INTRODUCTION	131
7.2	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	134
7.2.1	Vue d'ensemble	134
7.2.2	Stabilisation des lasers	134
7.2.2.1	Asservissement du taux de répétition	135
7.2.2.2	Asservissement du décalage porteuse enveloppe	137
7.2.2.3	Orthogonalité des moyens de contrôle des deux degrés de liberté	139
7.2.2.4	Performances de l'asservissement	140
7.3	SPECTRES À TRÈS HAUTE RÉOLUTION	140
7.4	INTÉRÊTS DE SPECTRES À TRÈS HAUTE RÉOLUTION	142
7.4.1	Intérêt pour la mesure de paramètres spectroscopiques	142
7.4.1.1	Qualité de l'échelle de fréquence	143
7.4.1.2	Mesure de paramètres spectroscopiques sur deux transitions rotationnelles de l'acétylène	144

7.4.2	Intérêt du point de vue du rapport signal à bruit	146
7.4.2.1	Intérêt du point de vue des non-linéarités de détection	147
7.4.3	Intérêt du point de vue des contraintes liées à l'échantillonnage	149
7.4.4	Augmentation de l'échantillonnage spectral par entrelacement	150
7.4.5	Limites pratiques portant sur notre système d'acquisition	152
7.5	CONCLUSION	154
7.5.1	Comparaison par rapport aux expériences de la littérature	154
7.5.2	Résumé des avantages	154
8	CONCLUSION	157
8.1	RÉSUMÉ DES RÉSULTATS OBTENUS	157
8.1.1	Spectroscopie de Fourier en temps réel	157
8.1.2	Spectroscopie de Fourier à très haute résolution	158
8.2	PERSPECTIVES	160
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	163

LISTE DES FIGURES

2.1	Schéma de principe d'un spectromètre par transformation de Fourier basé sur un interféromètre de Michelson: Le faisceau collimaté issu de la source de lumière est séparé en deux parts égales par la séparatrice. La lumière est ensuite réfléchié dans chacun des deux bras de l'interféromètre par un miroir fixe et un miroir mobile dont la position varie au cours du temps. Les deux faisceaux se recombinent sur la séparatrice. Le signal d'interférence résultant est enregistré sur le détecteur en fonction du temps et donc de la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre.	16
2.2	Principe de la CW-CRDS. Un interrupteur optique (souvent un modulateur électro-optique) interrompt l'émission d'un laser monofréquence résonnant avec une cavité de haute finesse. En sortie de cavité on mesure le temps de décroissance pour la cavité vide (en rouge) et la cavité contenant l'échantillon à analyser (en vert) la comparaison des deux constantes de temps permet le calcul du coefficient d'absorption de l'échantillon	22
2.3	Représentation temporelle du champ électrique produit par un peigne de fréquences femtoseconde. L'enveloppe des impulsions est représentée en traits pointillés, la porteuse en traits pleins. On remarque un glissement continu du maximum de l'enveloppe par rapport à la porteuse	24
2.4	Représentation fréquentielle du peigne de fréquences	26
2.5	Figure reproduite d'après [1]. Principe de l'auto-référencement pour un peigne de fréquence couvrant l'octave	27
2.6	Figure reproduite d'après [2]. a. Dispositif expérimental: une diode à cavité étendue (ECDL) émettant autour de 1600 nm est amplifiée par un amplificateur à erbium (EDFA) l'émission est ensuite couplée au microrésonateur via une fibre étirée. Des analyseurs de spectres optiques OSA, IR-A et IR-B permettent l'enregistrement du spectre. b. Spectre en sortie du microrésonateur le changement de couleur indique un changement d'analyseur optique. Les dents de peigne situées sur l'extrémité gauche du spectre en deçà de 160 THz sont due au 2ème ordre du réseau de diffraction utilisé pour mesurer le spectre. c et d : Images au microscope du microrésonateur toroïdal	29
2.7	Figure reproduite d'après [3]. Chaîne de conversion de fréquence harmonique du Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) permettant la mesure d'une transition du calcium à 657 nm. La transition optique est mesurée par un oscillateur à quartz, discipliné par un MASER à hydrogène, lui même référencé sur une horloge à césium, par l'intermédiaire de 10 étages de division de fréquences	32
2.8	Schéma de principe de l'expérience de Crosson et al. reproduite d'après [4]. Un laser impulsionnel à électrons libres est couplé à une cavité de haute finesse contenant le mélange de gaz à analyser. Un détecteur situé après un monochromateur permet d'enregistrer la courbe de décroissance de la puissance intracavité après l'interruption de l'émission laser	34
2.9	Schéma de principe de l'expérience de Thorpe et al. reproduite d'après [5]	35
2.10	Schéma de principe de l'expérience reproduite d'après la référence [6]. Un peigne de fréquences basé sur un laser Titane:Saphir est tout d'abord filtré de manière à ne couvrir que 10 nm autour de 633 nm. Une cavité Fabry-Perot de finesse 300 permet de ne transmettre qu'un mode du laser sur trois. Le signal est ensuite dispersé dans deux dimensions par la succession du VIPA et du réseau. Enfin il est recueilli sur une matrice de détecteurs	37
2.11	Schéma de principe de l'expérience. Un laser femtosecondes à modes bloqué basé sur un cristal de $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ est envoyé au travers d'un échantillon gazeux dans un spectromètre par transformation de Fourier	38

2.12	Schéma de principe de l'expérience de spectroscopie par modulation de fréquence de grande étendue spectrale d'après la référence [7]. Le peigne de fréquence est envoyé au travers un échantillon dans un spectromètre à transformé de Fourier. Le signal est enregistré de façon synchrone à la fréquence de répétition des impulsion	39
2.13	Schéma de principe de l'expérience reproduit d'après [8]. Un laser Titane:Saphir à modes verrouillé est envoyé à travers une cavité de haute finesse vers un spectromètre à transformé de Fourier. Le signal détecté en sortie de cavité est utilisé pour réaliser l'accord entre la cavité et le laser en jouant sur la longueur de la cavité	40
3.1	Schéma de principe d'un spectromètre par transformation de Fourier utilisant deux peignes de fréquences optiques. Les deux oscillateurs lasers de fréquences de répétition f_{rep1} et f_{rep2} différentes interfèrent sur une mélangeuse, le signal résultant est envoyé sur une photodiode puis enregistré. Sa transformation de Fourier permet l'obtention du spectre. L'échantillon peut être placé sur le trajet d'un laser (configuration a) ou des deux lasers (configuration b). Ces deux configurations ne sont pas équivalentes	44
3.2	Schéma de principe de l'interféromètre à deux peignes dans le domaine temporel dans le cas de la configuration ou un seul peigne passe à travers l'échantillon. a. Train d'impulsions temporel des deux lasers: le peigne 1 (en rouge) subit absorption et déphasage en traversant l'échantillon gazeux, il en résulte l'apparition d'une traînée en arrière des impulsions. Le peigne 2 (en bleu) possède une fréquence de répétition légèrement différente et permet d'échantillonner le peigne 1 de manière asynchrone. b. Interférogramme résultant après filtrage fréquentiel; on note l'apparition d'un fort signal d'interférence lorsque les maxima des impulsions des deux peignes se superposent. c. Signal interférométrique: les impulsions des deux lasers se superposent de manière périodique avec une fréquence de $f_{rep,2} - f_{rep,1}$, l'interférogramme possède donc une structure périodique	49
3.3	Schéma de principe de l'interféromètre à deux peignes dans le domaine fréquentiel. a. Peignes de fréquences dans le domaine optique. Le battement des deux peignes crée une multitudes de peignes de fréquence. b. Chacune des fréquences optiques est ainsi représentée de manière inambigüe dans le domaine des fréquences radios. En violet: battements entre dents de même ordre des deux peignes. En orange: battements entre les dents d'ordre n du peigne 1 et celles d'ordre $n + 1$ du peigne 2. En gris: battements entre les dents d'ordre n du peigne 1 et celles d'ordre $n - 1$ du peigne 2	50
3.4	Illustration de principe du phénomène de repliement spectral. Les battements entre dents de même ordre des deux peignes sont représentés en violet les battements entre dents d'ordre n du peigne 1 et de d'ordre $n+1$ du peigne 2 sont représentés en orange. En haut, l'échantillonnage temporel est correct, le domaine spectral analysé couvre l'intervalle spectral libre sans le dépasser et on ne constate pas de repliement. Sur le second la différence de taux de répétition choisie est inappropriée et on constate un recouvrement entre les différents ordres de battements, la densité spectrale de puissance détectée diffère alors de la densité spectrale de puissance réelle du spectre, il y a alors repliement	53
3.5	Illustration de principe des conséquences sur le spectre d'un choix inapproprié de différence de décalage fréquentiel porteuse-enveloppe. Le spectre en haut est acquis dans de bonnes conditions sa largeur et sa position conviennent à l'intervalle spectral libre RF. Le spectre du bas possède une différence de décalage fréquentiel porteuse-enveloppe inapproprié provoquant un repliement des ordres interférentiels supérieurs sur le domaine d'analyse	55
3.6	Figure reproduite d'après [9]. a. Configuration expérimentale. b. Signal interférométrique enregistré en fonction du temps. c. Spectres résultant de la transformation de Fourier de l'interférogramme sans absorbant. d. Spectres résultant de la transformation de Fourier de l'interférogramme acquis avec du trichloroéthylène placé sur le trajet des faisceaux juste avant le détecteur. On remarque une modification du spectre liée à la présence de l'absorbant	57

3.7	Figure reproduite d'après [10]. A. Expérience de base de spectroscopie à deux peignes: la différence de taux de répétition Δ demeure constante au cours de l'expérience. Les maxima de de l'interférogramme apparaissent lorsque les impulsions arrivent simultanément sur le détecteur c'est à dire avec un délai temporel de $1/\Delta$. B. La différence de taux de répétition est modulée autour d'une valeur positive. La coincidence temporelle entre les pulses des deux lasers est hâtée entre les instants ou l'on détecte un signal interférométrique par une différence de fréquence de répétition plus élevé. C. La différence de taux de répétition est modulée autour d'une valeur nulle permettant d'accélérer encore plus la cadence à laquelle on enregistre les interférogramme	58
3.8	Figure reproduite d'après [11]. Les deux peignes "LO comb" et "Signal comb" sont stabilisés au moyen de lasers continus émettant à 1535 et 1550 nm eux même stabilisés au moyen respectivement d'un troisième peigne de fréquence auto-référencé sur un MASER à hydrogène et d'une cavité optique de très haute finesse. Après filtrage fréquentiel réalisé grâce à un filtre à réseau les peignes sont envoyés dans deux interféromètres, l'un contenant un échantillon gazeux (cuve en verre de 15 cm remplie de 25 torr de $H^{13}C^{14}N$) l'autre procurant un signal de référence	59
4.1	Schéma de principe de l'expérience représentant les différents éléments et les différentes étapes conduisant à l'obtention d'un spectre	62
4.2	Schéma de principe des lasers femtosecondes à fibres dopées à l'erbium, les tracés en rouge représentent la propagation en espace libre	63
4.3	a. Diagramme d'énergie de l'ion erbium III. b. Spectre d'absorption de l'ion erbium III d'après [12]	64
4.4	Spectres à basse résolutions et traces d'autocorrélations du second ordre des deux oscillateurs C-Fiber-Sync reproduit d'après [13]	66
4.5	En haut: séquence de 86 ms de signal interférométrique comportant 20 pics correspondant à la superposition périodique dans le temps des impulsions des deux lasers. Le temps entre deux pics successifs est de l'ordre de 4.55 ms correspondant à l'inverse de la différence des taux de répétition des deux lasers. En bas: agrandissement autour du pied d'un pic, la modulation correspond à la signature moléculaire de l'acétylène	71
4.6	Spectre de l'acétylène autour de 1550 nm. La figure du haut représente la totalité du domaine spectral sondé soit un peu plus de 100 nm. Celle du bas est un agrandissement de la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ du C_2H_2 . La limite de résolution spectrale apodisée atteint 6 GHz.	72
4.7	Illustration de l'effet de moyennage sur des spectres bruités. Le spectre rouge est la moyenne des cinq spectres bleu individuellement acquis en 48 μs . Le temps total mis pour l'acquérir est donc de 240 μs . On note un effet notable d'amélioration du rapport signal à bruit sur la ligne de base. L'amélioration du rapport signal à bruit est de 2.1, passant de 59 en moyenne sur un spectre individuel à 121 sur le spectre moyenné	74
4.8	Schéma de principe de l'interféromètre utilisé pour la mesure en dispersion. Deux interférogrammes $I_1(t)$ mesurant l'échantillon et $I_2(t)$ sont enregistrés simultanément. Les lames d'onde associées aux cubes polariseurs sur les parcours des deux lasers permettent d'équilibrer les puissances sur les deux interféromètres. Par traitement informatique, on accède à l'absorption et à la dispersion de l'échantillon	75
4.9	Spectres de dispersion (a) et de transmission (b) par 70 cm C_2H_2 à une pression 5900 Pa	77
4.10	Schéma de principe de l'expérience. Le peigne 1 est envoyé dans une cuve de type White ayant une longueur de base de 1m. En sortie de cuve la combinaison d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur permettent de d'imposer une polarisation et de contrôler la puissance de façon identique à ce qui est fait pour le peigne 2. Une lentille de plan-convexe de 75 mm de focale permet de focaliser les faisceaux sur un détecteur InGaAs de Thorlabs modèle D400FC auquel est associée une résistance de terminaison de 50 Ω . Un filtre passe bas à 50 MHz permet de ne conserver que la partie intéressante du signal interférométrique. Le signal est ensuite amplifié de 10 dB puis numérisé à une cadence de 100 millions d'échantillons par seconde (carte d'acquisition national instrument 5122)	78

4.11	a: Schéma de principe d'une cuve de multi-passages de type White. C_C , C_1 et C_2 désignent les centres de courbures du miroir de champ et des miroirs M_1 et M_2 . Les traits en pointillés noirs représentent l'étendu du faisceau en entrée et en sortie de cuve, elle est conservée par le dispositif confocal. b: Apparence du miroir de champ pour un trajet dans la cuve équivalent à 8 fois la longueur de base, les tâches rouges représentent les images du diaphragme d'entrée de la cuve, les chiffres correspondent au nombre de fois la longueur de base que le faisceau a parcouru dans la cuve. c: Apparence du miroir de champ pour un trajet dans la cuve équivalent à 16 fois la longueur de base. L'augmentation du trajet dans la cavité est obtenue par un rapprochement des centres de courbure des deux miroirs opposés au miroir de champ	79
4.12	La partie en haut à droite représente la totalité du spectre acquis. On distingue des raies d'absorption dues à la présence de C_2H_2 et de CO_2 . Le zoom montre la bande 30011-00001 du CO_2	81
4.13	Boîtiers du dispositif laser (en haut) et de l'amplificateur à erbium (en bas) les deux sont reliés par une fibre optique. L'amplificateur à erbium est capable d'atteindre près de 300 mW en sortie pour une puissance incidente du laser d'une vingtaine de mW. Néanmoins avec une telle puissance de fonctionnement le spectre en sortie de l'amplificateur fibré est perturbé par l'apparition d'une forte modulation de l'enveloppe spectral. On préfère donc diminuer sa puissance de sortie de manière à obtenir un spectre doté d'une enveloppe continue.	82
4.14	Spectre obtenu en $63 \mu s$. Le zoom est un agrandissement de la bande 300013-00001 du CO_2	83
4.15	Signal interférométrique enregistré en 280 secondes avec un spectromètre par transformation de Fourier Bruker modèle 66. La source de lumière utilisée est une lampe à filament et le détecteur une photodiode au InGaAs. La modulation observée correspond à des signatures moléculaires de transitions de l'eau en phase gazeuse atmosphérique sur le parcours du faisceau dans l'interféromètre. Le signal de modulation observé pour une différence de marche de 7.1 cm est près de 20000 fois moins ample que celui de la différence de marche zéro.	84
4.16	Schéma de principe de l'expérience de détection différentielle. Les deux interféromètres sont identiques. L'un contient l'échantillon gazeux l'autre non. On utilise un détecteur différentiel afin de soustraire directement le signal issu de l'interféromètre ne contenant pas l'échantillon au signal issu de l'interféromètre contenant l'échantillon gazeux. Le principe de la soustraction est représenté dans le domaine fréquentiel. La transformation de Fourier étant une opération linéaire d'un point de vue mathématique, cette représentation est totalement équivalente à une représentation temporelle.	87
4.17	Deux interférogrammes: celui du bas est acquis en mode de détection simple, celui du haut en détection différentiel. Le taux de suppression du pic de signal interférométrique autour de $0 \mu s$ est de 90 % dans le cas de la détection différentiel. L'amplitude de modulation du signal caractéristique du gaz est ainsi bien plus importante relativement au maximum de signal dans le cas de la détection différentielle. Il en résulte une amélioration du rapport signal à bruit d'un facteur 6.8 clairement visible sur le signal de modulation	88
4.18	les deux spectres sont acquis en $55 \mu s$ et présentent une résolution de 6 GHz, celui d'en bas est obtenue par la méthode de détection différentiel, celui d'en haut par la méthode de détection simple. Le rapport signal à bruit est de 180 dans le cas de la détection simple et de 1230 pour la détection différentielle	88
5.1	Spectre de transmission atmosphérique à basse résolution pour un parcours horizontal de 1830 m au niveau de la mer d'après [14]	94
5.2	Schéma de principe du dispositif expérimental	96
5.3	Sections efficaces d'absorption et d'émission du cristal de sélénure de Zinc dopé aux ions chrome (II), d'après [15]	97
5.4	Photo de la cavité d'un des deux oscillateurs $Cr^{2+} : ZnSe$. En haut à droite: Schéma simplifié de la cavité des oscillateurs au $Cr^{2+} : ZnSe$. L: Lentille non traitée de focale 30 mm. M_1 et M_3 miroirs sphériques dichroïques de rayon de courbure respectifs: 50 mm et 75 mm. M_2 : Miroir sphérique de 45 mm de rayon de courbure. CS: coupleur de sortie possédant un coefficient de transmission en intensité de 2%	98
5.5	Diagramme d'énergie simplifié de l'ion Cr^{2+} dans du ZnSe d'après [16]. Le niveau d'énergie 5D de l'ion libre est séparé en deux niveaux 5E et 5T_2 sous l'influence du champ cristallin. Ces niveaux sont à nouveau séparés en sous-niveaux sous l'effet d'un couplage entre les niveaux électroniques et les modes de vibration du réseau cristallin	99

5.6	A gauche: figures d'autocorrélation interférométrique obtenues par absorption à deux photons sur une photodiode InGaAs. La trace bleu (laser 1) mesure 250 fs ce qui correspond à des impulsions d'environ 160 fs s'il on considère une forme d'impulsion en sécante hyperbolique au carré, la trace rouge mesure 180 fs correspondant à des impulsions de 115 fs. A droite: spectres à résolution 300 GHz, réalisés grâce à un interféromètre Bruker IFS66. Les raies sur les enveloppes des deux lasers sont dues à l'absorption de l'eau atmosphérique contenue dans la cavité laser. Les deux lasers présentent une composante d'émission continue qui disparaît lorsque l'on diminue la puissance de pompage optique. Leurs spectres mesurent à mi-hauteur 70 nm (laser 1) et 85 nm (laser 2)	101
5.7	À gauche: figure d'autocorrélation d'un oscillateur. La première trace autour de 0 fs de délai correspond à la trace d'autocorrélation de l'émission à 2.4 μm obtenues par absorption à deux photons sur la photodiode InGaAs. La seconde trace autour de 1200 fs correspond à l'autocorrélation du premier ordre de l'émission à 1.2 μm obtenue par absorption directe. Le retard entre les deux impulsions correspond au délai de groupe entre les deux longueurs d'ondes 2.4 μm et 1.2 μm accumulé lors du passage par le coupleur de sortie de l'oscillateur, la séparatrice optique et la lentille de focalisation de l'autocorrélateur. Bien que l'essentiel de l'énergie du laser soit émise à 2.4 μm la figure d'autocorrélation à 1.2 μm apparaît plus intense car l'absorption à deux photons est moins efficace que l'absorption directe. À droite: Spectres des émissions secondaires obtenues par génération de seconde harmonique grâce au quasi accord de phase dans les cristaux de ZnSe. En bleu, laser 1 et en rouge: laser 2	102
5.8	Séquence d'un interférogramme de 12 ms résultat d'interférences entre les trains d'impulsions des deux oscillateurs au $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$	104
5.9	Spectre réalisé en 10 μs et présentant une résolution non apodisée de 12 GHz. La partie encadrée est un gros plan des raies R(5e) à R(17e) pour lesquels la ligne de base a été redressée de manière à faciliter l'observation de l'alternance d'intensité	105
6.1	Représentation schématique d'une cavité de haute finesse à deux miroirs.	111
6.2	Transmission d'une cavité optique de haute finesse pour différente valeur de finesse.	114
6.3	Illustration dans le domaine des fréquences du problème d'adaptation de modes longitudinaux posé par la dépendance en fréquence de l'intervalle spectrale libre d'une cavité. En haut: en noir fonction de transmission de la cavité, en rouge peigne de fréquences optiques. En bas: Intensité effectivement transmise à travers la cavité, on remarque que la désadaptation entre les modes du peigne et ceux de la cavité résulte en transmission extrêmement atténuée de certains modes.	117
6.4	Schéma de principe, hautement simplifié, de l'expérience à deux peignes autour de 1 μm avec des sources fibrées dopées à l'Ytterbium et une cavité de Haute finesse	118
6.5	Sections efficaces d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) de l'ion Ytterbium (III). L'encadré en haut à droite représente le diagramme d'énergie des transitions mises en jeu. Reproduit d'après [17]	119
6.6	Schéma de la cavité laser. Le milieu amplificateur est une fibre dopée aux ions Ytterbium (III). Différents régimes de dispersion sont accessibles par modification de la distance entre les deux réseaux à l'intérieur de la cavité.	120
6.7	Photographie de l'intérieur de la cavité (Le faisceau vert représente le trajet emprunté par le laser amplifié, il est obtenu par doublage de fréquence du laser à ytterbium. Le faisceau laser utilisé à 1 μm est invisible à l'œil nu).	121
6.8	Schéma du peigne de fréquence et de son asservissement sur la cavité de haute finesse. La sortie du peigne est modulée en phase par réflexion sur un miroir monté sur une céramique piézo-électrique dont la position est modulée par application d'une tension périodique provenant d'un générateur de fonction. Après amplification, le peigne de fréquence est envoyé dans la cavité de haute finesse. Le signal réfléchi est filtré à l'aide d'un réseau et d'une fente de manière à sélectionner la longueur d'onde centrale sur laquelle se fait l'asservissement. Ce signal est ensuite envoyé sur une photodiode qui produit une tension proportionnelle à l'intensité optique. Un mixeur permet de comparer ce signal à celui délivré par le générateur de fonction de manière à en extraire les termes modulés. Le signal d'erreur ainsi produit est envoyé à un correcteur proportionnel intégrateur qui agit ensuite sur une céramique piezo-électrique à l'intérieur de la cavité laser de manière à maintenir le système en résonance . . .	123

6.9	Signal caractéristique d'un schéma d'asservissement Pound-Drever-Hall. L'annulation de signal marquée d'un point correspond à la résonance de la fréquence laser considérée avec la cavité, les deux autres annulations correspondent aux résonances des bandes latérales (produites lors de la modulation de la phase du champ) avec la cavité	124
6.10	Spectres en entrée (noir) et en sortie de la cavité (vert)	125
6.11	Spectre de la bande harmonique $3\nu_3$ d'acétylène réalisé en moins de $23 \mu s$ et présentant une résolution non-apodisée de 4.5 GHz. La pression de C_2H_2 dans la cavité est de 300 Pa	125
6.12	Spectre d'ammoniac dans la région de la bande harmonique $3\nu_1$. Le temps d'enregistrement est de $18 \mu s$ et le spectre présente une résolution non-apodisée de 4.5 GHz. La pression de C_2H_2 dans la cavité est de 5000 Pa	126
7.1	De haut en bas: simulation de l'évolution de l'allure d'un profil spectral en fonction de la résolution en spectroscopie de Fourier à deux peignes. a: La limite de résolution est supérieur à la largeur de la transition observée. b: La limite de résolution est de l'ordre de la largeur de la transition observée, néanmoins la fonction d'appareil déforme le profil enregistré par rapport au profil réel. c: La résolution devient suffisante pour deviner la structure en peigne d: Les dents de peigne sont résolus et apparaissent clairement e: Le sommet des dents du peigne décrit parfaitement la profil réel: l'effet de la fonction d'appareil est désormais très faible	133
7.2	Schémas de principe simplifiés des circuits d'asservissement des taux de répétition des deux lasers. La figure du haut montre le schéma pour l'asservissement du laser à la fréquence de répétition fixée de 100 MHz. La figure du bas permet un asservissement du taux de répétition du laser à une fréquence variable	136
7.3	Schéma de principe simplifié du dispositif d'asservissement du décalage porteuse enveloppe. Ce dispositif est identique pour chaque laser	138
7.4	En haut: L'interférogramme long de 3.36 secondes; En dessous vue sur la totalité du spectre, le spectre apparaît noir car il est constitué de dizaines de milliers de dents individuelles. La partie en rouge dans le spectre est agrandie afin de pouvoir discerner la structure ne peigne. En bas: gros plan sur une dent du peigne la largeur de la dent de 420 kHz correspond à la limite de résolution instrumentale non apodisée.	141
7.5	En haut: Vue globale du spectre. Comme précédemment le spectre apparaît noir en raison de la densité des dents du peigne qui le composent (plus de 1200 dents). On distingue 5 profils d'absorption sur le fond noir correspondant à des transitions ro-vibrationnelles de la molécule de C_2H_2 . Au milieu: Gros plan (correspondant à l'encadré bleu sur le spectre du haut) sur la raie $P(27)$ de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de C_2H_2 . En bas: Zoom sur une raie.	142
7.6	À gauche: Mesure de l'écart en fréquence entre deux dents successives d'un spectre à limite de résolution instrumentale de 2.3 kHz en fonction de la position dans le spectre. À droite: distribution de l'écart en fréquence. La distribution suit une loi normale de moyenne 10000000.0025 Hz et d'écart type $\sigma = 1.5$ Hz.	144
7.7	À gauche: Profils expérimentaux (points) et profils de Voigt ajustés sur les points expérimentaux (traits pleins) pour différentes pressions de la raie $P(27)$ de la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ de C_2H_2 . À droite: déplacement de la position de la raie en fonction de la pression de gaz, par rapport à la position extrapolée à pression nulle.	145
7.8	Simulation illustrant de l'effet d'une détection non linéaire sur l'interférogramme et le spectre. On constate par rapport au cas linéaire: une dissymétrisation de l'interférogramme par rapport au niveau moyen et dans le spectre l'apparition de dents (en rouge) autour de la fréquence nulle et au double de la fréquence du spectre (ici ces fréquences sont repliées en raison de l'échantillonnage). En fonction des paramètres d'enregistrement, ces nouvelles fréquences peuvent se mêler à celles du spectre. Cet effet n'est la plupart du temps pas gênant en spectroscopie de Fourier à deux peignes, sauf si ces nouvelles dents se superposent exactement à celles du spectres.	148
7.9	En haut: spectre expérimental enregistré à très haute résolution dans des conditions d'échantillonnage introduisant un repliement. Le spectre contient entrelacées, des informations spectrales se rapportant à deux échelles de fréquences différentes (en rouge et en bleu). La structure discrète du spectre permet de démêler les informations liées à l'une et à l'autre des deux échelles pour reconstituer le spectre dans sa globalité (en bas).	150

7.10 Illustration de la méthode d'entrelacement. **a**: portion de 7 GHz d'un spectre autour de la raie $P_e(27)$ de C_2H_2 la résolution effective sur le profil de raie est de 100 MHz soit la fréquence de répétition du peigne qui interroge l'échantillon. **b**: Gros plan sur la zone entourée en rouge. **c**: Amélioration de la limite de résolution à 14 MHz par superposition de spectres possédant des dents aux endroits repérés par des points de couleur. **d**: La résolution est désormais de 1 Mhz soit une augmentation d'un facteur 100 par rapport à la résolution d'origine. **e**: Spectre final résultant de l'entrelacement, on voit nettement que la limite de résolution sur le profil a été améliorée par rapport au spectre a. 153

Chapitre 1

INTRODUCTION

La spectroscopie par transformation de Fourier a commencé à être développée à la fin des années 1950 [18; 19; 20]. Initialement motivée par le besoin d'explorer l'infrarouge [21], domaine de fréquences dans lequel la plupart des molécules possèdent des résonances d'absorption, elle constitue, à l'époque, une véritable révolution instrumentale permettant pour la première fois un accès aisé à ce domaine de fréquences en diminuant de près de 6 ordres de grandeurs le temps nécessaire pour l'obtention de spectres par rapport aux dispositifs antérieurs basés sur l'emploi de réseaux de diffraction pour une sensibilité et un rapport signal à bruit identique. Ses caractéristiques en terme de couverture spectrale, d'exactitude, de résolution et de temps de mesure combinées de façon unique, en font, encore aujourd'hui, un moyen d'analyse très largement répandu. Ses domaines d'application sont en effet très divers: spectroscopie fondamentale, étude de la composition du milieu interstellaire [22; 23], diagnostic médical [24; 25; 26], contrôle de procédés industriels [27; 28; 29], détection de polluants [30; 31; 32] etc. Au cours des dernières décennies, sa mise en oeuvre a notamment permis des progrès considérables dans la compréhension du comportement et de la structure de la matière à l'échelle microscopique.

Toutefois, son principe, basé, en général, sur l'utilisation de l'interféromètre de Michelson [33] à différence de marche variable associé au rayonnement incohérent d'une lampe blanche, n'a connu que peu d'évolution depuis 50 ans. Ainsi même s'il se révèle encore un outil très performant, l'évolution des enjeux fondamentaux, comme appliqués, conduit aujourd'hui la recherche en instrumentation pour la spectroscopie à développer de nouvelles techniques plus performantes tirant partie des avancées scientifiques les plus récentes.

Développé à la toute fin du siècle dernier, le peigne de fréquences optiques a instantanément révolutionné le domaine de la métrologie des fréquences, au point que leurs inventeurs, John L. Hall et Theodor W. Hänsch, se sont vus décerner en 2005 le prix Nobel de physique: *"for their contributions to the development of laser-based precision spectroscopy, including the optical frequency*

comb technique". Un peigne de fréquences peut être vu comme la superposition cohérente de milliers, voire millions, de lasers monochromatiques de longueurs d'onde parfaitement déterminées et régulièrement espacées sur un domaine de fréquences optiques qui peut dépasser l'octave (une octave est un intervalle de fréquence dont la fréquence la plus élevée est le double de la fréquence la plus basse). Il permet la mesure, avec une grande exactitude de n'importe quelle fréquence optique située dans son domaine d'émission.

Comprenant rapidement l'intérêt de telles sources lasers, d'autres domaines de la physique connaissent aujourd'hui, à leur tour, une évolution majeure grâce au peigne de fréquences. Ainsi dès 2002, Stephan Schiller propose une utilisation originale du peigne de fréquences optiques permettant de concevoir un instrument de spectroscopie de Fourier dont les performances dépassent de plusieurs ordres de grandeur celles des instruments traditionnels basés sur l'interféromètre de Michelson [34]. Cet instrument est basé sur l'utilisation de deux peignes de fréquences de taux de répétition légèrement différents. La figure d'interférence temporelle produite par la superposition de ces deux peignes est un signal situé dans le domaine des radiofréquences, sa transformation de Fourier donne une image démultipliée du spectre optique.

Les travaux relatés dans ce manuscrit concernent l'étude et le développement de cette méthode. Ils s'inscrivent donc dans le domaine de l'instrumentation pour la spectroscopie optique ainsi que dans la continuité directe des travaux réalisés par Julien Mandon doctorant dans l'équipe "Instrumentation Innovante et Spectroscopies à leurs Limites" de 2006 à 2009 [35]. Ce projet a été réalisé en étroite collaboration avec la division "Laser Spectroscopy" du Professeur Theodor W. Hänsch au Max Planck Institut für Quantenoptik de Garching (Allemagne).

Ce manuscrit présente le principe de la technique ainsi que des expérimentations illustrant les avantages considérables que celle-ci procure en terme de limite de résolution, exactitude, sensibilité et domaine spectral d'analyse, par rapport aux instruments basés sur des lasers accordables et à la spectroscopie de Fourier basée sur l'interféromètre de Michelson.

Le présent manuscrit est organisé comme suit:

Chapitre 2 : État de l'art : la spectroscopie optique d'absorption

Le chapitre 2 présente une introduction générale à la spectroscopie d'absorption optique. Quelques enjeux fondamentaux et appliqués sont présentés. Les définitions de quelques grandeurs fondamentales en spectroscopie optique sont rappelées. Puis quelques-unes des techniques

de spectroscopies les plus populaires comme la spectroscopie par transformation de Fourier utilisant l'interféromètre de Michelson et des techniques de spectroscopie par laser accordable sont succinctement décrites. Leurs caractéristiques, avantages et inconvénients respectifs sont mis en avant afin de souligner en quoi ces techniques ne permettent plus de répondre de façon satisfaisantes aux nouveaux enjeux, illustrant les motivations du développement de la spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences. Une seconde partie de ce chapitre décrit le peigne de fréquences femtosecondes dans les domaines temporel et fréquentiel. Son apparition ainsi que son importance pour le domaine de la métrologie des fréquences est expliqué. Enfin la troisième partie constitue une revue rapide des expériences de spectroscopie d'absorption exploitant un peigne de fréquences.

Chapitre 3 : La spectroscopie à deux peignes de fréquences

Le chapitre 3 est consacré à la description de la méthode de spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences. Après une description du principe, temporel et fréquentiel de la mesure, dans laquelle sont discutés le rôle des principaux paramètres expérimentaux (fréquence de répétition des lasers, décalage porteuse- enveloppe, temps d'acquisition et fréquence d'acquisition), les principaux avantages par rapport à la spectroscopie de Fourier traditionnelle sont passés en revue. Enfin quelques-unes des principales contributions au sujet depuis la première évocation de la méthode en 2002 sont présentées.

Chapitre 4 : Spectroscopie de Fourier en temps réel avec deux peignes à fibres dopées à l'erbium

Le chapitre 4 présente un dispositif dédié à l'analyse ultra-rapide de molécules en phase gazeuse par spectroscopie de Fourier à deux peignes. Le dispositif, réalisé en 2008 lors du séjour de notre équipe au Max Planck Institut für Quantenoptik (MPQ), fait usage de deux peignes de fréquences basés sur des oscillateurs commerciaux à fibres dopées à l'erbium. Après une description des éléments le constituant, sont présentés des résultats expérimentaux permettant d'illustrer les performances de l'instrument et de les comparer à celles des spectromètres par transformation de Fourier traditionnels. Différents moyens d'amélioration de la sensibilité de la technique (détection différentielle et utilisation de cuves à multi-passages optiques) sont en outre mis en oeuvre procurant une amélioration substantielle des performances du spectromètre.

Chapitre 5 : Expériences de spectroscopie à deux peignes autour de $2.4 \mu m$ grâce à des lasers solides $Cr^{2+} : ZnSe$

Le chapitre 5 présente un autre instrument de spectroscopie de Fourier à deux peignes, basé sur l'utilisation d'oscillateurs femtosecondes au $Cr^{2+} : ZnSe$ émettant dans l'infrarouge moyen autour de $2.4 \mu m$. Ces expériences ont été réalisées au MPQ, les sources lasers mises en oeuvre nous ont été fournies et mises en oeuvre par les Professeurs Evgeni Sorokin (Institut für Photonik, Vienne, Autriche) et Irina Sorokina (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norvège). Après avoir expliqué les enjeux et les particularités de la spectroscopie dans l'infrarouge moyen, quelques dispositifs existants basés sur des techniques de conversion non-linéaire de fréquences et émettant dans ce domaine de fréquences sont présentés. Leurs avantages et inconvénients respectifs sont évoqués. Une présentation détaillée du dispositif expérimental et des oscillateurs est effectuée. Puis des spectres de l'acétylène sont présentés afin d'illustrer les performances de l'instrument. Enfin quelques pistes pour l'amélioration du fonctionnement du dispositif et en particulier des sources lasers sont discutées.

Chapitre 6 : Expériences de spectroscopie à deux peignes autour de $1 \mu m$ avec des sources à fibres dopées à l'Ytterbium et une cavité de haute finesse

Le chapitre 6 décrit un instrument associant spectroscopie de Fourier à deux peignes et cavité de haute finesse. La structure en peigne ainsi que la nature cohérente de l'émission des sources lasers peignes de fréquences rend, en effet, possible leur utilisation avec des cavités de haute finesse permettant d'améliorer de façon substantielle la sensibilité de la méthode par augmentation de la longueur effective d'interaction avec l'échantillon. Ce type de développement est particulièrement intéressant dans le domaine de la détection de gaz à l'état de traces ou la mise en évidence de transitions très peu intenses. La première partie du chapitre est un rappel des propriétés particulières des cavités de haute finesse et des difficultés liées à leur injection. La seconde partie décrit le dispositif expérimental utilisé pour ces expériences. Des spectres obtenus sont ensuite commentés et les limitations actuelles de l'expérience discutées.

Chapitre 7 : Spectroscopie de Fourier à très haute résolution

Le chapitre 7 est consacré à la description de spectres à très haute résolution obtenus par spectroscopie à deux peignes. En spectroscopie de Fourier à deux peignes, lorsque la largeur de raie instrumentale devient plus étroite que la distance entre deux dents de peigne successives, il est possible d'observer la structure en peigne du spectre. Il est alors possible de faire usage de cette

structure afin d'améliorer l'exactitude de la technique jusqu'au niveau d'instabilité des peignes. Tout d'abord nous expliquons ce que représente la largeur de raie instrumentale et en quoi cette notion se distingue de celle de limite de résolution spectrale atteinte sur les raies d'intérêt spectroscopique. Puis le dispositif expérimental, basé sur deux peignes à fibres dopées à l'erbium, est présenté, la technique de stabilisation des peignes, clé de voûte du dispositif, est décrite en détail. Dans une troisième partie sont présentés des spectres à très haute limite de résolution instrumentale qui illustrent les performances typiquement atteintes avec cette technique. Enfin les intérêts de ces spectres à très haute limite de résolution instrumentale sont passés en revue et expliqués. Dans la conclusion sont effectués des comparaisons avec les techniques concurrentes permettant de résoudre les peignes.

Chapitre 8 : Conclusion - Perspectives

Le chapitre 8 constitue un résumé des résultats obtenus. Des perspectives de développement de la méthode à court terme, comme l'extension du domaine spectral des peignes par la mise en oeuvre de méthodes d'élargissement basées sur l'utilisation de matériaux non linéaires, ou encore la correction des instabilités liées aux dérives des peignes par la génération d'un signal d'horloge approprié sont abordées. L'évolution de la technique à plus long terme est aussi discutée.

Chapitre 2

ÉTAT DE L'ART : LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION

2.1 Introduction

Ce chapitre présente un rapide état de l'art de la spectroscopie optique d'absorption. Une première partie présente quelques exemples d'enjeux nouveaux auxquels se trouve confrontée la recherche en instrumentation pour la spectroscopie optique d'absorption, ainsi que les caractéristiques instrumentales permettant d'y répondre. Dans une deuxième partie, après un bref rappel de quelques principes de la spectroscopie d'absorption optique, nous présentons quelques-unes des techniques de spectroscopie d'absorption en phase gazeuse les plus populaires que sont la spectroscopie de Fourier traditionnelle et la spectroscopie par lasers accordables associés à des cavités de haute finesse afin de considérer leurs avantages et défauts respectifs. Puis dans une deuxième partie, nous présentons ce qu'est un peigne de fréquences optiques, quels sont les paramètres qui le caractérisent et quels sont les dispositifs qui permettent de l'obtenir. Enfin dans une troisième partie nous faisons un état de l'art de la spectroscopie faisant usage d'un peigne de fréquences. La spectroscopie à deux peignes n'est pas abordée dans ce chapitre puisqu'elle est l'objet du chapitre 3.

2.2 Enjeux actuels de la spectroscopie optique d'absorption

La spectroscopie d'absorption optique fait actuellement face à de nouveaux enjeux fondamentaux comme appliqués auxquels les techniques actuelles peinent à fournir une réponse appropriée, cette partie présente quelques-uns de ces nouveaux enjeux.

2.2.1 Enjeux en physique fondamentale

2.2.1.1 Détermination de constantes fondamentales

L'un de ces enjeux concerne la détermination de constantes fondamentales par des techniques de spectroscopie optique. Un exemple de constante qui pourrait tirer bénéfice d'une telle mesure est celui de la constante de Boltzmann, k . Actuellement, le Committee on Data for Science and Technology (CODATA) recommande la valeur de $1.3806504(24) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ avec une incertitude relative de 1.7×10^{-6} . Cette valeur et l'incertitude qui lui est associée ont été déterminées indirectement par les mesures séparées de R , la constante universelle des gaz parfaits, et de N_A le nombre d'Avogadro. Les trois grandeurs étant liées par la relation $k = R/N_A$. L'incertitude relative atteinte est principalement limitée par l'incertitude sur la mesure de R réalisée en 1988 par thermométrie acoustique dans l'argon [36] qui s'élève à 1.7×10^{-6} . Une détermination optique de la constante permettrait de gagner près d'un ordre de grandeur sur cette incertitude, la mesure n'étant plus limitée que par l'incertitude sur N_A [37; 38; 39]. Cette détermination passe par la mesure de la largeur à mi-hauteur, $\Delta\nu_{Doppler}$, d'une raie d'absorption moléculaire dont la largeur est principalement due à l'effet Doppler. Cet effet, est la principale cause d'élargissement des raies à basse pression. À cause de l'agitation thermique, chaque molécule est animée d'une vitesse relative, v_r projetée sur l'axe de propagation de l'onde lumineuse, déplaçant légèrement la fréquence à laquelle la molécule va absorber le rayonnement par rapport à une molécule possédant une vitesse relative nulle $\nu = \nu_0(1 \pm v_r/c)$. La distribution de vitesse des molécules étant régit par la loi de Maxwell-Boltzmann il en résulte un profil d'absorption de type gaussien dont la largeur à mi hauteur s'exprime:

$$\Delta\nu_{Doppler} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kTN_A \ln 2}{M}}$$

où M est la masse molaire de la molécule, T la température du milieu en Kelvin et ν_0 la fréquence de la transition considérée. Ainsi, en théorie, par cette méthode, la mesure de la largeur d'une raie à une température connue avec exactitude permet une lecture directe de la constante de Boltzmann. Néanmoins, l'effet Doppler n'est pas le seul à influencer sur le profil d'absorption observé et d'autres effets existent : élargissement naturel de la transition dû à la durée de vie des niveaux radiatifs, élargissement collisionnel [40], rétrécissement collisionnel [41], etc. La prise en compte de tous ces phénomènes et leur modélisation exacte est sans doute l'une des principales difficultés d'une telle expérience. La mesure du profil nécessite, quant à elle, la mise en oeuvre de techniques spectroscopiques à la fois sensibles permettant une observation à très haute résolution. En outre elles doivent permettre une observation exacte de la forme de raie et à cette fin, les effets de nature

instrumentale sur les observations doivent être totalement maîtrisés et connus.

2.2.1.2 Test optique de la validité du postulat de symétrisation

Le postulat de symétrisation de la mécanique quantique permet de décrire les fonctions d'ondes de systèmes comportant plusieurs particules identiques:

"Lorsqu'un système comprend plusieurs particules identiques, seuls certains kets de son espace des états peuvent décrire ses états quantiques : les kets physiques sont, suivant la nature des particules identiques, soit complètement symétriques, soit complètement antisymétriques par rapport aux permutations de ces particules. On appelle bosons les particules pour lesquelles les kets physiques sont symétriques, fermions celles pour lesquelles ils sont antisymétrique" [42]

Bien qu'il n'ait jamais été mis en défaut, de nombreux physiciens ont proposé de le dépasser en l'incluant à des théories plus générales [43; 44; 45]. Ces théories prévoient, entre autres, la possibilité de violations du postulat de symétrisation et cela tout en restant compatibles avec les autres postulats de la mécanique quantique. Différents tests spectroscopiques ont été proposés et/ou réalisés afin de mettre en évidence ces déviations. Leur principe consiste à mesurer l'existence de transitions entre classes de symétrie interdites par le postulat de symétrisation dans des molécules comportant plus de deux atomes identiques comme SO_3 , BH_3 , NH_3 [46] ou encore OsO_4 , SF_6 [47]. Jusqu'à présent, toutes ces approches ont échoué à mettre en évidence des violations directes du postulat de symétrisation. Actuellement, la plupart de ces expériences privilégient la spectroscopie par laser accordable du fait de sa sensibilité et sont dès lors limitées à l'étude d'une seule transition. Le développement de techniques spectroscopiques combinant à la fois sensibilité et large domaine spectral d'analyse simultané permettrait, grâce à la mesure de nombreuses transitions, une amélioration de la limite supérieure du paramètre de violation.

2.2.1.3 Constitution de banques de données spectroscopiques

La constitution de banques de données spectroscopiques expérimentales est une nécessité indispensable dans les domaines de l'astrophysique et de la physique de l'atmosphère où elles permettent l'interprétation des observations réalisées. Ces bases de données afin d'être véritablement utiles se doivent d'être particulièrement exhaustives tant en terme d'espèces recensées que des conditions expérimentales testées. Elles doivent en outre s'étendre sur un domaine spectral

important et bien sûr présenter une exactitude au moins supérieure à celle requise pour les applications qui en font usage. Elles nécessitent donc la mise en oeuvre de techniques à la fois exactes et pouvant couvrir un large domaine spectral et ceci en un temps court, permettant l'acquisition de données dans différentes conditions expérimentales.

2.2.2 Enjeux appliqués dans les domaines environnementaux, industriels et médicaux

2.2.2.1 Contribution du continuum de l'eau au bilan radiatif global

Une autre motivation à l'étude des profils de raies concerne la compréhension des phénomènes d'interaction du rayonnement solaire avec l'atmosphère. Cette recherche est motivée par la volonté de modéliser avec précision ces phénomènes afin par exemple, de comprendre leur influence sur l'évolution du climat. Dans cette perspective, un problème particulier est lié la modélisation du comportement en absorption de la vapeur d'eau atmosphérique et notamment de celui du continuum de la vapeur d'eau. Ce terme désigne le continuum d'absorption résiduel observé après soustraction des raies locales d'absorption à l'absorption mesurée. En dépit de sa faible intensité, ce fond continu d'absorption revêt une importance considérable dans le cadre de la physique de l'atmosphère étant donnée que l'eau contribue pour plus de 57 % à l'absorption solaire atmosphérique [48]. Néanmoins, bien qu'elle soit discutée depuis plus de 50 ans sa nature demeure actuellement toujours sujette à controverses [49]. Dans la gamme de fréquences 8 à 12 μm , l'une des interprétations les plus couramment admises quant à son origine est la superposition des ailes lointaines des transitions du monomère de l'eau [50; 51; 52]. Dans l'infrarouge proche et le visible sa nature est bien moins comprise et l'incertitude quant à l'intensité de l'absorption due au continuum peut atteindre 100 % conduisant à une erreur dans le calcul du flux solaire absorbé pouvant aller jusqu'à 3 $W.m^{-2}$ [53; 54] (le total de l'absorption atmosphérique solaire s'élevant à $\approx 180 W.m^{-2}$ [55]). Dans ces régions une contribution non négligeable au continuum pourrait éventuellement provenir de l'absorption de l'eau sous forme dimérisée [56]. Toutefois, le peu de données expérimentales ne permet toujours pas une compréhension et une modélisation exhaustive du phénomène [57]. Il existe donc une nécessité très forte d'établir des mesures précises d'absorption du continuum de la vapeur d'eau dans ces régions afin de renforcer les modèles utilisés en physique atmosphérique. Or, compte tenu de la faible intensité du phénomène les techniques mises en oeuvre se doivent d'être particulièrement sensibles. Actuellement les approches spectroscopiques les plus sensibles, utilisant des lasers accordables peuvent difficilement permettre de réaliser une mesure du continuum sur l'intégralité du domaine spectral visible/proche infrarouge en raison de la faible accordabilité

des sources mises en oeuvre. La spectroscopie de Fourier basée sur l'interféromètre de Michelson permet quant à elle l'exploration d'un vaste domaine spectral mais au prix d'une sensibilité bien moindre (de 4 à 6 ordres de grandeur). Il est donc nécessaire de développer des approches spectroscopiques permettant la mesure de larges gammes de fréquences avec une très bonne sensibilité et en des temps de mesure raisonnable afin de pouvoir répondre de manière satisfaisante à la question de l'origine du continuum.

2.2.2.2 Diagnostic médical

La détection de bio-marqueurs pathologiques est un domaine du diagnostic médical potentiellement très prometteur. L'idée est que certaines maladies provoquent chez ceux qui en sont atteints, l'exhalaison de molécules, composés organiques volatils, dans le souffle expiré [58; 59]. Le développement de méthodes permettant la détection de ces composés ainsi que leur reconnaissance spécifique est donc un enjeu considérable pour l'aide au diagnostic et au traitement précoce des patients, aussi bien que pour le suivi de l'évolution de maladies déjà diagnostiquées. Ce type de test présente les avantages d'être rapides, non invasifs et sans risque pour le patient ainsi que pour le praticien. Le nombre important de composés organiques volatils expirés (plus de 3000 d'après [60]) ainsi que leur concentration à l'état de traces nécessite l'utilisation de techniques à la fois sensibles et permettant d'explorer un très large domaine spectral. Par rapport aux techniques de détection physique comme la chromatographie en phase gazeuse associée au spectromètre de masse nécessitant parfois plusieurs heures de mesure pour pouvoir distinguer les différents composés analysés, la spectroscopie optique présente l'avantage d'être rapide et relativement simple à mettre en oeuvre.

2.3 Généralités sur la spectroscopie optique d'absorption

Cette partie a pour but de rappeler au lecteur quelques notions fondamentales de la spectroscopie optique d'absorption. Nous nous attacherons ainsi à rappeler de façon succincte quelques grandeurs et unités spectroscopiques qui sont utilisées dans la suite du manuscrit.

2.3.1 Rappel sur la spectroscopie d'absorption optique et définitions de quelques grandeurs

La spectroscopie d'absorption optique désigne le domaine de l'analyse fréquentielle de la lumière transmise à travers un milieu. Macroscopiquement, la relation régissant le comportement

en transmission d'un milieu homogène est la loi de Beer-Lambert. Cette loi, fondamentale pour la spectroscopie d'absorption optique, énonce que l'intensité transmise par un milieu absorbant décroît de façon exponentielle avec l'épaisseur traversée:

$$I_{trans}(\nu) = I_{inc}(\nu)e^{(-\alpha(\nu)L)}$$

où $I_{trans}(\nu)$ est l'intensité transmise à la fréquence optique ν , I_{inc} , l'intensité incidente, L , l'épaisseur du milieu traversé et $\alpha(\nu)$ le coefficient d'atténuation du milieu à la fréquence ν . À partir de cette relation, il est possible de définir un certain nombre d'autres grandeurs physiques. Ces grandeurs et d'autres permettent de caractériser un instrument spectroscopique du point de vue de ses performances elles nous permettront donc de procéder à des comparaisons.

• **La sensibilité** d'une technique de spectroscopie optique d'absorption est le plus petit coefficient d'absorption α_{min} que l'on puisse distinguer du fond bruité d'un signal. On l'exprime généralement en cm^{-1} . Considérant que ce coefficient d'absorption minimum est très faible devant l'unité, on peut effectuer un développement limité au premier ordre de la loi de Beer-Lambert au voisinage de $\alpha(\nu) = 0$:

$$I_{trans}(\nu) \approx I_{inc}(\nu)(1 - \alpha_{min}(\nu)L)$$

$$\Rightarrow \alpha_{min}(\nu)L \approx 1 - \frac{I_{trans}(\nu)}{I_{inc}(\nu)}$$

$$\Rightarrow \alpha_{min}(\nu) \approx \frac{I_{inc}(\nu) - I_{trans}(\nu)}{I_{inc}(\nu)} \frac{1}{L}$$

Or dans le cas où l'on désire connaître le plus petit signal d'absorption détecté, cela signifie que l'intensité absorbée $I_{abs}(\nu) = I_{inc}(\nu) - I_{trans}(\nu)$ est d'une amplitude comparable au bruit, le signal quant à lui est d'une intensité comparable à $I_{inc}(\nu)$. On en déduit une expression approchée de la sensibilité :

$$\alpha_{min}(\nu) \approx \frac{1}{RSB \cdot L}$$

RSB désignant le rapport signal sur bruit mesuré sur le spectre. Dans la suite du manuscrit, le rapport signal sur bruit sera mesuré comme le rapport de l'amplitude maximale du spectre sur l'écart type du bruit. Cette grandeur ne donne, toutefois, qu'une idée partielle de la véritable sensibilité d'une technique car elle fait totalement abstraction des conditions de son obtention. Elle ne tient ainsi pas compte du temps de mesure, de la largeur spectrale du do-

maine analysé et de la limite de résolution spectrale. De fait, elle rend difficile une comparaison objective des performances de différentes techniques entre-elles. Une grandeur plus adaptée à cette comparaison est le "*noise equivalent absorption*"

- Le ***noise equivalent absorption (NEA)*** est défini comme le plus petit coefficient d'absorption qu'il est possible d'atteindre pour une seconde de temps de mesure et par élément spectral.

$$NEA = \alpha_{min} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

T représente la durée de l'expérience exprimée en secondes. M est le nombre d'éléments spectraux enregistrés, c'est à dire d'éléments individuels pour lesquels on mesure un coefficient d'absorption et une fréquence et qui, mis bout à bout composent le spectre. En général, le NEA s'exprime en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$. Contrairement à la sensibilité sa valeur est intrinsèquement liée au dispositif spectroscopique employé et ne varie pas avec les paramètres de mesure. L'expression du *NEA* résulte de deux considérations. La première est qu'en spectroscopie optique, lorsque le bruit est non corrélé au signal (ce qui est le cas la plupart du temps), alors le rapport signal à bruit, et donc la sensibilité, s'améliorent proportionnellement à la racine du temps de mesure. La seconde est qu'en spectroscopie par transformation de Fourier d'absorption l'amélioration de la résolution, c'est à dire l'augmentation du nombre d'éléments spectraux M , conduit à une dégradation du rapport signal à bruit sur la ligne de base en \sqrt{M} . Le rapport signal à bruit sur les raies d'absorption continue quant à lui de s'améliorer tant que la limite de résolution instrumentale reste supérieur à la largeur intrinsèque des raies d'absorption.

Cette grandeur rend ainsi compte quatres critères liés à la méthode: l'étendue spectrale sondée et la limite de résolution atteinte au travers du nombre d'éléments spectraux, le temps de mesure et la sensibilité obtenue sur la mesure.

Il serait toutefois peu judicieux de ne baser l'appréciation d'une technique spectroscopique que sur ce seul critère puisqu'il ne permet pas en pratique à lui seul de distinguer des techniques aux caractéristiques très différentes; comme par exemple de distinguer une technique peu sensible mais enregistrant un très grand nombre d'éléments spectraux, d'une technique plus sensible ne permettant de sonder qu'un nombre très limité d'éléments spectraux. Néanmoins, considérant une technique particulière il permet de rendre compte de la sensibilité atteinte pour un temps de mesure donné. Il parait ainsi évident, que l'appréciation d'une

technique doit se faire du seul point de vue de son adéquation aux critères imposés par l'expérience.

- **La limite de résolution instrumentale** $\delta\nu_{instrumentale}$, ou largeur de raie instrumentale, est une caractéristique intrinsèque de l'instrument spectroscopique. Il s'agit de la largeur en fréquence de la fonction d'appareil utilisée pour sonder les transitions. Elle s'exprime en Hz ou en cm^{-1} . Dans le cas où les éléments spectraux sont uniformément répartis sur l'axe des fréquences, comme en spectroscopie de Fourier, la limite de résolution instrumentale peut être reliée au domaine spectral d'analyse $\Delta\nu$ par la relation $\delta\nu_{instrumentale} = \Delta\nu / M$.
- **La limite de résolution spectrale** $\delta\nu$ est la distance minimale séparant deux éléments spectraux distincts d'un spectre. Elle résulte de la convolution de la fonction d'appareil de l'instrument avec les raies spectrales de l'échantillon observé. La limite de résolution spectrale est donc de façon ultime limitée par la largeur des transitions observées. Elle se distingue ainsi de la limite de résolution instrumentale.
- **L'intervalle spectral libre** ISL représente pour un spectromètre, l'intervalle de fréquence séparant deux ordres interférentiels consécutifs. Il s'agit donc du plus grand domaine spectral observable sans risque de voir ces ordres se superposer. Pour les spectromètres par transformation de Fourier basés sur l'interféromètre de Michelson, l'intervalle spectral libre est lié à l'application du théorème de Nyquist-Shannon à l'échantillonnage du signal interférométrique. Ce théorème implique que la plus grande plage de fréquence mesurable sans risque de repliement spectral est la moitié de la fréquence d'échantillonnage. Dès lors, si l'on considère que l'on enregistre un point de l'interférogramme à chaque pas élémentaire de différence de marche Δx , l'intervalle spectral libre s'exprime:

$$ISL = \frac{c}{2\Delta x}$$

- **Le domaine spectral** représente pour une technique de spectroscopie par interférométrie, l'étendue spectrale sur laquelle s'inscrit le signal interférométrique. Il n'est pas lié à la technique spectroscopique en tant que telle mais plutôt à l'étendue spectrale de la source de lumière utilisée ou à celle de la réponse du détecteur lorsque ce dernier est le facteur limitant. En général, l'intervalle spectral libre est choisi de manière à contenir la totalité du domaine spectral. Dans le cas contraire on peut voir apparaître un phénomène d'aliasing, résultant du repliement des fréquences mal échantillonnées du spectre. Pour les techniques

de spectroscopie utilisant des lasers accordable, le domaine spectral d'analyse est lié à l'accordabilité des sources mises en oeuvre.

- **L'inexactitude** de mesure est l'écart relatif entre la valeur mesurée de la position d'une transition et sa valeur exacte. Elle découle de la capacité d'un spectromètre à mesurer précisément les fréquences et est donc liée à la précision de son étalonnage.
- **La rapidité** d'une technique est le temps mis pour effectuer une mesure. Pour des raisons statistiques, ce temps influe fortement sur la qualité de la mesure. En général, dans le cas où le bruit n'est pas corrélé avec le signal, le rapport signal à bruit d'une mesure évolue en racine carrée du temps de mesure.

2.3.2 Description des instruments et des méthodes les plus répandus

Il existe un grand nombre de techniques spectroscopiques aux caractéristiques très différentes. Néanmoins, on peut distinguer deux grands types d'approches. La première, la spectroscopie de Fourier traditionnelle, est basée sur l'interféromètre de Michelson, elle permet une analyse sur de vastes domaines spectraux avec des temps de mesure allant de quelques secondes à plusieurs heures, une limite de résolution instrumentale pouvant varier de plusieurs dizaines de GHz à quelques dizaines de MHz, elle montre une sensibilité limitée. La seconde, fait usage de lasers accordables, permettant de très bonnes sensibilités de mesure en des temps d'analyse réduits et avec une très bonne limite de résolution. Cet aperçu des méthodes spectroscopiques n'est bien entendu pas exhaustif, nous nous contentons ici de décrire le principe, ainsi que les principaux avantages et inconvénients des techniques les plus répandues.

2.3.2.1 Spectroscopie par transformation de Fourier avec des sources incohérentes

Historique

Le spectromètre par transformation de Fourier est, avec le spectromètre à diffraction couplée à une matrice de détecteurs, le seul instrument spectroscopique permettant l'analyse simultanée d'un très large domaine spectral. Il s'inspire des recherches menées indépendamment au début des années 1950 par Peter Fellgett et Pierre Jacquinot qui ont mis en évidence les avantages de la spectroscopie multiplexe réalisée au moyen d'un interféromètre de Michelson par rapport aux spectromètres dispersifs utilisés jusqu'alors. A la fin des années 1950 une contribution décisive au développement de la spectrométrie par transformation de Fourier est apportée par Janine Connes qui réalise la première étude détaillée de la méthode [61]. Avec Pierre Connes, elle joue ainsi un

rôle considérable dans la conception et la mise en œuvre de cette technique au sein du laboratoire Aimé-Cotton du CNRS.

Les recherches en ce domaine étaient, à cette époque, motivées par la volonté de réaliser un instrument de spectroscopie permettant un accès aisé à l'infrarouge, domaine de fréquences pour lequel les monochromateurs offraient de piètres performances [62]. Ces avantages ont ainsi conduit à une amélioration de plus de quatre ordres de grandeurs sur le temps d'acquisition de spectres d'absorption. Les premiers instruments commerciaux sont apparus au cours des années 1970 et les spectromètres par transformation de Fourier demeurent, aujourd'hui encore, parmi les outils de prédilection pour l'étude de l'absorption de composés dans l'infrarouge.

Principe

Le principe repose sur une technique de démultiplication des fréquences optiques vers un domaine de fréquences où il est possible de les mesurer. Cette démultiplication est opérée grâce à un interféromètre à division d'amplitude dont l'interféromètre de Michelson est l'exemple typique (fig: 2.1).

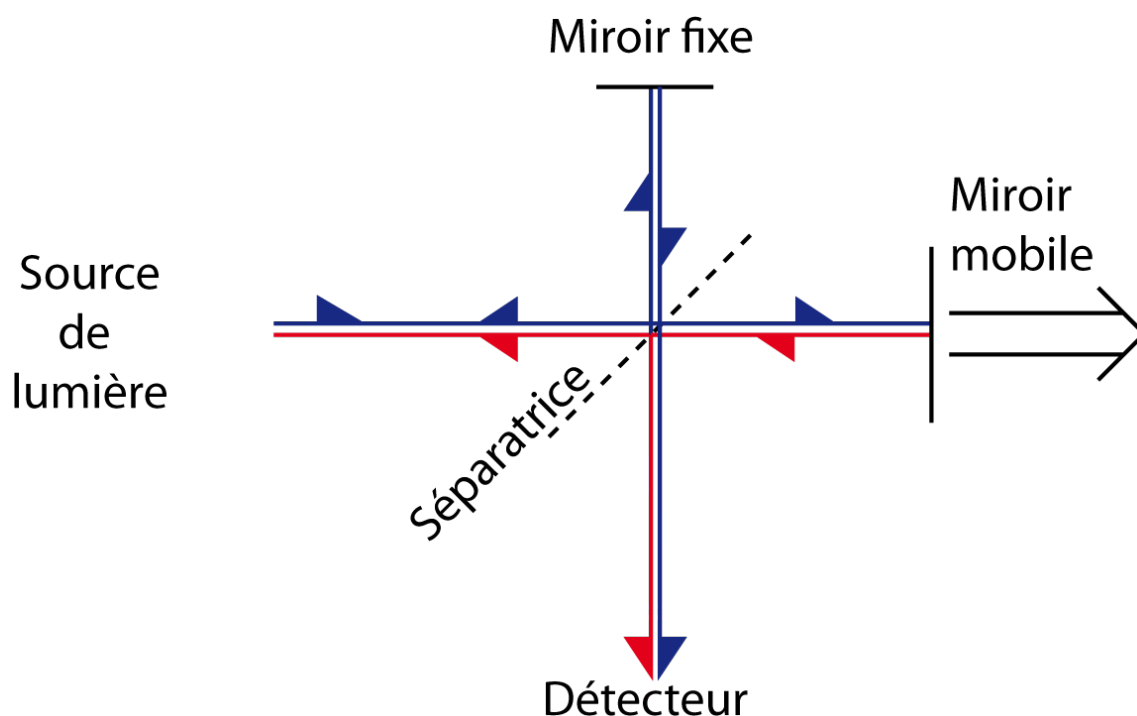


FIGURE 2.1 – Schéma de principe d'un spectromètre par transformation de Fourier basé sur un interféromètre de Michelson: Le faisceau collimaté issu de la source de lumière est séparé en deux parts égales par la séparatrice. La lumière est ensuite réfléchié dans chacun des deux bras de l'interféromètre par un miroir fixe et un miroir mobile dont la position varie au cours du temps. Les deux faisceaux se recombinent sur la séparatrice. Le signal d'interférence résultant est enregistré sur le détecteur en fonction du temps et donc de la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre.

2.3. Généralités sur la spectroscopie optique d'absorption

Pour expliquer son fonctionnement, considérons une onde plane de lumière monochromatique de fréquence ν entrant dans l'interféromètre. Son champ électrique s'exprime

$$E(t) = A_\nu \cos(2\pi\nu t)$$

où A_ν est l'amplitude spectrale de l'onde à la fréquence ν . En sortie du bras fixe l'onde a acquis un déphasage lié à la longueur d_{fixe} parcourue son champ électrique s'exprime:

$$E_{fixe}(t) = \frac{A_\nu}{2} \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{\nu d_{fixe}}{c}\right)$$

La portion de l'onde ayant transité par le bras mobile, acquiert quant à elle une phase supplémentaire résultant de la différence de marche entre les deux bras et son champ devient:

$$E_{mobile}(t) = \frac{A_\nu}{2} \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{\nu(\Delta + d_{fixe})}{c}\right)$$

où Δ est la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre. Pour la plupart des spectromètres commerciaux cette différence de marche peut s'exprimer en fonction de v la vitesse de déplacement constante du miroir mobile:

$$\Delta = 2vt$$

Le déphasage induit alors un décalage en fréquence par effet Doppler. Après recombinaison des faisceaux sur la lame séparatrice, le détecteur mesure l'intensité résultant du battement des deux champs:

$$I(t) \propto [E_{mobile}(t) + E_{fixe}(t)]^2$$

$$\Rightarrow I(t) \propto A_\nu^2 \left(1 + \cos 2\pi \frac{\nu 2vt}{c}\right)$$

L'interféromètre a donc produit une onde de fréquence $2\nu v/c$ à partir de l'onde originale à ν . Ce phénomène est appelé démultiplication de fréquences. On peut évidemment généraliser cette expression à un continuum de lumière possédant une densité spectrale d'énergie $B(\nu)$:

$$I(t) \propto \int_0^\infty B(\nu) \left(1 + \cos 2\pi \frac{\nu 2vt}{c}\right) d\nu$$

Ce signal est composé d'une partie qui demeure constante au cours du temps:

$$I_0 = \int_0^{\infty} B(\nu)\nu$$

et d'une partie modulée

$$I'(t) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi \frac{\nu 2\nu t}{c} d\nu$$

Seule cette dernière est spectroscopiquement intéressante, elle constitue ce que l'on appelle l'interférogramme. Cet interférogramme est constitué d'une superposition de signaux de fréquences et intensités différents rendant difficile son interprétation directe. Son analyse passe donc par l'utilisation d'un outil d'analyse harmonique: la transformation de Fourier à l'origine du nom de la technique. La densité spectrale d'énergie, c'est à dire le spectre, est ainsi obtenue en réalisant la transformation de Fourier inverse de l'interférogramme:

$$B(\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I'(t) \cos 2\pi \frac{\nu 2\nu t}{c} dt$$

Cette expression du spectre ne prend pas en compte les conditions de l'expérience, et en particulier son temps limité qui, en pratique, impose des bornes aux limites de l'intégrale. Cette limitation est principalement mécanique, la course du miroir mobile étant limitée, de quelques centimètres à plusieurs mètres pour les instruments les plus résolus. Cette limitation revient de fait à multiplier un interférogramme infini par une fonction porte de largeur t_{max} , le temps de mesure maximal.

$$I(t) = \Pi\left(\frac{t}{t_{max}}\right) \int_0^{\infty} \frac{B(\nu)}{2} \left(1 + \cos 2\pi \frac{\nu 2\nu t}{c}\right) d\nu$$

$$\text{avec } \Pi\left(\frac{t}{t_{max}}\right) = \begin{cases} 1 & \text{si } -t_{max} \leq t \leq t_{max} \\ 0 & \text{si } |t| > t_{max} \end{cases}$$

Le spectre observé résulte de la transformation de Fourier de cet interférogramme. Dans le domaine des fréquences, cette pondération des éléments de l'interférogramme par une fonction porte se traduit par la convolution du spectre par une fonction sinus cardinal, qui est la transformée de Fourier d'une porte:

$$B'(\nu) \propto 2t_{max} \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu') \text{sinc}(2\pi(\nu - \nu')t_{max}) d\nu'$$

Cette fonction qui convolue le spectre est la fonction instrumentale. En pratique, elle n'inclut pas que l'effet de la différence de marche finie mais aussi tous les autres effets de nature instrumentale

comme les variations d'intensité et d'étendue du faisceau au cours de l'exploration de la différence de marche [63]. Cette fonction instrumentale limite la résolution de l'instrument au sens du critère de Rayleigh en interdisant l'observation distincte des éléments spectraux plus proches que sa largeur à mi-hauteur. En principe, à vitesse de déplacement du miroir mobile constante, plus le temps d'acquisition, c'est à dire la différence de marche, est important, plus cette fonction d'appareil est étroite et meilleure est donc la limite de résolution instrumentale. La limite de résolution spectrale progresse avec la limite de résolution instrumentale mais si cette dernière ne connaît pas de limite fondamentale, la limite de résolution spectrale reste limitée par la largeur des profils de raies observés.

Avantages

Cette technique présente de nombreux avantages [64] [65] au premier rang desquels la largeur du domaine spectral d'analyse simultanée, uniquement limitée par l'étendue spectrale de la source, ou par celle de la réponse du détecteur. Cette particularité et l'usage d'un détecteur unique lui ont longtemps conféré un avantage considérable par rapport aux spectromètres à réseau. Cet avantage, connu sous le nom d'avantage multiplexe ou de Fellgett [66], permet une amélioration de \sqrt{M} du rapport signal à bruit d'un spectre comportant M éléments spectraux lorsque le principal apport de bruit provient de la chaîne de détection. Cette amélioration peut être comprise de la manière suivante : en général, le signal croît proportionnellement au temps de mesure T alors que le bruit croît en \sqrt{T} . Dans le cas d'un spectromètre de Fourier, tous les éléments spectraux sont enregistrés pendant toute la durée de l'expérience. Chacun de ces éléments est donc mesuré avec un rapport signal à bruit proportionnel à \sqrt{T} . Dans le cas d'un monochromateur, chacun des M éléments spectraux est enregistré pendant un temps T/M et donc observé avec un rapport signal à bruit proportionnel à $\sqrt{T/M}$. On a donc bien pour le spectromètre de Fourier un gain en rapport signal à bruit de \sqrt{M} par rapport au spectromètre dispersif. Cet avantage très important aux débuts de la spectrométrie de Fourier tend aujourd'hui à disparaître avec l'amélioration du bruit propre des détecteurs et le développement des matrices de détecteurs dans l'infrarouge. Néanmoins, même s'il n'y a plus d'amélioration du rapport signal à bruit, l'utilisation d'un détecteur unique permet de concilier une très grande étendue spectrale observée avec une très bonne limite de résolution. Les spectromètres dispersifs à matrices de détecteurs étant limités par le nombre d'éléments de la matrice, ils nécessitent un compromis entre étendue spectrale et limite de résolution. Ainsi la spectrométrie de Fourier reste encore aujourd'hui l'une des seules techniques à haute

résolution permettant l'analyse d'un large domaine spectral simultanément.

Le deuxième avantage, l'avantage de l'étendue a été mis en évidence par P. Jacquinot. Il est lié à la géométrie de révolution cylindrique de l'interféromètre de Michelson. Ainsi à limite de résolution identique, un spectromètre de Fourier possède une pupille d'entrée de surface plus grande que les instruments dispersifs utilisant une fente. Avec une source de lumière incohérente de type lampe blanche et pour des flux identiques, le spectromètre de Fourier fait donc usage d'une quantité de lumière plus importante que le spectromètre à réseau. Cela mène naturellement à une réduction du temps de mesure de un à deux ordres de grandeurs.

La limite de résolution atteignable par un spectromètre de Fourier dépend de la différence de marche qu'il est possible d'introduire entre les deux bras de l'interféromètre. Pour les instruments les plus performants, cette différence peut aller jusqu'à plusieurs mètres permettant ainsi l'acquisition de spectres avec des limites de résolution de quelques dizaines de mega-Hertz [67]. Au demeurant, le spectromètre par transformation de Fourier permet des mesures de grandes qualités. L'intensité d'une raie, peut être mesurée avec une précision de quelques pour-cents. L'exactitude intrinsèque de l'échelle en nombre d'ondes procuré par la calibration interne de l'instrument est de l'ordre 10^{-5} . Cette exactitude peut être amenée à $10^{-8} \sim 10^{-9}$ par utilisation d'une transition étalon de fréquence connue. Cette grande exactitude de mesure sur la position de raies d'absorption ou d'émission est connue sous le nom d'avantage de Connes.

Limitations

Les limitations proviennent principalement de deux aspects des spectromètres par transformation de Fourier que sont d'une part l'utilisation de l'interféromètre de Michelson et d'autre part celui de sources de lumière incohérentes. L'interféromètre de Michelson, en raison de sa différence de marche finie, limite de façon ultime la résolution de l'instrument. En outre pour les instruments les plus résolus, il représente un coût et un encombrement tout à fait conséquent et nécessite une conception mécanique très précise.

L'utilisation de sources incohérentes en raison de leur faible luminance spectrale limite la sensibilité de cette technique autour de $10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Atteindre cette sensibilité avec une limite de résolution de l'ordre de la centaine de mega-Hertz nécessite, en outre, des temps d'acquisition qui peuvent aller jusqu'à la dizaine d'heures ce qui en fait un instrument mal adapté à l'observa-

tion de phénomènes rapides. La spectroscopie de Fourier résolue en temps [68] résout en partie ce problème mais nécessite tout de même l'observation d'un phénomène périodique.

2.3.2.2 Spectroscopie par lasers accordables associés à des cavités de hautes finesses

L'utilisation de lasers accordables couplée à celle de résonateurs optiques de haute finesse a été proposée pour la première fois par A. Kastler en 1962 [69]. Elle permet la mise en œuvre de techniques spectroscopiques extrêmement sensibles. La cavité optique permet, en effet, d'augmenter de façon substantielle la longueur d'interaction entre le rayonnement et le milieu analysé. Les deux schémas les plus répandus sont la mesure de temps de déclin et la mesure du signal transmis par la cavité, connus sous les acronymes de CW-CRDS (Continuous Wave - Cavity Ring Down Spectroscopy) et CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy).

CW-CRDS

Le principe de la CRDS repose sur la mesure du temps de vie des photons à l'intérieur d'une cavité optique de haute finesse contenant un absorbant (fig:2.2). En pratique on la réalise au moyen d'une impulsion lumineuse envoyée à l'intérieur d'une cavité de haute finesse. Une fois l'excitation lumineuse achevée, l'intensité, transmise par la cavité décroît exponentiellement avec le temps, proportionnellement à l'intensité lumineuse à l'intérieur de la cavité. Cette décroissance est due pour partie aux pertes sur les miroirs constituant la cavité et pour le reste à la présence de l'absorbant dans la cavité. Elle peut être mesurée grâce à un détecteur rapide. En comparant ce temps de déclin avec celui de la cavité à vide, on obtient le coefficient d'absorption de l'échantillon. La première mesure spectroscopique par CRDS a été réalisée en 1988 par O'Keefe et al. [70]. À l'époque l'utilisation de lasers impulsions, par définition large bande, qui sondent plusieurs modes de la cavité, nuit à la limite de résolution accessible à cette technique. En 1996 Lehmann propose l'utilisation de lasers continus dont la largeur spectrale est plus fine que l'intervalle spectral libre de la cavité [71]. Cette solution, mise en œuvre en 1997 par Romanini [72] permet de ne mesurer le temps de décroissance que d'un seul mode de la cavité augmentant ainsi considérablement la résolution de la technique qui devient alors égale à la largeur du mode de résonance de la cavité. De plus, la puissance couplée à l'intérieur de la cavité soumise à l'accumulation d'un champ électromagnétique entretenu de manière continue est bien supérieur au cas impulsif [73; 74]. Le signal mesuré en sortie de cavité est alors bien plus intense que dans le cas de la CRDS impulsionnelle ce qui augmente le rapport signal à bruit et donc la sensibilité de la technique.

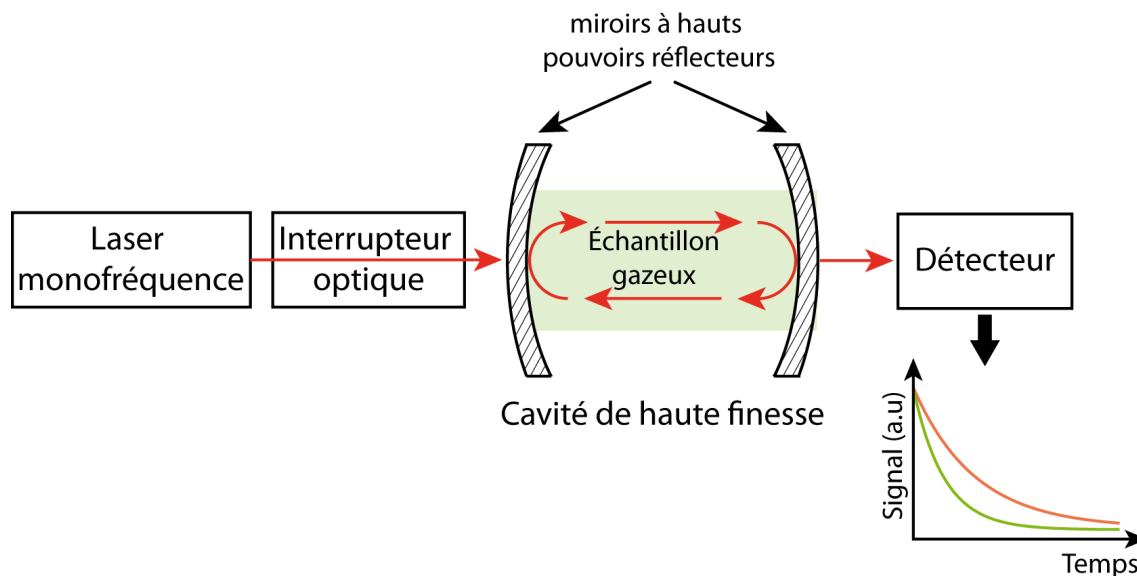


FIGURE 2.2 – Principe de la CW-CRDS. Un interrupteur optique (souvent un modulateur électro-optique) interrompt l'émission d'un laser monofréquence résonnant avec une cavité de haute finesse. En sortie de cavité on mesure le temps de décroissance pour la cavité vide (en rouge) et la cavité contenant l'échantillon à analyser (en vert) la comparaison des deux constantes de temps permet le calcul du coefficient d'absorption de l'échantillon.

CEAS

La CEAS est conceptuellement plus simple que la CRDS, puisqu'elle consiste à mesurer "simple-ment" l'intensité transmise par une cavité contenant l'absorbant [75; 76]. Comme nous le voyons plus en détail dans le chapitre 6, l'absorption due à l'échantillon est alors exaltée par la cavité de haute finesse. Le gain en terme de sensibilité est proportionnel à la finesse de la cavité employée. La CEAS est généralement plus simple à mettre en oeuvre que la CRDS.

Avantages

Contrairement au spectromètre par transformation de Fourier ces techniques sont relativement facile à développer car l'absence de partie mobile rend leur conception moins contraignante. De plus, l'utilisation de diodes lasers en font des dispositifs très peu chers, plutôt robustes et peu encombrants. Leur limite de résolution dépend de la source laser utilisée mais peut couramment atteindre quelques mega-Hertz. Ces technique sont aussi capables d'atteindre de très bonnes sensibilités, typiquement il est possible d'atteindre des NEA 10^{-8} à $10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ avec des records à $8.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ pour la CRDS [77] et $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ pour la CEAS [78]. Notons, que le record absolu de sensibilité pour une technique de spectroscopie optique est détenu par une technique de spectroscopie utilisant un laser associé à une cavité de haute finesse, NICE-OHMS (Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy) mis en oeuvre par

John L. Hall qui permet d'atteindre $10^{-14} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ [79]. Toutes ces particularités rendent ces systèmes particulièrement adaptés à des applications liées à la détection de traces de gaz.

Inconvénients

Ce type de dispositif est dépendant de la disponibilité de sources lasers accordables ainsi que de miroirs diélectriques à haut coefficients de réflexion ce qui les a longtemps cantonné à l'analyse dans le visible et dans l'infrarouge proche. De plus, lorsqu'elles existent, les sources lasers présentent une accordabilité limitée, le domaine spectral d'analyse est ainsi avec ces méthodes quatre à cinq ordres de grandeurs inférieur à celui couvert par le spectromètre de Fourier.

Plus spécifiquement, la CW-CRDS présente deux inconvénients majeurs. Le premier concerne le suivi du temps de déclin qui nécessite l'utilisation de détecteurs possédant de très courts temps de réponse. Or la variation exponentielle du signal nécessite que ces capteurs présentent simultanément une dynamique de mesure très élevée. Ces deux caractéristiques sont difficilement conciliables et nécessitent un compromis. Ainsi il n'est pas rare que la mesure de la fin du déclin soit entachée de bruit d'origine technique. Le second point faible de cette technique réside dans la mesure en deux temps réalisée pour la cavité à vide et pour la cavité contenant l'absorbant, les dérives survenues entre les deux mesures, peuvent détériorer la qualité et l'exactitude du résultat. La CEAS contrairement à la CW-CRDS, ne nécessite pas l'enregistrement d'un signal de référence, ce qui présente l'inconvénient de la rendre beaucoup plus sensible aux fluctuations d'intensité de la source laser et peut, éventuellement rendre l'analyse quantitative du signal l'absorption plus difficile.

2.3.2.3 Conclusion sur les méthodes de spectroscopie les plus répandues

Depuis quelques années, l'évolution des enjeux en spectroscopie optique a rendu nécessaire la conception de nouveaux instruments combinant simultanément les avantages de la spectroscopie par laser accordables et de la spectroscopie de Fourier. Ces nouveaux instruments, afin de répondre de manière satisfaisante à ces enjeux, doivent permettre des mesures rapides et sensibles sur de vastes domaines spectraux avec une limite de résolution très faible et une grande exactitude. Quelques équipes de recherche à travers le monde pensent que la solution à ce nouveau défi peut provenir de l'utilisation des peignes de fréquences.

2.4 Le peigne de fréquences femtoseconde: principe

2.4.1 Description temporelle et fréquentielle d'un peigne de fréquences femtoseconde

Le terme peigne de fréquences femtoseconde désigne un mode de fonctionnement particulier d'un laser émettant des impulsions femtosecondes de manière périodique. Ces impulsions sont le résultat d'interférences constructives entre les différents modes longitudinaux du lasers, ceux-ci sont créés par un phénomène de mélange à quatre ondes et maintenus en phase au cours du temps par un mécanisme appelé verrouillage de modes en phase. Elles se succèdent dans le temps avec une cadence f_{rep} telle que $f_{rep} = 1/T_{rep} = c/L$ où L est la longueur d'un tour de la cavité laser. Le champ électrique (fig : 2.3) produit par le laser en fonction du temps peut s'écrire:

$$E(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A\left(t - \frac{n}{f_{rep}}\right) e^{i(2\pi\nu_p t - n(2\pi\nu_p T_{rep} - \Delta\phi_{PE}))}$$

où ν_p est la fréquence de l'onde porteuse et $A\left(t - \frac{n}{f_{rep}}\right)$ représente l'enveloppe temporelle d'une impulsion. Le terme de phase $\Delta\phi_{PE}$ provient du fait que l'enveloppe et la porteuse de l'impulsion ne se propagent pas à la même vitesse dans la cavité laser. La première se déplace avec une vitesse de groupe moyenne v_g , la seconde avec une vitesse de phase v_ϕ , ces deux vitesses ne sont en général pas égales en raison de la dispersion d'indice de réfraction, entraînant un décalage pulse à pulse de l'enveloppe par rapport à la porteuse d'une quantité:

$$\Delta\phi_{PE} = \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_\phi}\right) 2\pi L \nu_p \quad [2\pi]$$

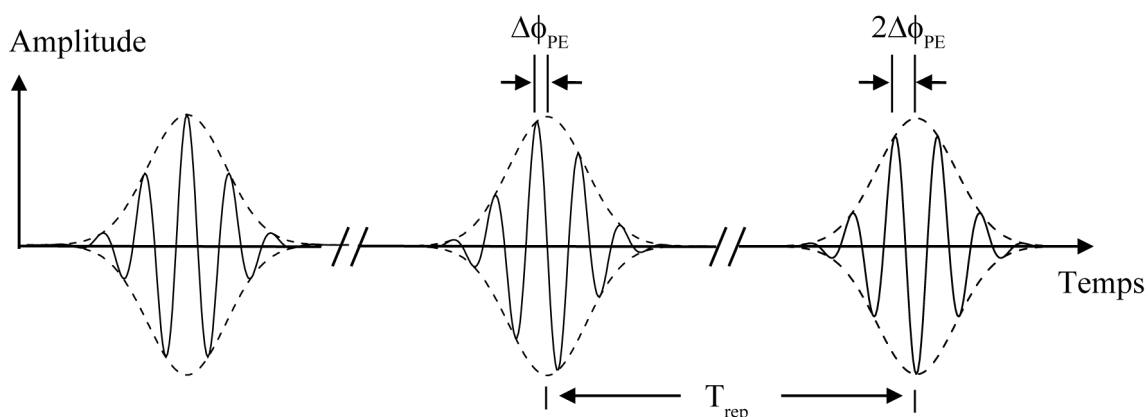


FIGURE 2.3 – Représentation temporelle du champ électrique produit par un peigne de fréquences femtoseconde. L'enveloppe des impulsions est représentée en traits pointillés, la porteuse en traits pleins. On remarque un glissement continu du maximum de l'enveloppe par rapport à la porteuse

Un peigne de fréquences femtoseconde se distingue ainsi d'un laser femtoseconde quelconque par le fait que T_{rep} et $\Delta\phi_{PE}$ sont maintenus constant au cours du temps. Si on effectue une trans-

2.4. Le peigne de fréquences femtoseconde: principe

formation de Fourier du signal décrivant l'évolution temporelle du champ électrique, $E(t)$, on peut obtenir une représentation équivalente dans le domaine fréquentiel:

$$E(\nu) = FT[E(t)] = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-in(2\pi\nu_p T_{rep} - \Delta\phi_{PE})} \int_{-\infty}^{\infty} A\left(t - \frac{n}{f_{rep}}\right) e^{i2\pi\nu_p t} e^{-i2\pi\nu t} dt$$

$$E(\nu) = \tilde{A}(\nu - \nu_p) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-in(2\pi\nu T_{rep} - \Delta\phi_{PE})}$$

Cette dernière expression fait apparaître que le spectre est composé d'une somme discrète de fréquences, résultant de la stricte périodicité des impulsions. L'amplitude de chacune de ces fréquences est pondérée par un terme d'enveloppe spectrale centrée en ν_p . Pour une impulsion possédant une durée $\Delta\tau$ on peut établir que la largeur spectrale de cette enveloppe $\Delta\nu$ est telle que:

$$\Delta\tau \cdot \Delta\nu \geq K$$

Avec K une constante dépendant de la forme de l'impulsion [80]:

Forme de l'impulsion	K
Gaussienne	0.441
Sécante hyperbolique	0.315
Sinus Cardinal	0.336
Lorentzienne	0.142
Exponentielle	0.140

Dans le cas idéal où $\Delta\tau \cdot \Delta\nu = K$ la durée de l'impulsion est dite "limitée par transformation de Fourier". Ainsi, il apparaît que plus les impulsions sont brèves, plus large est le spectre. Par ailleurs, le fait que les modes soient maintenus en phase signifie que la phase entre deux fréquences discrètes est un multiple entier de 2π soit:

$$\nu T_{rep} - \Delta\phi_{PE}/(2\pi) = k$$

ce qui peut encore s'écrire:

$$\nu \in \left\{ \frac{k}{T_{rep}} + \frac{\Delta\phi_{PE}}{2\pi T_{rep}} \right\} \text{ avec } k \in \mathbb{N}$$

Si on pose à présent $f_{rep} = 1/T_{rep}$ et $f_0 = \Delta\phi_{PE} f_{rep}/(2\pi)$ on peut établir que chacune des fréquences composant le peigne de fréquences se note:

$$\nu_n = f_0 + n f_{rep}$$

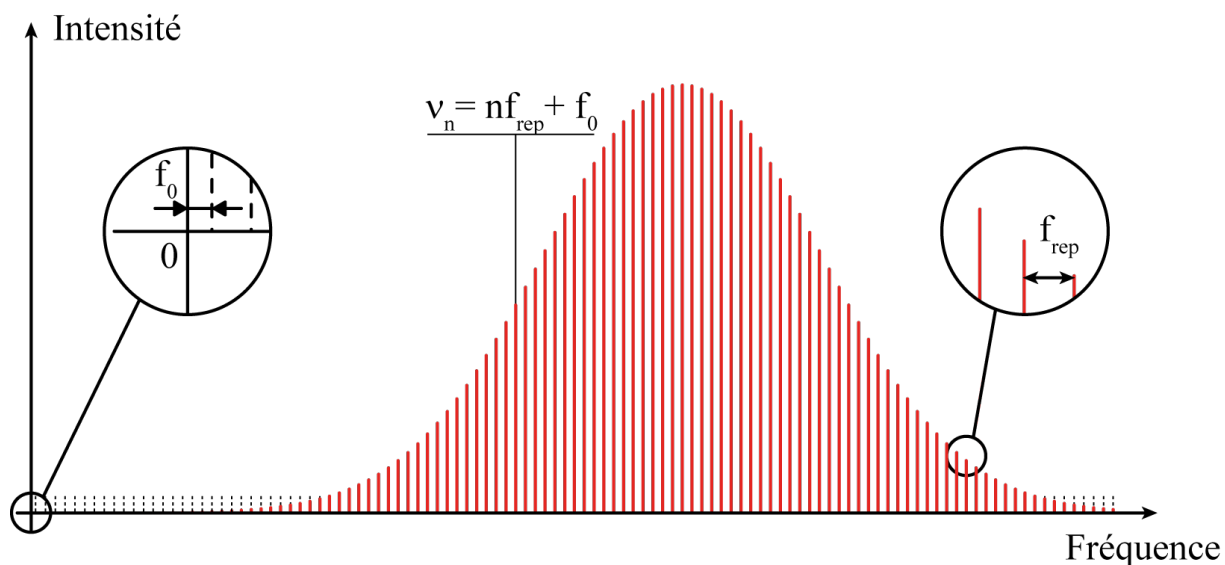


FIGURE 2.4 – Représentation fréquentielle du peigne de fréquences

Ces deux termes que sont, f_{rep} , la fréquence de répétition et, f_0 le décalage porteuse-enveloppe constituent les deux degrés de liberté d'un peigne de fréquences.

2.4.2 Mesure des fréquences composant le peigne

L'un des intérêts majeurs du peigne de fréquences optiques est qu'il est possible de se servir des fréquences uniformément réparties qu'il génère comme d'une véritable règle de mesure pour n'importe quelle fréquence optique située dans son domaine d'émission. Toutefois, cet usage nécessite la connaissance et le contrôle précis et exact de toutes les fréquences qui composent le peigne. Ce qui peut se résumer à la mesure et à la maîtrise des deux paramètres f_0 et f_{rep} . En pratique, la mesure de f_{rep} ne pose pas de problème, il s'agit de la cadence avec laquelle les impulsions sont délivrées, elle peut être obtenue avec une simple photodiode rapide. Pour les peignes de fréquences femto-secondes, f_{rep} est comprise entre quelques dizaines de MHz et quelques GHz. La mesure directe de f_0 est, quant à elle, plus difficile et nécessite la mise en oeuvre de techniques interférométriques. Dans son approche la plus simple, elle fait usage d'un peigne couvrant plus d'une octave, même si des solutions ont pu être mises en oeuvre pour des peignes dont la couverture spectrale plus réduite [81; 82]. Le principe de la mesure (fig : 2.5) consiste à extraire quelques dents de la partie basse fréquence du peigne. Ces quelques dents, après avoir été doublées en fréquence interfèrent avec les dents du peigne. Après filtrage électronique, on observe le battement entre les fréquences doublées $2\nu_n$ et les dents du peigne les plus proches ν_{2n} . Ce signal de battement permet une lecture directe de f_0 :

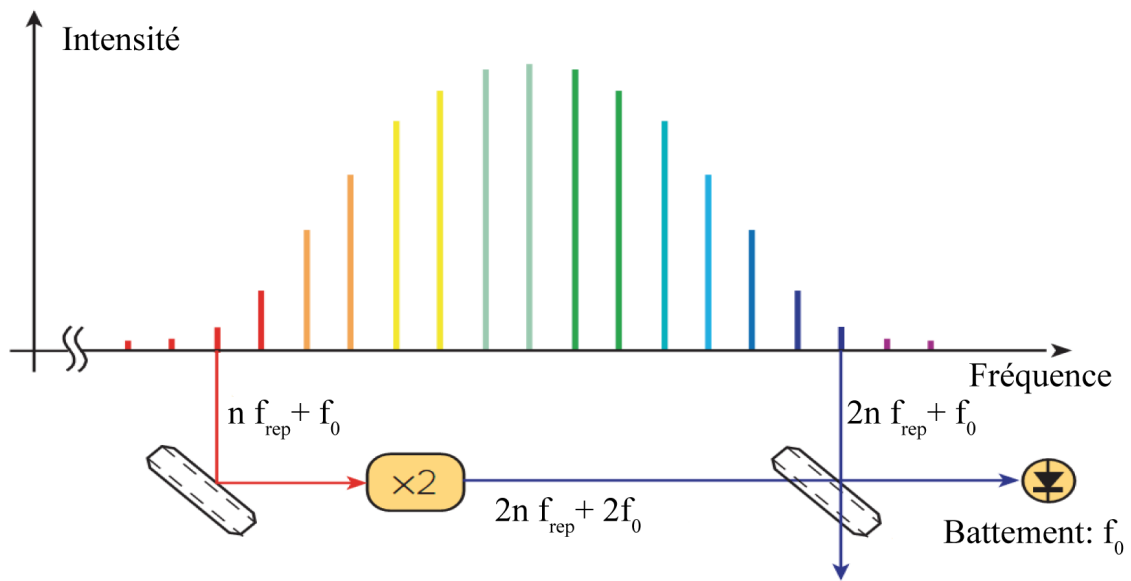


FIGURE 2.5 – Figure reproduite d'après [1]. Principe de l'auto-référencement pour un peigne de fréquence couvrant l'octave

$$2\nu_n - \nu_{2n} = 2(f_0 + n f_{rep}) - (f_0 + 2n f_{rep}) = f_0$$

Cette approche est appelée auto-référencement [82] car on se sert du peigne pour mesurer ses propres paramètres. Connaissant les deux degrés de liberté du peigne, il devient possible de les asservir sur des références micro-ondes connues et ainsi transférer la stabilité de ces références au domaine optique.

2.4.3 Dispositifs permettant l'obtention de peignes de fréquences

Même si ce sont aujourd'hui les plus répandus, les lasers à impulsions femtosecondes ne sont pas les seuls dispositifs permettant l'obtention de peignes de fréquences optiques. Historiquement, les premiers véritables générateurs de peigne de fréquences sont apparus en 1993 [83]. Ces dispositifs, basés sur l'utilisation d'une cavité optique de haute finesse contenant un modulateur électro-optique, permettent de générer un peigne de fréquence à partir d'un laser continu monochromatique injecté de manière résonnante dans la cavité. A chaque aller-retour de l'onde laser dans la cavité de haute finesse le modulateur crée des bandes latérales de chaque côté de la fréquence d'origine. En choisissant une fréquence de modulation égale à l'intervalle spectral libre de la cavité, les fréquences créées sont elles aussi en résonance avec la cavité et passent donc à leur tour dans le modulateur. Elles voient elle aussi créées des bandes latérales, elles aussi en résonance avec la cavité le phénomène se reproduit de nombreuses fois et aboutit ainsi à la création

d'un véritable peigne de fréquences. Ces dispositifs sont tombés rapidement en désuétude à partir de 1999 avec l'apparition des premiers peignes de fréquences générés par des lasers femtosecondes stabilisés. Ces derniers, de loin les dispositifs les plus courants actuellement, présentent en effet de nombreux avantages par rapport aux dispositifs précédents. Le plus important d'entre eux est sans doute la possibilité d'obtenir une émission sur plus d'une octave simultanément, permettant la mesure directe (et donc la stabilisation) de toutes les fréquences composant le peigne.

Les premiers peignes de fréquences femtosecondes étaient basés sur des lasers Titane:Saphir [84] [81] des dispositifs à bases de lasers fibrés dopés aux ions terre-rare ont, toutefois, rapidement émergé [85]. Aujourd'hui les trois principaux types de lasers mis en oeuvre dans la génération de peignes de fréquences optiques sont les Titane:Saphir ($850nm$), les lasers fibrés dopés à l'Ytterbium ($1\mu m$) et dopés à l'Erbium ($1.5\mu m$). Grâce à des méthodes de conversion de fréquence non-linéaires ils sont désormais capable d'accéder à des régions spectrales s'étendant de l'ultra-violet [86] jusqu'à l'infrarouge [87].

D'autres méthodes prometteuses sont à l'étude pour la génération de peignes de fréquences optiques comme les microrésonateurs optiques [88; 89]. Il s'agit de dispositifs extrêmement compacts basés sur des microtoroïdes ou des microsphères. Le peigne de fréquences est obtenu à partir d'un laser monomode continu. Le principe est de faire circuler le laser dans une fibre étirée à proximité directe du microrésonateur. Par un phénomène de réflexion totale interne frustrée le mode laser circulant dans la fibre se couple de manière résonnante avec un des modes propres du microrésonateur, par l'intermédiaire d'une onde évanescente. Ces modes propres, appelés modes de galerie (whispering gallery mode) [90], sont confinés près de l'interface extérieur du microrésonateur par réflexion totale interne. En raison des dimensions réduite du microrésonateur, le confinement de l'onde électromagnétique est très important et génère l'apparition de phénomènes non linéaires due à la susceptibilité d'ordre trois du matériau. L'onde laser monochromatique subit alors un phénomène de mélange à quatre ondes en cascade [91] dont il résulte l'apparition d'un peigne de fréquences équidistantes. Récemment, ce type de dispositif a permis l'obtention de peignes de fréquences s'étendant sur plus d'une octave [2] (fig : 2.6), permettant pour la première fois la mise en oeuvre d'une stabilisation au moyen de l'auto référencement. Les avantages de ce type de peignes sont nombreux. Tout d'abord, la cavité optique étant de dimension très réduite, elle produit des peignes dont les fréquences de répétition vont de quelques giga-Hertz à plusieurs centaines de giga-Hertz ce qui est un à deux ordres de grandeur plus élevé que pour les

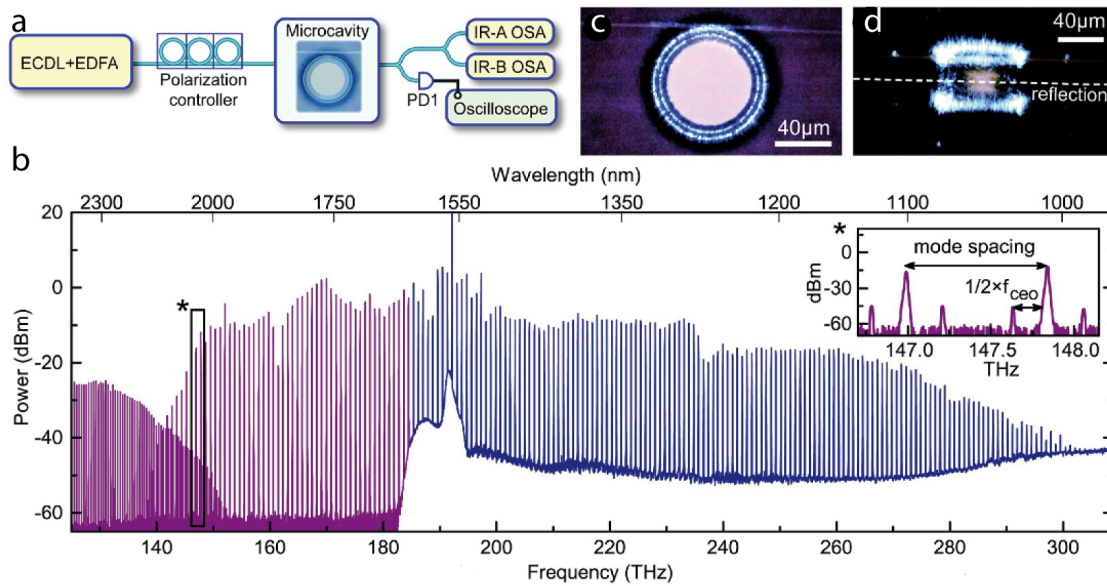


FIGURE 2.6 – Figure reproduite d’après [2]. *a.* Dispositif expérimental: une diode à cavité étendue (ECDL) émettant autour de 1600 nm est amplifiée par un amplificateur à erbium (EDFA) l’émission est ensuite couplée au microrésonateur via une fibre étirée. Des analyseurs de spectres optiques OSA, IR-A et IR-B permettent l’enregistrement du spectre. *b.* Spectre en sortie du microrésonateur le changement de couleur indique un changement d’analyseur optique. Les dents de peigne situées sur l’extrémité gauche du spectre en deçà de 160 THz sont due au 2ème ordre du réseau de diffraction utilisé pour mesurer le spectre. *c* et *d*: Images au microscope du microrésonateur toroïdal

lasers femtoseconde classiques. Cet espacement plus important entre les dents du peigne permet de les séparer plus aisément, à l’aide d’un simple spectromètre à réseau, ce qui facilite la sélection de modes unique ou encore la génération de signaux aléatoires. De plus l’aspect très réduit et peu onéreux de ces dispositifs les rend intéressants pour des applications en télécommunications ou dans l’industrie aérospatial. Néanmoins, depuis peu, d’autres dispositifs sont développés et pourraient constituer une alternative intéressante aux microrésonateurs il s’agit d’amplificateurs paramétriques optiques basés sur des guides d’onde nanométriques [92]. Ces guides d’onde présentent entre-autres l’avantage de pouvoir être fabriquées par des méthodes classiques de l’industrie des semi-conducteurs.

2.4.4 L’émergence des peignes de fréquences femtosecondes

L’idée d’utiliser les modes équidistants d’un laser impulsif pour réaliser la mesure de fréquences optiques n’est pas nouvelle. La première approche de ce type a été mise en oeuvre en 1978 par Theodor W. Hänsch. En utilisant un laser à colorant picoseconde à modes verrouillés en phase, il réalise une mesure de l’écart relatif entre deux niveaux de la structure fine du niveau $4d$ de l’atome de sodium [93]. L’absence de moyen de mesure et de stabilisation du décalage enveloppe-porteuse

ne permet toutefois pas de mesure absolue de fréquence et la largeur du spectre d'émission du laser, limitée à quelques centaines de méga-Hertz, ne permet pas de réaliser ce genre de mesure pour des intervalles de fréquences supérieurs.

La mise au point des oscillateurs femtosecondes au Titane:Saphir à modes verrouillés en phase par effet Kerr au début des années 1990 par Wilson Sibbett [94] et celle de méthodes pour contrôler les effets de dispersion intracavité, ont permis l'obtention d'impulsions très brèves de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes. Les propriétés de ces nouvelles sources, notamment en terme de largeur spectrale commencent dès lors à éveiller l'intérêt des spécialistes de la métrologie des fréquences optiques. En 1998 l'équipe de T. W. Hänsch réalise la toute première expérience de spectroscopie optique avec un laser femtoseconde à modes verrouillés en phase [84], établissant ainsi la viabilité de cette technique.

De façon parallèle, au milieu des années 1990, les progrès réalisés dans le domaine de l'optique guidée aboutissent à la création des premières fibres microstructurées [95]. Dans ces fibres, la très forte différence d'indice due à la microstructuration, entre le cœur et la gaine induit un très fort confinement et une élévation importante de la densité de puissance de l'onde électromagnétique propagée. La part des susceptibilités électriques d'ordres supérieurs dans les relations liant le champ et la polarisation induite se trouve alors très nettement augmentée par rapport à une fibre classique. La cascade d'effets non-linéaires qui en découle permet une augmentation très notable de la largeur du spectre en sortie de la fibre. Cette extension du domaine spectral sur plus d'une octave, hors des limites imposés par le milieu à gain Titane:Saphir (700 nm - 950nm), est désormais possible directement en sortie de cavité par exploitation du phénomène d'automodulation de phase dans une lame placée à l'intérieur de la cavité [96] ou plus simplement à l'intérieur même du cristal de Titane:Saphir [97; 98; 99].

Ces deux progrès débouchent en 1999 sur la réalisation des premiers véritables peignes de fréquences femtosecondes simultanément au Joint Institute for Laboratory Astrophysics (JILA) de Boulder (États Unis) et au Max-Planck-Institut für Quantenoptik (MPQ) de Garching (Allemagne). Ces peignes couvrent l'octave et sont stabilisés par auto-référencement [100; 101; 82]. Grâce à eux, il devient possible d'établir un lien entre les radio-fréquences et les fréquences optiques et donc de mesurer une fréquence optique avec l'exactitude procurée par les meilleures horloges micro-ondes [1]. Le peigne de fréquences rend ainsi instantanément obsolètes les lourdes chaînes de conversion atomiques utilisées depuis les années 1960 (fig : 2.7). Mieux, alors qu'une chaîne de

fréquences harmoniques ne permet la mesure que d'une seule fréquence, le peigne de fréquences peut mesurer n'importe quelle fréquence située dans son domaine d'émission. Il s'agit d'une véritable révolution instrumentale pour la métrologie des fréquences optiques, son importance est telle que les deux principaux contributeurs à sa réalisation, John L. Hall (JILA) et Theodor W. Hänsch (MPQ) reçoivent le prix Nobel de physique en 2005.

Les peignes de fréquences permettent certes de passer du domaine optique au domaine des radiofréquences, mais ils permettent aussi l'inverse rendant possible l'utilisation de transitions atomiques optiques comme standards de fréquences pour la conception d'horloges. En effet, les références de fréquence micro-ondes les plus précises basées sur la transition de l'ion Cesium à 9.2GHz atteignent aujourd'hui leurs limites avec une inexactitude autour de 3×10^{-16} pour une journée de temps de mesure [102]. Les dispositifs basées sur les transitions optiques atteignent déjà des inexactitudes de 9×10^{-18} par jour de temps de mesure [103] et pourraient permettre une redéfinition de la seconde et de certaines constantes fondamentales [104] dans les prochaines années.

Si le peigne de fréquences a été originellement développé pour la métrologie des fréquences optiques, d'autres domaines de la physique commencent à s'y intéresser. En astronomie, le peigne de fréquences permet un étalonnage plus précis des spectrographes à échelle [105; 106] permettant d'améliorer significativement la reproductibilité de ces instruments pour la mesure de vitesses radiales. En métrologie des longueurs, l'utilisation des peignes permet déjà des précisions sur les mesures absolues de distances inégalées par les méthodes antérieures [107]. Sa structure discrète permet aussi un contrôle de la phase et de l'amplitude de chaque mode pour la réalisation de formes d'impulsions arbitraires [108]. La possibilité de pouvoir contrôler la phase du champ électromagnétique délivré par un peigne de fréquence avec une exactitude bien meilleure que le cycle optique est aussi à l'origine du développement de la physique attoseconde [109; 110; 111; 112]. Et enfin en spectroscopie, les peignes de fréquence sont sur le point d'engendrer une révolution instrumentale d'importance similaire à celle qu'a été la mise au point de l'interféromètre par transformation de Fourier dans les années 1960.

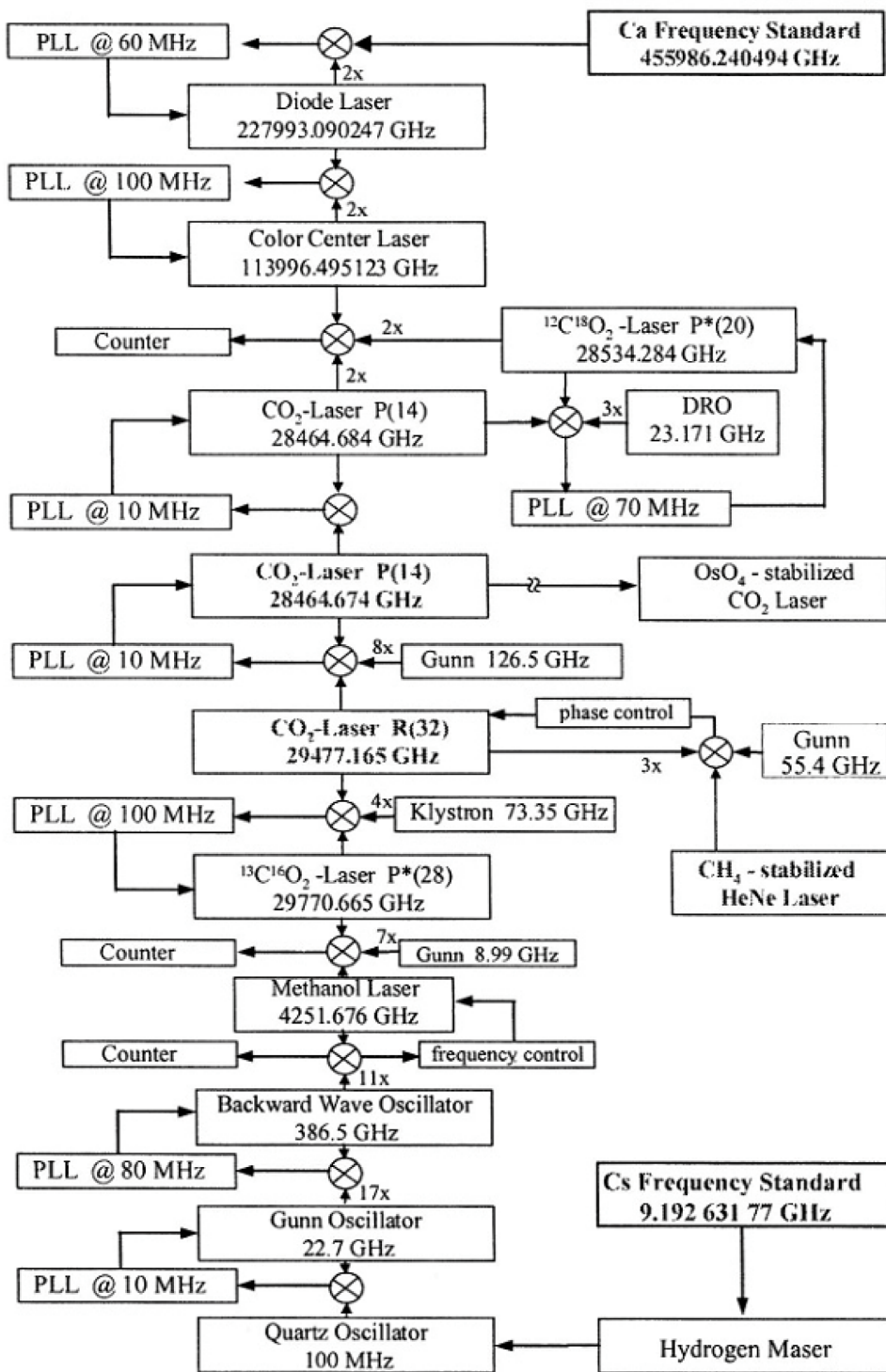


FIGURE 2.7 – Figure reproduite d'après [3]. Chaîne de conversion de fréquence harmonique du Physicalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) permettant la mesure d'une transition du calcium à 657 nm. La transition optique est mesurée par un oscillateur à quartz, discipliné par un MASER à hydrogène, lui-même référencé sur une horloge à césium, par l'intermédiaire de 10 étages de division de fréquences

2.5 La spectroscopie optique d'absorption avec un peigne de fréquences

2.5.1 Association peigne de fréquences / spectromètre à réseau

Un peigne de fréquences optiques peut être vu comme un ensemble de milliers (voire millions) de lasers monofréquences accordables de largeur spectrale extrêmement fine répartis uniformément sur un vaste domaine de fréquences. Les toutes premières techniques de spectroscopie à les mettre en œuvre s'inspirent donc logiquement des techniques de spectroscopie par laser accordable.

Une première étape a lieu en 1999, Crosson et al. proposent une technique inspirée de la CRDS, baptisée Pulse-stacked Cavity Ring-Down Spectroscopy [4] consistant à coupler de manière résonnante les modes longitudinaux d'un laser à électrons libres impulsionnel picoseconde émettant dans l'infrarouge moyen aux modes d'une cavité optique de haute finesse (fig:2.8). La longueur de la cavité optique est adaptée de telle sorte que son intervalle spectral libre soit un multiple entier de la fréquence de répétition du laser. Ainsi, après un nombre entier d'aller retour, l'impulsion qui se propage dans la cavité est amplifiée par l'arrivée d'une nouvelle impulsion dans la cavité qui se superpose de manière cohérente. On provoque ainsi un "empilement" des impulsions successives (*Pulse-stacked*) ce qui permet d'augmenter l'énergie à l'intérieur de la cavité. L'émission laser est ensuite interrompue et le signal de décroissance est ensuite analysé séquentiellement sur les 25 nm de l'émission laser au moyen d'un monochromateur à réseau permettant l'enregistrement d'éléments spectraux ponctuels avec une résolution de 300 MHz. Ce dernier aspect de l'expérience limite fortement l'intérêt d'utiliser une source large spectralement puisque le monochromateur réduit fortement le domaine spectral d'analyse simultanée. Ce dispositif présente néanmoins une très bonne sensibilité de l'ordre de $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$.

En 2002 Gherman et al. proposent une autre technique cette fois-ci inspirée de la CEAS, la Mode-Locked Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (MLCEAS). L'expérience décrite en détail dans la référence [113] consiste à coupler un laser Titane:Saphir à modes verrouillés en phase à une cavité de haute finesse ($F \approx 420$) contenant un échantillon gazeux. Ce couplage se fait par modulation de la longueur de la cavité grâce à un miroir de fond de cavité monté sur une céramique piezo-électrique. Cette astuce permet de ne pas avoir à utiliser de techniques de stabilisations et d'asservissement complexes pour maintenir le couplage entre le laser et la cavité, la modulation de la longueur de cavité provoquant de façon périodique l'injection résonnante du laser dans la

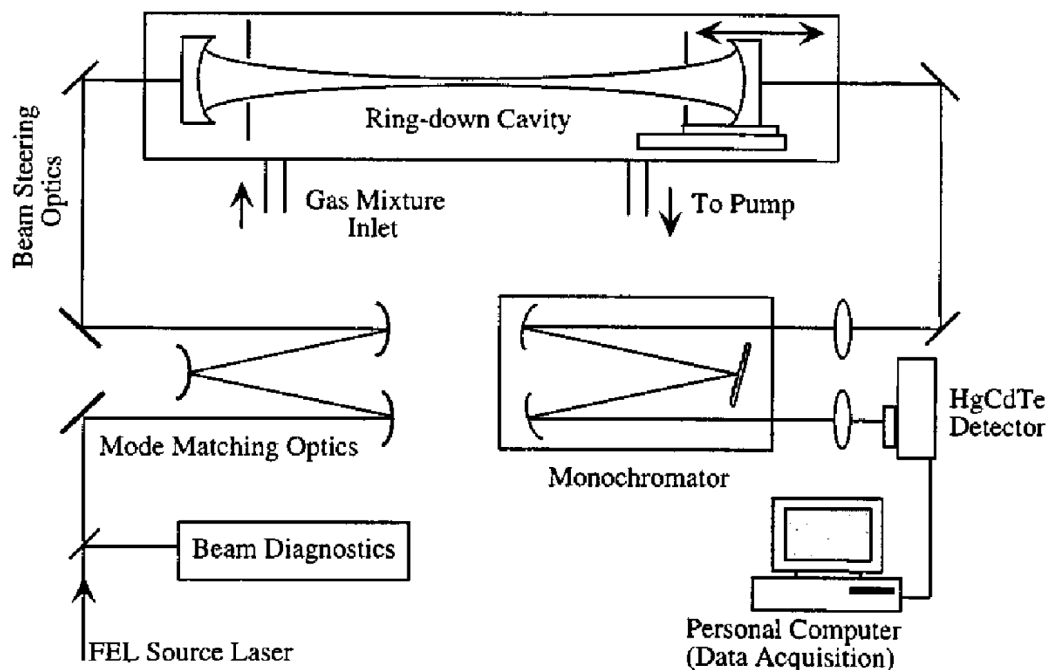


FIGURE 2.8 – Schéma de principe de l'expérience de Crosson et al. reproduite d'après [4]. Un laser impulsif à électrons libres est couplé à une cavité de haute finesse contenant le mélange de gaz à analyser. Un détecteur situé après un monochromateur permet d'enregistrer la courbe de décroissance de la puissance intracavité après l'interruption de l'émission laser

cavité. En sortie de cavité, le spectre du laser est analysé au moyen d'un spectromètre à réseau permettant l'enregistrement simultané d'un domaine spectral de plus de 5 nm autour de 860 nm avec une résolution de 6 GHz. Afin d'obtenir un rapport signal à bruit correct ($\approx 1\%$) et compte tenu du fait que le laser n'est pas en résonance avec la cavité de manière permanente, le temps d'intégration sur le détecteur est de l'ordre de 40 ms. Grâce aux 120 m de parcours effectif de la cavité de haute finesse cette technique atteint une sensibilité de $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Le NEA par élément spectral atteint quant à lui $6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

En 2006 le groupe de Jun Ye propose un nouveau schéma de CRDS large bande (fig:2.9) utilisant un véritable peigne de fréquences [5]. L'expérience consiste à coupler de manière résonnante plus de 125000 dents - soit 100 nm dans la région spectrale centrée à 800 nm - d'un peigne de fréquence basée sur un laser Titane:Saphir à une cavité de finesse 4500 puis à interrompre ce couplage de manière soudaine pour ensuite mesurer le temps de décroissance. Contrairement à l'expérience de Crosson et al. [4] cette analyse ne se fait pas au moyen d'un monochromateur mais d'un spectromètre à réseau associé à une matrice de détecteur permettant en 1.4 ms l'analyse simultanée d'un domaine spectral plus de 2000 fois plus vaste mais au prix d'une limite de résolution moins bonne (25 GHz contre 300 MHz pour l'expérience de Crosson et al.). En pratique un couplage sur un aussi vaste domaine spectral est très dur à réaliser, la raison tient à ce que les dents d'un peigne

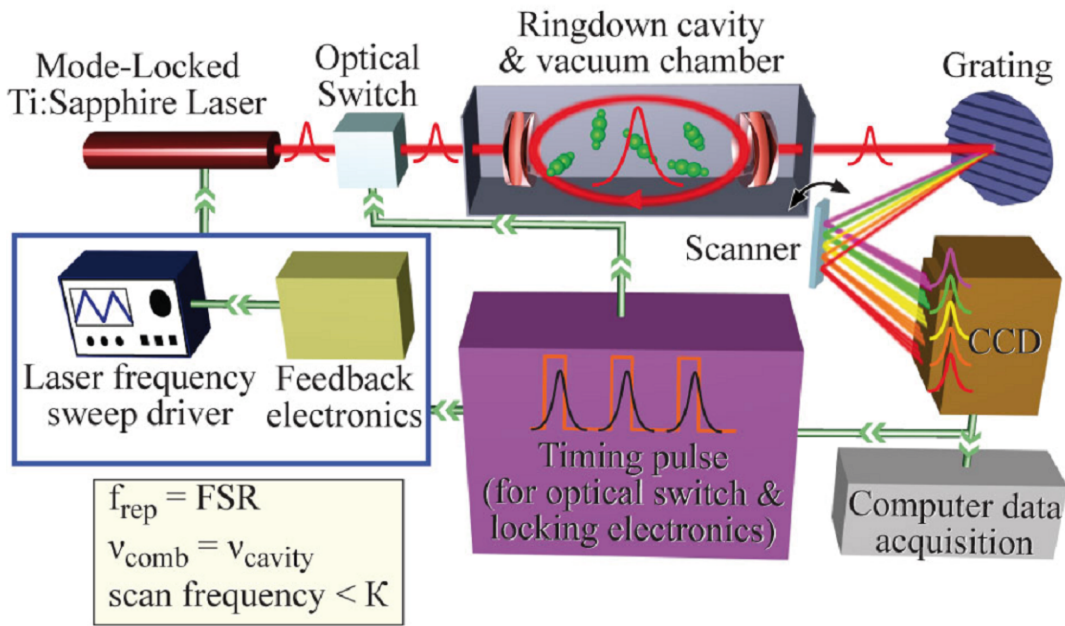


FIGURE 2.9 – Schéma de principe de l'expérience de Thorpe et al. reproduite d'après [5]

de fréquences sont parfaitement équidistantes ce qui n'est pas le cas des maxima de transmission des cavités de haute finesse (cf: Chapitre 6). Afin de permettre ce couplage, le groupe de Ye utilise un peigne de fréquences dont les deux degrés de liberté: le taux de répétition f_{rep} et le décalage porteuse enveloppe f_0 sont parfaitement contrôlés et stabilisés. Les miroirs diélectriques de la cavité dont les coefficients de réflexion en intensité sont supérieurs à 0.999 sont quant à eux spécialement conçu pour maintenir la dispersion totale de la cavité en dessous de $10fs^2$ entre 790 et 850 nm. Grâce à une cavité d'environ 40 cm de finesse 4500, la longueur effective d'interaction entre le laser et l'échantillon est presque 1.2 km. La sensibilité atteinte s'élève à $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Le NEA par élément spectral est quant à lui d'environ $1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

Bien que le domaine d'analyse soit considérablement plus vaste que dans le cas de l'utilisation d'un simple monochromateur [113] le dispositif d'analyse spectroscopique employé ne permet toujours pas d'exploiter simultanément le domaine spectral extrêmement large couplé à la cavité de haute finesse. L'enregistrement d'un spectre nécessite donc la mise en œuvre d'une acquisition séquentielle puis le raccordement des différents spectres.

Cette expérience est renouvelée en 2007 par la même équipe en utilisant une autre source peigne de fréquences basée basée cette fois-ci sur un laser à fibre dopée à l'erbium qui, couplé à une fibre hautement non-linéaire produit une émission sur plus de 500 nm entre 1150 et 1650 nm [114]. Les limitations de cette expériences sont les mêmes que celle de 2006 toutefois le NEA est

amélioré d'un ordre de grandeur passant de $1.3 \times 10^{-9} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ à $4 \times 10^{-10} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ grâce à l'utilisation d'une cavité plus longue (1.5 m) et de plus grande finesse ($F=7200$ au maximum) permettant une longueur d'absorption effective plus importante.

Ces deux dernières expériences font usage de véritables peigne de fréquences optiques (les expériences précédentes employaient des lasers impulsionsnels) et bien que que l'adoption du spectromètre à réseau soit une amélioration du point de vue de la largeur du domaine spectrale observée par rapport au monochromateur de Crosson et al., ce dispositif d'analyse ne permet toujours pas l'observation du spectre avec une limite de résolution suffisante pour résoudre les dents du peigne de fréquences. Chaque pixel de la matrice de détecteur enregistre le signal moyenné de plusieurs dizaines de modes. On perd là un des principaux intérêts du peigne de fréquences à savoir la possibilité de se servir des dents du peigne comme d'un dispositif de mesure fréquentielle extrêmement exact et précis.

En 2007 Diddams et al. proposent une méthode permettant de résoudre les dents du peigne de fréquences. Cette méthode repose sur l'utilisation combinée de deux éléments dispersifs, un étalon (VIPA) [115; 116] et d'un réseau permettant d'atteindre une résolution suffisante pour résoudre les modes individuels du laser, distants de 3 GHz, grâce à une matrice de détecteurs CCD [6]. Leur dispositif dont la limite de résolution atteint 1.2 GHz, permet d'enregistrer une dizaines de nanomètres simultanément autour de 633 nm fig: 2.10 en 5 ms. La sensibilité du dispositif n'est pas évaluée toutefois l'effet d'atténuation due à la présence de d'iode moléculaire gazeux sont clairement visibles sur les modes individuels du peigne.

L'idée de l'utilisation du VIPA est ensuite reprise par le groupe de Ye [117; 118] qui l'utilise de façon concomitante à une cavité de finesse très élevée (~ 30000) afin de produire un instrument conjugant haute sensibilité et haute résolution. Avec une cavité d'une telle finesse la stabilisation du peigne sur la cavité serait très complexe à réaliser. Ainsi, afin de simplifier le dispositif, la longueur de la cavité est modulée à 1.5 kHz autour de la résonance de sorte que le peigne soit en résonance avec la cavité pendant environ 1/3 du temps. Cette méthode permet d'atteindre une sensibilité de $8 \times 10^{-10} \text{cm}^{-1}$ en 30 secondes et un NEA par éléments spectraux de $6 \times 10^{-11} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ce qui est encore à l'heure actuelle l'une des meilleure sensibilité rapportée pour une technique de spectroscopie à un peigne. Toutefois elle ne permet toujours pas de faire un usage simultané de la totalité du peigne de fréquence et nécessite l'acquisition séquentielle de spectres couvrant un intervalle spectral de 25 nm de larges mis ensuite bout à bout pour former un

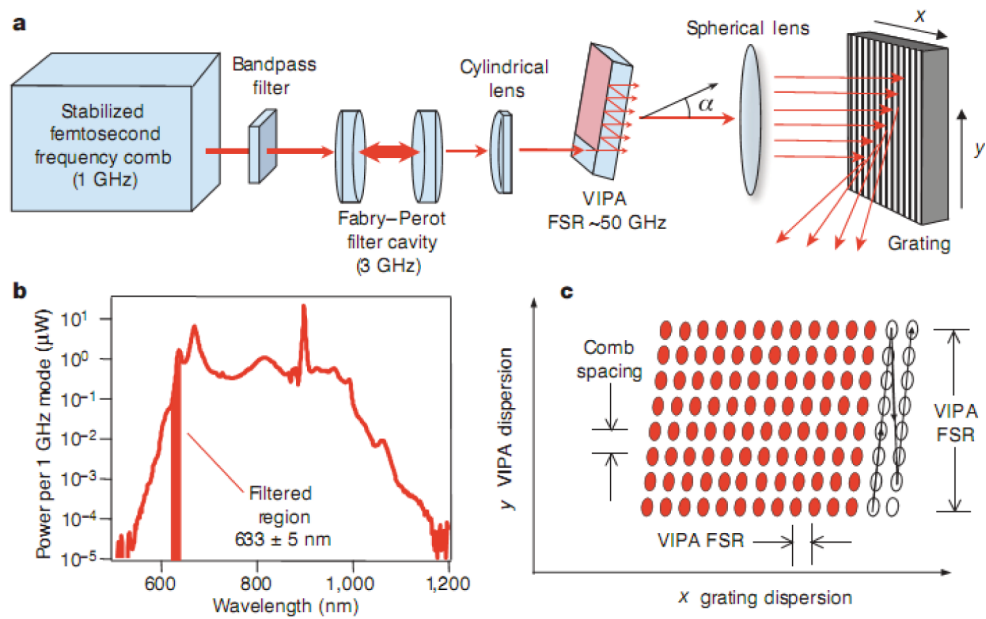


FIGURE 2.10 – Schéma de principe de l'expérience reproduite d'après la référence [6]. Un peigne de fréquences basé sur un laser Titane:Saphir est tout d'abord filtré de manière à ne couvrir que 10 nm autour de 633 nm. Une cavité Fabry-Perot de finesse 300 permet de ne transmettre qu'un mode du laser sur trois. Le signal est ensuite dispersé dans deux dimensions par la succession du VIPA et du réseau. Enfin il est recueilli sur une matrice de détecteurs

domaine spectral d'analyse de plus de 200 nm. De plus contrairement à l'expérience de Diddams et al. [6] la limite de résolution atteinte, bien que meilleure (800 MHz), ne permet pas de résoudre les dents du peigne dont l'écart est de 100 MHz.

2.5.2 Association peigne de fréquences/spectromètre à transformée de Fourier

En 2007, l'équipe dans laquelle j'ai effectué ma thèse propose un moyen de dépasser les limitations occasionnée par l'utilisation du spectromètre dispersif dans les méthodes mettant en oeuvre les peignes de fréquences en remplaçant ce dernier par le spectromètre par transformation de Fourier.

En effet, dans les expériences précédentes l'utilisation du spectromètre à réseau ne permet pas de faire usage de la totalité de l'émission spectrale des peignes. De plus sa résolution est trop faible pour permettre l'observation de raies de gaz à basse pression dont la largeur est principalement limitée par effet Doppler. Les expériences conduites par Julien Mandon [35] ont consisté dans un premier temps à faire usage d'un laser femtoseconde à modes verrouillés en phase comme d'une source "blanche" (fig: 2.11).

En effet, on peut voir le spectre d'un laser femtoseconde comme une source de lumière très éten-

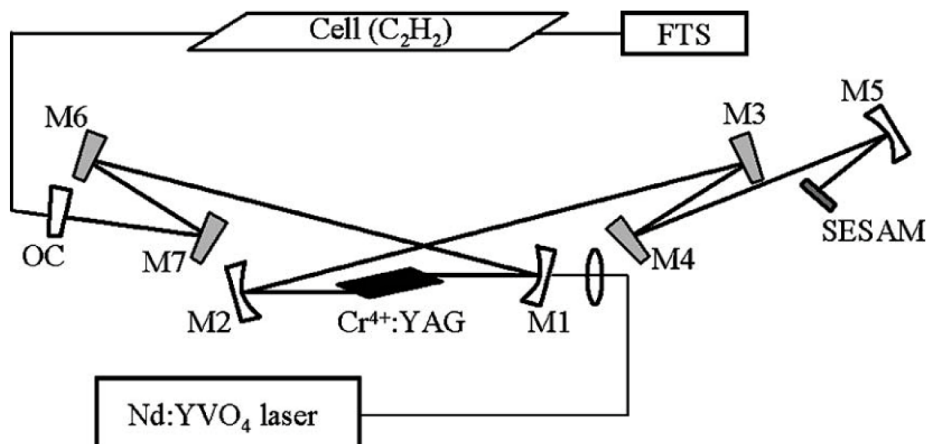


FIGURE 2.11 – Schéma de principe de l'expérience. Un laser femtosecondes à modes bloqué basé sur un cristal de $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ est envoyé au travers d'un échantillon gazeux dans un spectromètre par transformation de Fourier

due spectralement et dont la luminance spectrale est cent mille fois supérieure à celle des sources blanches utilisées traditionnellement en spectroscopie par transformation de Fourier. A rapport signal sur bruit identiques l'utilisation du laser permet de réduire le temps d'acquisition de plus de deux ordres de grandeurs [119].

Bien que l'émission du laser n'atteigne pas la largeur spectrale d'une lampe à incandescence, il est possible de l'étendre notablement, en tirant parti de la très forte intensité crête des impulsions délivrées du laser pour générer des supercontinua dans des fibres microstructurées [120]. L'intérêt de cette méthode est d'être facilement adaptable aux instruments déjà existants car elle ne consiste qu'en un changement de la source de lumière utilisée. La forte luminance spectrale du laser peut aussi être mise à profit pour augmenter la longueur d'interaction du rayonnement avec l'échantillon au moyen d'une cuve à passages multiples de type White permettant d'atteindre des longueurs d'interaction de plus de 150 m et un NEA par élément spectral de $5 \times 10^{-9} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

Bien que cette expérience fasse la démonstration de l'intérêt des lasers femtosecondes à modes verrouillés en phase comme source lumineuse, elle ne fait pas usage de la structure particulière du peigne de fréquences.

À partir de 2008, Mandon et al proposent d'utiliser la structure en peigne afin de réaliser une expérience de spectroscopie inspirée de la spectroscopie par modulation de fréquence [121]. Le principe (fig: 2.12) consiste à remplacer le monodétecteur de l'interféromètre de Michelson (FTS) de la figure 2.11 par un dispositif de détection synchrone afin de réaliser la détection à la fréquence de répétition des impulsions. Cette technique peut permettre de réduire le bruit de flicker dont

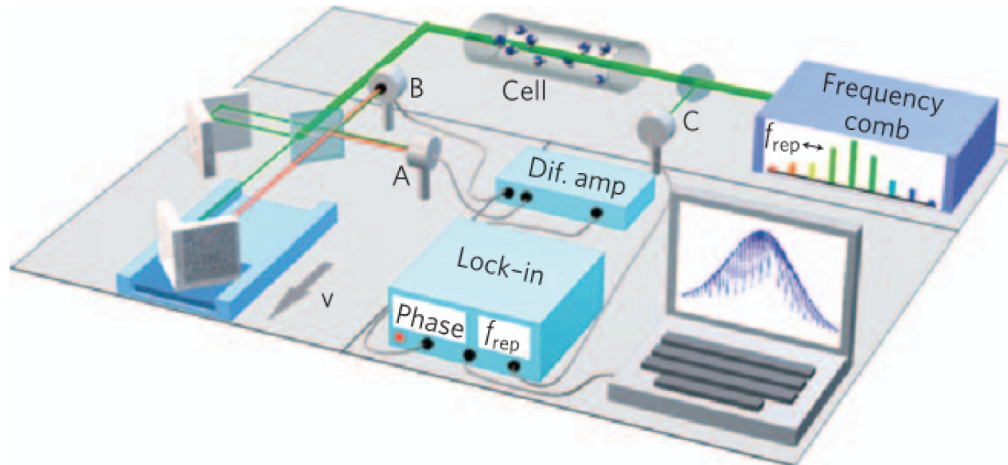


FIGURE 2.12 – Schéma de principe de l'expérience de spectroscopie par modulation de fréquence de grande étendue spectrale d'après la référence [7]. Le peigne de fréquence est envoyé au travers un échantillon dans un spectromètre à transformé de Fourier. Le signal est enregistré de façon synchrone à la fréquence de répétition des impulsions

l'importance est inversement proportionnelle à la fréquence à laquelle est effectuée la détection. Sa mise en oeuvre [7] permet d'atteindre un NEA par élément spectral de $5 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ principalement limité par la dynamique de mesure du détecteur synchrone commercial employé qui limite le rapport signal à bruit obtenu sur le signal interférométrique à grande différence de marche.

Si on la compare aux méthodes de spectroscopie par peignes de fréquences qui utilisent des réseaux, l'utilisation du spectromètre par transformation de Fourier permet une exploitation intégrale de l'étendue spectrale délivrée par le laser et cela de façon simultanée. Le couplage à des cavités à réflexions multiples s'il procure une moins bonne sensibilité que celui à des cavités de haute finesse s'avère en revanche beaucoup plus facile à réaliser, et ne nécessite pas le développement d'une lourde électronique de stabilisation.

2.5.3 Association peigne de fréquences/cavité de haute finesse/spectromètre à transformée de Fourier

Récemment le groupe de Michel Herman a rapporté la mise en place d'une expérience qui tente de faire la synthèse entre la très bonne sensibilité procurée par l'utilisation d'une cavité de haute finesse et le large domaine spectral d'analyse du spectromètre par transformation de Fourier [8]. L'expérience consiste à coupler un laser à modes verrouillés en phase à une cavité optique

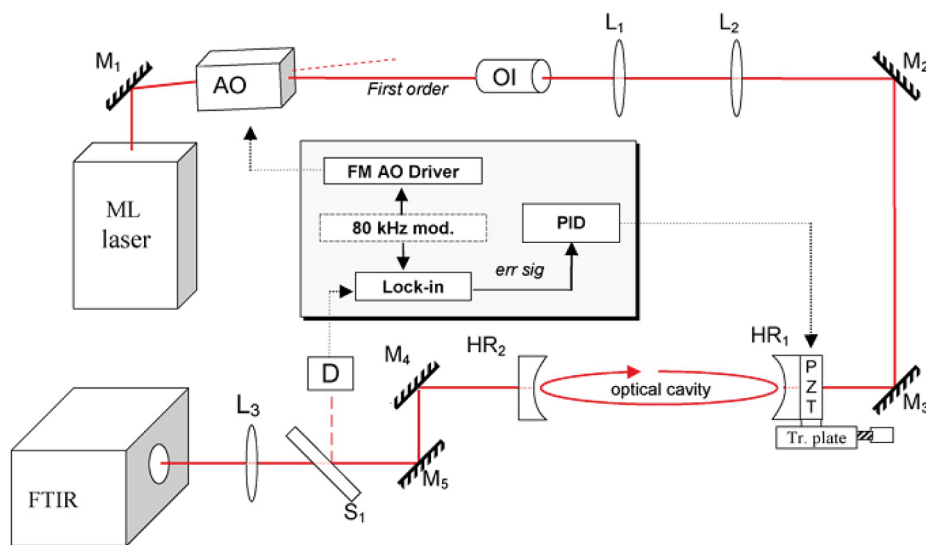


FIGURE 2.13 – Schéma de principe de l'expérience reproduit d'après [8]. Un laser Titane:Saphir à modes verrouillé est envoyé à travers une cavité de haute finesse vers un spectromètre à transformé de Fourier. Le signal détecté en sortie de cavité est utilisé pour réaliser l'accord entre la cavité et le laser en jouant sur la longueur de la cavité

($F=44$) contenant l'échantillon, le signal étant ensuite analysé au moyen d'un interféromètre de Fourier (fig: 2.13). Deux schémas de couplage du peigne à la cavité sont proposés et mis en oeuvre: le premier consiste à moduler l'intervalle spectral libre de la cavité autour de la fréquence de répétition du laser afin que chaque mode du laser soit statistiquement également transmis. Le second nécessite l'asservissement de la cavité sur le laser. S'il présente l'avantage d'être plus simple à mettre en oeuvre le premier schéma réduit la quantité de photon détectée par rapport au premier puisque le laser n'est pas couplé de façon permanente à la cavité ainsi Herman rapporte pour le schéma numéro deux un signal à bruit augmenté de 30 par rapport au premier. La technique permet d'obtenir un spectre s'étendant sur 9 nm autour de 763 nm avec une limite de résolution de 3 Ghz et une sensibilité de $3 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ en près de 17 minutes correspondant à un NEA par élément spectral de $3 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

Si on la compare aux méthodes de spectroscopie par peigne de fréquences utilisant le spectromètre dispersifs et à celle utilisant le spectromètre à transformée de Fourier, cette technique s'avère moins sensible. Cette moindre sensibilité est en grande partie due à l'utilisation d'une cavité de finesse très médiocre (seulement 44) découlant sans doute d'une absence de stabilisation active des modes du peigne et de la présence d'un fort bruit de phase sur le laser. Elle constitue néanmoins une approche intéressante qui pourrait potentiellement égaler les techniques les plus sensibles [117; 118].

2.5.4 Conclusion

Après avoir révolutionné le domaine de la métrologie des fréquences optiques, le peigne de fréquences optique commence à révéler son utilité pour la spectroscopie optique. Quelques groupes de recherche ont ainsi mis à profit ses caractéristiques: un large domaine spectral d'émission, une structure discrète et une luminance spectrale importante, pour développer de nouvelles techniques spectroscopiques s'avérant à la fois très sensibles et résolues sur de grands domaines d'analyse. Ces techniques peuvent être classés en trois approches: la première consiste à faire usage de sa structure pour coupler de manière efficace le peigne à une cavité de haute finesse. Inspirées des techniques de spectroscopie par laser accordable, ces techniques présentent actuellement la plus grande sensibilité mais l'utilisation de spectromètres dispersifs leur confère un très faible domaine spectral d'analyse simultané et une résolution ultimement limitée au GHz. La deuxième approche consiste à utiliser de concert le peigne de fréquences avec l'interféromètre de Fourier de manière à augmenter considérablement les performances de ce dernier par la mise en oeuvre de techniques de multi-passage et de détection synchrone. Le domaine d'analyse n'étant alors limité que par l'étendue spectrale du peigne utilisé. La troisième et dernière approche encore au stade de démonstration de principe consiste à mêler les avantages respectifs des deux premières mais sa mise en oeuvre n'est pour l'instant pas encore optimale.

A l'heure actuelle, une toute autre approche de la spectroscopie optique utilisant les peignes de fréquences est en train d'émerger et a le potentiel de transcender les méthodes décrites dans ce chapitre. Inspirée de la spectroscopie par transformation de Fourier, mais libérée des contraintes liées à l'utilisation de l'interféromètre de Michelson elle atteint déjà des performances exceptionnelles en terme de rapidité d'analyse et de sensibilité. Cette nouvelle technique est la spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences (Fourier Transform - Frequency Combs Spectroscopy). La description de son principe ainsi que de ses principaux avantages fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

LA SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES DE FRÉQUENCES

3.1 Introduction

Ce chapitre présente, la technique de spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquence. Dans une première partie nous présentons le principe de la méthode appuyé par une description temporelle et fréquentielle de la mesure. Nous comparons ensuite ses caractéristiques théoriques à celles de la spectroscopie de Fourier telle qu'elle est pratiquée de manière classique, avec l'interféromètre de Michelson afin d'évaluer le gain en terme de performances entre les deux méthodes. Le choix des paramètres expérimentaux optimaux pour l'acquisition d'un spectre est expliqué et les conséquences de paramètres expérimentaux erronés sont décrits. Enfin une revue des quelques expériences de spectroscopie à deux peignes déjà rapportées est effectuée.

3.2 Contexte

La spectroscopie à deux peignes de fréquences est une technique récente proposée pour la première fois par Stephan Schiller en 2002 [34]. Son développement répond aux enjeux exposés dans le chapitre 2. Son principe consiste à faire battre deux lasers peignes de fréquences dont les degrés de libertés sont judicieusement choisis afin d'opérer une démultiplication du signal optique vers un domaine de plus basse fréquence permettant ainsi de le mesurer. En cela il peut être assimilé à celui de l'interféromètre de Michelson dont le rôle est aussi d'opérer une démultiplication de fréquences (cf chapitre 2). Néanmoins à la différence de ce dernier, cette démultiplication s'opère sans qu'il ne soit fait usage d'aucune partie mobile. Il en résulte un instrument très rapide, permettant un large domaine spectral d'analyse et dont l'exactitude n'est ultimement limité que par la stabilité des peignes utilisé. La première mise en oeuvre expérimentale de ce type d'instrument n'a été conduite qu'en 2004 par Fritz Keilmann [9]. Depuis, quelques équipes de recherches à travers le monde versées dans le développement instrumental développent des expériences basés sur des interféromètres à deux peignes.

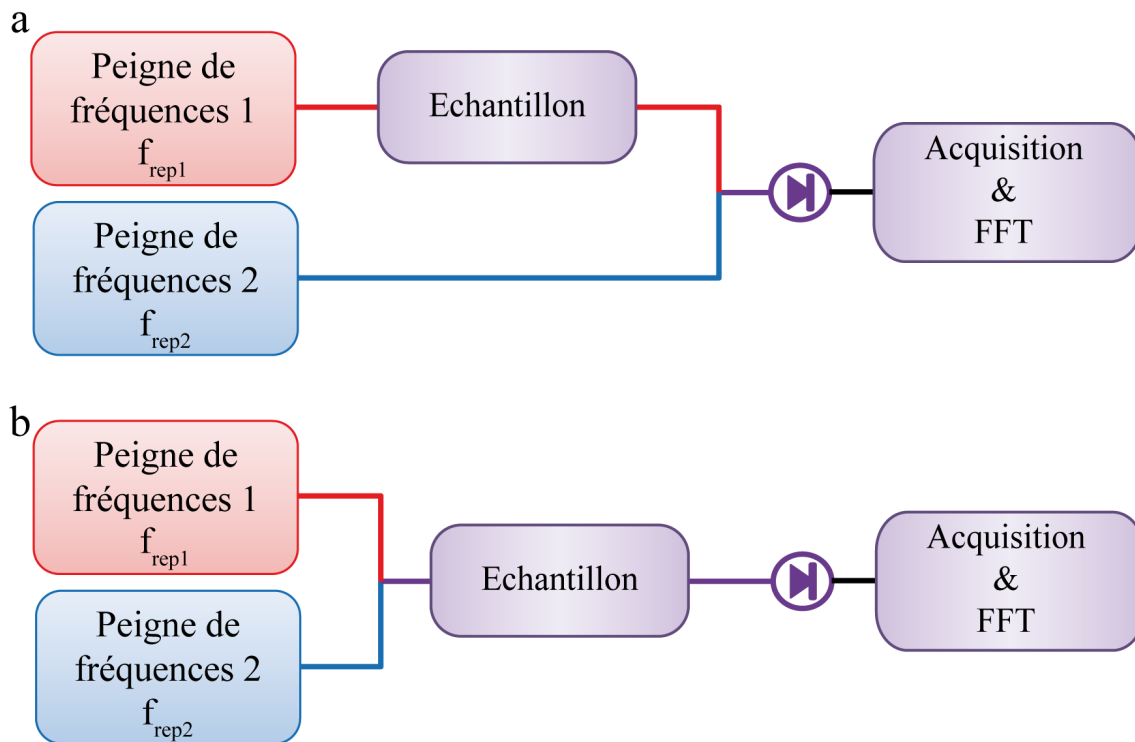


FIGURE 3.1 – Schéma de principe d'un spectromètre par transformation de Fourier utilisant deux peignes de fréquences optiques. Les deux oscillateurs lasers de fréquences de répétition f_{rep1} et f_{rep2} différentes interfèrent sur une mélangeuse, le signal résultant est envoyé sur une photodiode puis enregistré. Sa transformation de Fourier permet l'obtention du spectre. L'échantillon peut être placé sur le trajet d'un laser (configuration **a**) ou des deux lasers (configuration **b**). Ces deux configurations ne sont pas équivalentes

3.3 Principe

3.3.1 Vue générale

Cette méthode repose sur l'utilisation de deux peignes de fréquences optiques de taux de répétition légèrement différents (fig: 3.1). Les deux peignes sont superposés et produisent un signal radiofréquence résultat du battement de chacun des modes longitudinaux d'un peigne avec ceux de l'autre peigne. Ce signal est filtré de manière à éviter des phénomènes d'aliasing et enregistré en fonction du temps grâce à un système de détection et d'acquisition rapide; sa transformation de Fourier permet la restitution du spectre. L'échantillon à analyser peut être placé sur le parcours des deux lasers après recombinaison, dans une configuration symétrique très analogue à celle utilisée en spectroscopie de Fourier traditionnelle. Il est aussi possible de placer l'échantillon sur le chemin d'un seul des deux lasers en ce cas, l'interféromètre est asymétrique et son fonctionnement peut être assimilé à celui de la spectroscopie de Fourier de dispersion [122] dans laquelle l'échantillon est placé dans un bras de l'interféromètre. Dans cette partie nous décrivons les deux configurations tout en considérant leurs avantages et inconvénients respectifs. Expérimentalement toutefois, la configuration asymétrique est celle que nous avons privilégiée.

3.3.2 Principe de la mesure

3.3.2.1 Description temporelle

Lorsqu'une impulsion laser de courte durée traverse un milieu contenant des espèces moléculaires et si ces molécules présentent des transitions rovibrationnelles dont les énergies sont situées dans le domaine spectral d'émission du laser alors ces molécules subissent un phénomène d'oscillations forcées entre deux états rovibrationnels. Lorsque s'interrompt l'excitation lumineuse, les molécules reviennent progressivement à leur état d'énergie initial en oscillant entre les deux états et en ré-émettant un signal de précession libre cohérent, de même fréquence et dans la direction de propagation du champ électrique laser [123; 124]. L'amplitude de ce signal décroît exponentiellement avec le temps et sa durée est liée à la durée de vie ou temps de cohérence des transitions radiatives excitées par l'impulsion. Elle est inversement proportionnelle à la largeur des transitions observées et typiquement de l'ordre de la nanoseconde pour des transitions dont la largeur est limitée par effet Doppler. Ce signal est en outre modulé à une fréquence de l'ordre de la centaine de térahertz (pour le domaine de l'infrarouge proche) ce qui en exclu l'observation directe. En faisant battre ce signal de façon asynchrone avec un second laser peigne de fréquences ayant une fréquence de répétition légèrement différente on obtient une analyse stroboscopique du phénomène. Le second peigne vient sonder l'information contenue dans le premier avec un retard qui varie linéairement avec le temps. Le dispositif est ainsi analogue aux interféromètres de Michelson, la différence de taux de répétition crée un retard variable similaire à celui que procure le bras mobile du Michelson. De façon plus formelle, dans le domaine temporel le champ électrique émis par un peigne de fréquences de fréquence de répétition $f_{rep,1}$ et possédant un décalage porteuse-enveloppe $f_{0,1}$ peut se noter comme la somme des composantes de Fourier qui le composent en raison de sa nature périodique soit :

$$E_{peigne1}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{1,n} e^{2\pi i(f_{0,1} + n f_{rep,1})t} + c.c.$$

$A_{1,n}$ représentant l'amplitude de la dent n de fréquence $\nu_n = f_{0,1} + n f_{rep,1}$. Au passage à travers un échantillon gazeux, ce champ électrique est modifié de sorte que chacune de ses fréquences subit un déphasage $\phi(\nu_n)$ et une absorption $\delta(\nu_n)$ chromatiques, c'est à dire faisant état d'une dépendance en fréquence, due à l'échantillon. L'expression du champ devient alors:

$$E'_{peigne1}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{1,n} e^{2\pi i(f_{0,1} + n f_{rep,1})t} e^{-\delta(\nu_n) - i\phi(\nu_n)} + c.c.$$

En superposant ce peigne avec un second peigne qui n'a pas interagit avec l'échantillon (configuration asymétrique) et qui possède un taux de répétition $f_{rep,2}$ différent tel que $f_{rep,1} = f_{rep,2}(1 + a)$ et un décalage porteuse enveloppe propre $f_{0,2}$ on obtient un champ électrique dont l'expression est la somme des deux champs:

$$E'_{peigne1}(t) + E_{peigne2} = \sum_{n=0}^{\infty} A_{1,n} e^{2\pi i(f_{0,1} + n f_{rep,1})t} e^{-\delta(v_n) - i\phi(v_n)} + A_{2,n} e^{2\pi i(f_{0,2} + n f_{rep,2})t} + c.c.$$

Ce signal est ensuite recueilli sur un détecteur, qui délivre un courant, idéalement proportionnel à l'intensité du champ:

$$I_t \propto (E'_{peigne1}(t) + E_{peigne2}) \overline{(E'_{peigne1}(t) + E_{peigne2})}$$

Ce signal d'interférence est constitué d'une multitude de signaux sinusoïdaux qui modulent son intensité, résultant du battement de chacun des modes d'un peigne avec chacun des modes de l'autre peigne. Sa décomposition peut s'écrire

$$\begin{aligned} I(t) &\propto \sum_{n=0}^{\infty} [(A_{1,n}^2 e^{-2\delta(v_n)} + A_{2,n}^2) & [1] \\ &+ 2A_{1,n}A_{2,n} e^{-\delta(v_n)} \cos(2\pi(\Delta f_0 + n f_{rep,2})t - \phi(v_n)) & [2] \\ &+ 2A_{1,n}A_{2,n-1} e^{-\delta(v_n)} \cos(2\pi(\Delta f_0 + n f_{rep,2} + f_{rep,2})t - \phi(v_n)) & [3] \\ &+ 2A_{1,n}A_{2,n+1} e^{-\delta(v_n)} \cos(2\pi(-\Delta f_0 - n f_{rep,2} + f_{rep,2})t + \phi(v_n)) & [4] \\ &+ 2A_{1,n}A_{1,n-1} e^{-\delta(v_n) - \delta(v_{n-1})} \cos(2\pi(f_{rep,2} + a f_{rep,2})t - (\phi(v_n) - \phi(v_{n-1}))) & [5] \\ &+ 2A_{1,n+1}A_{1,n} e^{-\delta(v_{n+1}) - \delta(v_n)} \cos(2\pi(f_{rep,2} + a f_{rep,2})t - (\phi(v_{n+1}) - \phi(v_n))) & [6] \\ &+ 2(A_{2,n}A_{2,n-1} + A_{2,n}A_{2,n+1}) \cos(2\pi f_{rep,2}t) & [7] \\ &+ \text{termes de modulation à plus hautes fréquences}] & [8] \end{aligned}$$

Si l'on étudie la façon dont se décompose ce signal, on remarque tout d'abord que le terme [1] est un terme d'intensité constante sur lequel va s'inscrire le signal interférométrique. Le terme [2] est une somme de signaux sinusoïdaux résultat du battements entre dents de même ordre (n) des deux peignes. Il contient toute l'information spectroscopique (l'atténuation, $\delta(v_n)$ et le déphasage $\phi(v_n)$) enregistrée par le peigne au passage à travers l'échantillon. Cette information peut être exploitée car chacune des fréquences optiques située à la fréquence $v_n = n f_{rep,1} + f_{0,1}$ est retranscrite de façon inambigüe à la fréquence $\Delta f_0 + n f_{rep,2}$. C'est ce signal qui constitue notre interférogramme. Les autres termes [3,4,5,6] étant le résultat des battements entre dents d'ordre différents ils contiennent la même information mais se situent dans d'autres intervalles de fréquence plus élevés, il suffit de les filtrer électroniquement pour ne pas les enregistrer. Ce filtrage est nécessaire

car ces signaux étant situés à plus grandes fréquences on court le risque de voir le système d'acquisition les sous-échantillonner et par conséquent, ces signaux pourraient se replier sur le signal perturbant la qualité des mesures. On remarque que toutes ces sinusoïdes présentent, par ailleurs, une phase identique (à l'exception notable des quelques fréquences ν_n ayant subi un déphasage $\phi(\nu_n)$ non nul au passage à travers l'échantillon). Concrètement cela se traduit par de très fortes augmentations de l'amplitude du signal du signal interférométrique chaque fois que les sinusoïdes sont en phase, ce qui se produit avec une période $T = 1/(f_{rep2} - f_{rep1})$. Physiquement, il s'agit du résultat de la superposition temporelle périodique des impulsions provenant des deux lasers, à cet instant, le retard est nul entre les impulsions des deux peignes et le signal interférométrique atteint, logiquement, son maximum. Ce phénomène est dans une certaine mesure similaire à celui rencontrée en spectroscopie de Fourier avec l'interféromètre de Michelson où lorsque la différence de marche est nulle on voit apparaître un pic de forte intensité. La différence réside dans le fait que dans le cas d'un interféromètre de Michelson utilisé avec une source de lumière incohérente ce pic ne se reproduit pas périodiquement lorsqu'on fait croître la différence de marche. Cette variation très forte de l'amplitude du signal ne va pas sans poser quelques problèmes de dynamique qui sont abordés dans le chapitre 4. Il est intéressant de comparer l'interférogramme ainsi obtenu dans le cas de la configuration asymétrique (fig: 3.1 a):

$$I'_{asymétrique}(t) \propto \sum_{n=0}^{\infty} 2A_{1,n}A_{2,n}e^{-\delta(\nu_n)} \cos(2\pi(\Delta f_0 + an f_{rep2})t - \phi(\nu_n))$$

à celui enregistré dans le cas d'une configuration symétrique (fig: 3.1 b) où les deux peignes sont recombinaés avant l'échantillon et subissent donc chacun déphasage et absorption:

$$I'_{symétrique}(t) \propto \sum_{n=0}^{\infty} 2A_{1,n}A_{2,n}e^{-\delta(\nu_{1,n})-\delta(\nu_{2,n})} \cos\left(2\pi(\Delta f_0 + an f_{rep2})t - (\phi(\nu_{1,n}) - \phi(\nu_{2,n}))\right)$$

$\delta(\nu_{1,n})$ et $\phi(\nu_{1,n})$ étant respectivement l'absorption et la phase rencontrées par la dent de fréquence $\nu_{1,n}$ du peigne 1 et $\delta(\nu_{2,n})$ et $\phi(\nu_{2,n})$ celles rencontrées par le peigne 2.

Dans le cas où l'absorption et la phase varient lentement avec la fréquence, c'est-à-dire dans le cas où l'on sonde des transitions larges par rapport à la différence de fréquence entre dents du même ordre des deux peignes on peut écrire $\delta(\nu_{1,n}) = \delta(\nu_{2,n}) = \delta(\nu_n)$ et $\phi(\nu_{1,n}) = \phi(\nu_{2,n}) = \phi(\nu_n)$. La configuration symétrique est dans ce cas deux fois plus sensible que la configuration asymétrique puisque l'absorption est deux fois plus intense. L'inconvénient est que dans ce cas, l'information relative à la dispersion de l'échantillon disparaît totalement de l'interférogramme au

contraire de la configuration asymétrique qui la conserve.

Dans le cas où l'absorption et la phase varient très fortement avec la fréquence, c'est à dire, en pratique, s'il l'on mesure des transitions très étroites, alors il se peut que la phase et l'absorption rencontrées par les dents de deux peignes soient très différentes. En ce cas la configuration symétrique perd son avantage en terme de sensibilité améliorée par rapport à la configuration asymétrique. Elle peut même potentiellement amener à des erreurs d'interprétation des spectres car alors des informations spectrales différentes (celles aux fréquences $\nu_{1,n}$ et $\nu_{2,n}$) sont mélangées et apparaissent toutefois à la même fréquence dans l'interférogramme (et donc le spectre démultiplié). Il convient donc alors de repasser à une configuration asymétrique ou de considérer l'utilisation de peignes de fréquences ayant des taux de répétition moins élevés de manière à échantillonner le spectre d'absorption avec une meilleure résolution.

Une autre différence notable entre les deux configurations est l'allure de l'interférogramme. Celui-ci sera symétrique par rapport au point de retard nul entre les impulsions des deux peignes dans le cas de la configuration symétrique, et asymétrique pour l'autre configuration (fig: 3.2). Dans les deux cas, la transformation de Fourier de l'interférogramme permet l'obtention du spectre.

3.3.2.2 Description fréquentielle

D'un point de vue fréquentiel, équivalent, la spectroscopie à deux peignes peut être vue comme une technique de spectroscopie laser multihétérodyne. Le principe est illustré par la figure 3.3. Chaque dent d'un premier peigne bat avec les dents d'un second peigne de fréquence de répétition différente pour créer une multitude de peignes de fréquences dans le domaine radiofréquences. On filtre ensuite fréquentiellement le signal obtenu pour ne conserver que les battements entre dents les plus proches des deux peignes. Cette représentation de principe ne tient pas compte de la fonction d'appareil de l'interféromètre. En effet, comme en spectroscopie de Fourier traditionnelle, dans la réalité, la distribution spectrale radio-fréquence, obtenue par le battement des deux peignes est convoluée par une fonction d'appareil liée à la pondération appliquée aux échantillons temporels de l'interférogramme. En spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences, en raison de l'absence de dispositif mécanique et de la brièveté de mesures, le principal effet de nature instrumental contribuant à la fonction d'appareil est lié à la durée limitée de l'expérience et a pour conséquence la convolution du spectre par une fonction sinus cardinal. En fonction du

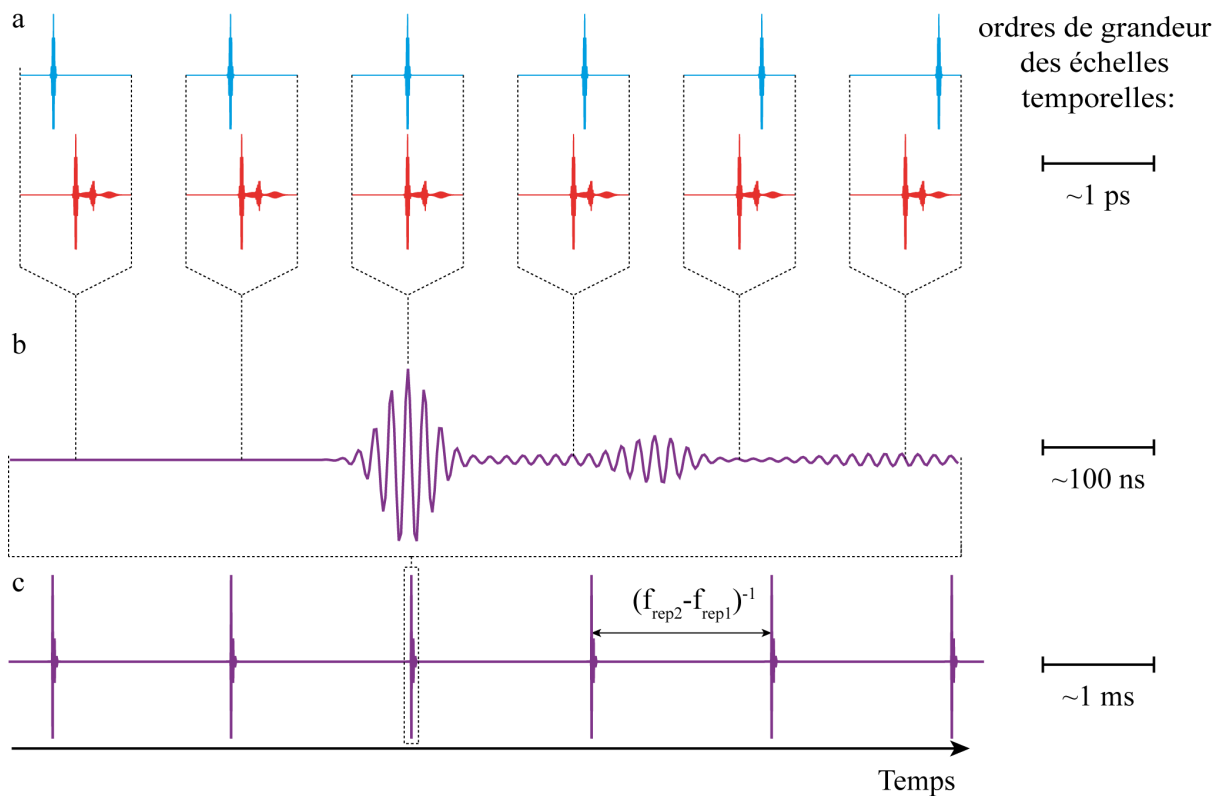


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de l'interféromètre à deux peignes dans le domaine temporel dans le cas de la configuration où un seul peigne passe à travers l'échantillon. a. Train d'impulsions temporel des deux lasers: le peigne 1 (en rouge) subit absorption et déphasage en traversant l'échantillon gazeux, il en résulte l'apparition d'une traînée en arrière des impulsions. Le peigne 2 (en bleu) possède une fréquence de répétition légèrement différente et permet d'échantillonner le peigne 1 de manière asynchrone. b. Interférogramme résultant après filtrage fréquentiel; on note l'apparition d'un fort signal d'interférence lorsque les maxima des impulsions des deux peignes se superposent. c. Signal interférométrique: les impulsions des deux lasers se superposent de manière périodique avec une fréquence de $f_{\text{rep}2} - f_{\text{rep}1}$, l'interférogramme possède donc une structure périodique

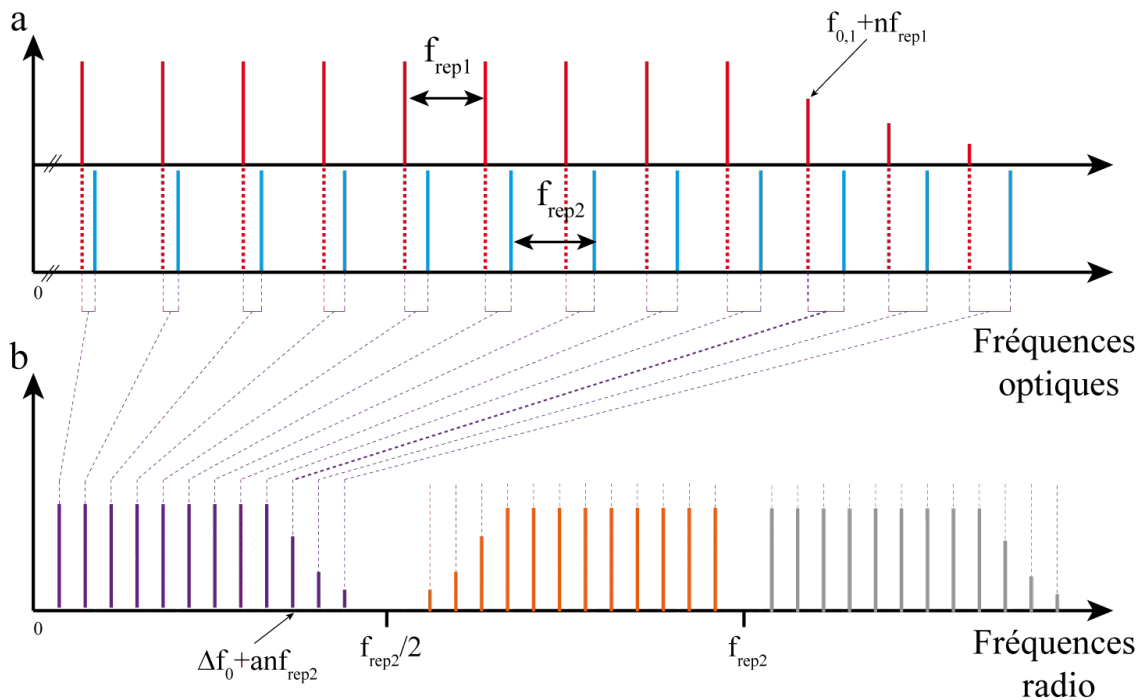


FIGURE 3.3 – Schéma de principe de l'interféromètre à deux peignes dans le domaine fréquentiel. *a.* Peignes de fréquences dans le domaine optique. Le battement des deux peignes crée une multitude de peignes de fréquence. *b.* Chacune des fréquences optiques est ainsi représentée de manière inambiguë dans le domaine des fréquences radios. En violet: battements entre dents de même ordre des deux peignes. En orange: battements entre les dents d'ordre n du peigne 1 et celles d'ordre $n + 1$ du peigne 2. En gris: battements entre les dents d'ordre n du peigne 1 et celles d'ordre $n - 1$ du peigne 2

temps de mesure, cette fonction peut-être plus ou moins large, ne permettant pas de distinguer les dents du peigne à des limites de résolution supérieures à l'écart entre deux dents.

3.3.3 Avantages par rapport à la spectroscopie de Fourier classique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la spectroscopie de Fourier telle qu'elle est pratiquée classiquement connaît principalement deux limitations résidant dans l'utilisation de sources de lumière incohérentes d'une part et de l'interféromètre de Michelson, d'autre part. La spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences dépasse ces limitations et présente donc, de ce fait, plusieurs avantages importants. Tout d'abord, l'abandon de l'interféromètre de Michelson et des contraintes mécaniques qui lui sont associés, au profit d'un dispositif sans aucune partie mécanique permet une conception beaucoup plus compacte et robuste. De plus, dès lors que la démultiplication des fréquences optiques ne repose plus sur le déplacement d'un miroir mobile (nécessairement limité en terme de vitesse et de course maximale), elle peut être réalisée vers des fréquences bien plus hautes. Ainsi alors que typiquement un spectromètre par transformation de Fourier traditionnel va générer des signaux dont les fréquences sont de l'ordre de quelques kHz résultant d'un déplacement de son miroir mobile de quelques centimètres par seconde, le spectro-

mètre à deux peigne produit des fréquences de 3 à 4 ordre de grandeur plus élevé, de l'ordre de la dizaine de MHz. Cette particularité implique qu'à limite de résolution équivalente, le spectromètre à deux peignes est beaucoup plus rapide. En outre, la luminance spectrale des sources peigne de fréquence est de 4 à 5 ordres de grandeurs plus élevées que celle des lampes blanches; associé au fait que l'interférogramme est modulé à plus haute fréquence cela implique qu'il faille moins de temps pour atteindre un même rapport signal à bruit (le bruit technique évoluant en $1/f$). Ainsi, au total, le gain en terme de vitesse d'expérience peut ainsi s'élever à plus d'un million (cf. chapitre 4) et l'acquisition de spectres à résolution Doppler ne nécessiter plus que quelques dizaines de microsecondes contre plusieurs minutes auparavant. L'autre avantage de l'utilisation de sources de lumière de grande luminance spectrale et de grande cohérence, est qu'elles peuvent être mises à profit, tout comme dans les techniques de spectroscopie par laser accordable, pour augmenter de manière considérable les longueurs effectives d'interaction avec l'échantillon gazeux grâce à l'utilisation de cuves à passages multiples ou de cavités de haute finesse. Contrairement aux sources étendues incohérentes ces lasers peuvent, en outre, être focalisés de manière atteindre une très grande résolution spatiale. La structure en peigne s'avère quant à elle un excellent moyen d'étalonnage en fréquence des spectres. En spectroscopie de Fourier classique cet étalonnage, réalisé au moyen de références moléculaires dont les fréquences sont très précisément connues, procure au mieux une inexactitude relative de l'ordre de 10^{-9} sur les positions des raies du gaz observé. Les positions des dents d'un peigne de fréquences peuvent quant à elle être connues avec une inexactitude qui dépend de la référence de fréquence micro-onde utilisée pour leur stabilisation. L'exactitude relative sur leurs positions peut ainsi potentiellement aller jusqu'à 10^{-16} et procure ainsi une connaissance de l'échelle des fréquence de qualité métrologique.

3.3.4 Choix des paramètres expérimentaux et implications

Le choix de paramètres adéquats pour une expérience de spectrométrie de Fourier par peignes de fréquences est un élément déterminant de la qualité des mesures réalisées. Considérant un interféromètre constitué de deux peignes, en général ces paramètres sont au nombre de quatre:

- la différence des taux de répétition des deux peignes : Δf_{rep}
- la différence de décalage fréquentiel porteuse-enveloppe des deux peignes : Δf_0
- la fréquence d'acquisition : f_{acq}
- la durée de l'acquisition : T

3.3.4.1 Choix de la différence de fréquence de répétition

La différence de taux de répétition entre les deux lasers Δf_{rep} influe directement sur le phénomène de démultiplication à travers la position des battements dans le domaine radiofréquence. En effet, après passage par le spectromètre, chacune des fréquences optiques composant le peigne analysant l'échantillon et de fréquence $\nu_n = n f_{rep1} + f_{0,1}$ se voit créée, par battement avec le second peigne, une image dans le domaine radio, de fréquence $f_n = \Delta f_0 + a n f_{rep2}$ où a est le facteur de démultiplication en fréquence et s'exprime:

$$a = \frac{f_{rep,2} - f_{rep,1}}{f_{rep,2}} = \frac{\Delta f_{rep}}{f_{rep,2}}$$

La largeur du spectre démultiplié Δf dans le domaine RF s'obtient ainsi en multipliant sa largeur dans le domaine optique $\Delta \nu$ (la largeur spectrale des peignes de fréquences employés) par le facteur de démultiplication:

$$\Delta f = a \Delta \nu = \frac{\Delta f_{rep} \Delta \nu}{f_{rep,2}}$$

La différence de taux de répétition entre les deux lasers détermine aussi la durée de l'expérience. En effet, si on regarde les choses d'un point de vue temporel (fig:3.2), plus la différence de fréquence de répétition est importante et plus grand est l'incrément de retard optique entre les impulsions successives des deux lasers. Le retard optique maximal atteint étant, comme en spectroscopie de Fourier traditionnelle, inversement proportionnel à la limite de résolution instrumentale, il en résulte naturellement que plus les différences de taux de répétition entre les deux peignes seront grandes et plus rapide est le temps d'analyse pour une limite de résolution identique. Il apparaît donc souhaitable de mettre en oeuvre la plus grande différence de fréquence de répétition possible car elle permet de diminuer le temps de l'expérience, les deux quantités étant inversement proportionnelles. Un avantage résultant directement d'une expérience plus rapide est de limiter la dérive en fréquence des peignes durant la durée de l'expérience dans le cas où leurs deux degrés de liberté ne sont pas totalement asservis.

Le fait qu'elle influe directement sur la largeur du spectre démultiplié implique, néanmoins une limite à cette différence de taux de répétition au delà de laquelle le spectre démultiplié va littéralement déborder du domaine d'analyse, l'intervalle spectral libre démultiplié, faisant apparaître un phénomène de repliement spectral. En effet, lorsque la largeur du spectre démultiplié dépasse $f_{rep,2}/2$ il se produit un recouvrement partiel entre les signaux résultant de battements entre dents

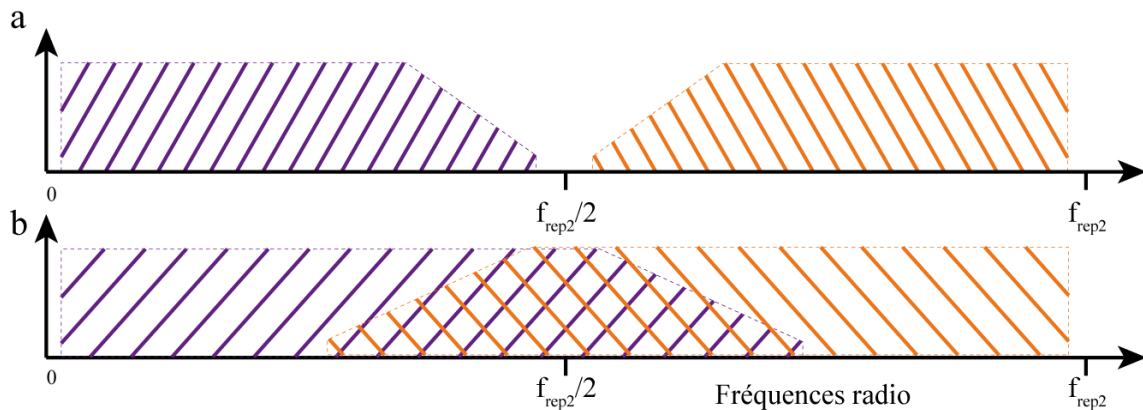


FIGURE 3.4 – Illustration de principe du phénomène de repliement spectral. Les battements entre dents de même ordre des deux peignes sont représentés en violet les battements entre dents d'ordre n du peigne 1 et d'ordre $n+1$ du peigne 2 sont représentés en orange. En haut, l'échantillonnage temporel est correct, le domaine spectral analysé couvre l'intervalle spectral libre sans le dépasser et on ne constate pas de repliement. Sur le second la différence de taux de répétition choisie est inappropriée et on constate un recouvrement entre les différents ordres de battements, la densité spectrale de puissance détectée diffère alors de la densité spectrale de puissance réelle du spectre, il y a alors repliement

d'ordre différents. Un recouvrement a lieu aussi lorsque le spectre s'étend au delà de la fréquence, cette fois-ci avec les fréquences "négatives" produites par la transformation de Fourier.

Ce phénomène de repliement spectral peut s'avérer particulièrement nuisible car il conduit à une modification artificielle de la densité spectrale de puissance du spectre démultiplié effectivement détecté, ce qui peut altérer de manière drastique la qualité des mesures (fig:3.4). Il est donc nécessaire de déterminer une différence de fréquences limite pour laquelle le temps d'analyse est le plus bref, sans pour autant que ne se manifestent de repliements. Cet optimum est atteint lorsque le spectre optique démultiplié recouvre strictement l'intervalle de fréquences $]0, f_{rep2}/2[$. Ce qui a pour conséquence une valeur de Δf_{rep} limite:

$$\Delta f_{rep,limite} = \frac{f_{rep,2}^2}{2\Delta\nu}$$

La mise en oeuvre d'une différence de taux de répétition au delà de cette valeur limite ne s'avère toutefois véritablement problématique que pour des spectres à basse résolution. Le chapitre 7 montre comment elle peut être dépassée dans le cas d'expériences où les raies du peigne sont résolues.

3.3.4.2 Choix de la fréquence d'échantillonnage

Afin de respecter le théorème sur l'échantillonnage de Shannon la fréquence d'échantillonnage f_{acq} du signal interférométrique doit nécessairement être au moins deux fois supérieure à la fréquence maximale que notre spectromètre puisse générer sans apparition de repliements c'est à

dire:

$$f_{acq} \geq 2f_{rep2}/2$$

L'intervalle spectral libre radiofréquence ISL_{RF} c'est à dire l'intervalle de fréquence maximale que notre système puisse acquérir est donc:

$$ISL_{RF} = \begin{cases} \frac{f_{rep2}}{2} & \text{si } f_{acq} > f_{rep2} \\ \frac{f_{acq}}{2} & \text{si } f_{acq} \leq f_{rep2} \end{cases}$$

Il en découle que l'intervalle spectral libre optique, c'est à dire le domaine d'analyse optique procuré par le spectromètre:

$$ISL_{optique} = \frac{ISL_{RF}}{a}$$

Sa valeur maximale, dans le cas ou l'expérience n'est pas limité par le taux d'acquisition du système est:

$$ISL_{optique,max} = \frac{f_{rep,2}^2}{2\Delta f_{rep}}$$

En pratique la fréquence d'échantillonnage devra être plus élevée que sa valeur théorique minimale de manière à permettre l'utilisation d'un filtre passe-bas électronique dont le rôle est d'empêcher le repliement par sous-échantillonnage des ordres d'interférence supérieurs.

3.3.4.3 Choix du temps d'acquisition

Comme en spectroscopie de Fourier classique, le retard optique maximal atteint par l'instrument conditionne la limite de résolution atteinte sur le spectre après transformation de Fourier du signal. En spectroscopie à deux peignes ce retard évolue proportionnellement au temps d'acquisition, T , du signal interférométrique. Le nombre d'éléments spectraux, M , enregistrés s'exprime naturellement:

$$M = f_{acq} * T$$

Dans le cas ou la fréquence d'échantillonnage ne limite pas l'intervalle spectral libre radiofréquence, c'est à dire lorsque la fréquence d'échantillonnage est supérieur à la fréquence de répétition du peigne f_{rep2} alors l'interférogramme est suréchantillonné, tous les points du spectre ne participent pas à l'amélioration de la résolution. Ainsi le nombre maximal de points contenus dans l'intervalle spectral libre, est:

$$M_{max} = f_{rep2} * T$$

Comme la transformation de Fourier conserve le nombre d'éléments spectraux, $\delta\nu$, la limite de

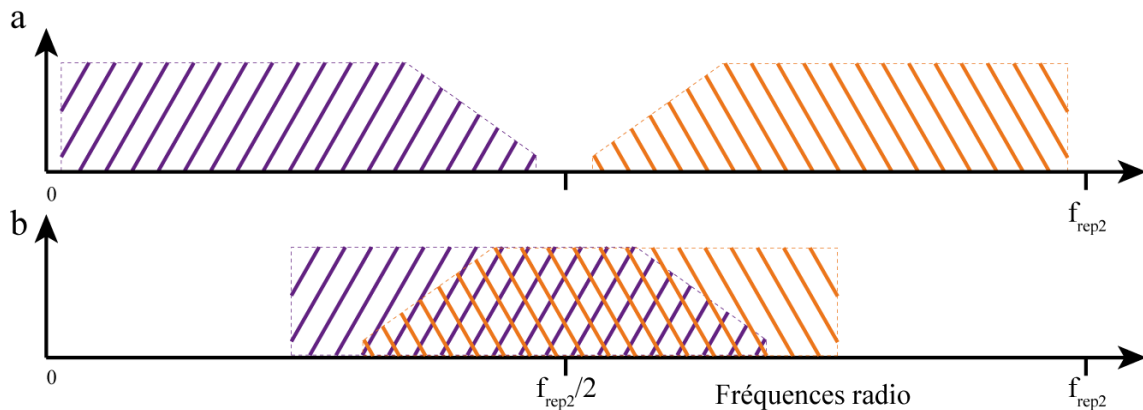


FIGURE 3.5 – *Illustration de principe des conséquences sur le spectre d'un choix inapproprié de différence de décalage fréquentiel porteuse-enveloppe. Le spectre en haut est acquis dans de bonnes conditions sa largeur et sa position conviennent à l'intervalle spectral libre RF. Le spectre du bas possède une différence de décalage fréquentiel porteuse-enveloppe inapproprié provoquant un repliement des ordres interférentiels supérieurs sur le domaine d'analyse.*

résolution instrumentale atteinte est simplement:

$$\delta\nu = ISL_{optique} / M$$

et dans des conditions optimales d'échantillonnage:

$$\delta\nu = \frac{f_{rep2}}{2\Delta f_{rep} * T}$$

3.3.4.4 Choix de la différence de décalage fréquentiel porteuse-enveloppe

Si le choix d'une différence de fréquences de répétition appropriée entre les deux peignes permet de fixer la largeur du spectre démultiplié par l'interféromètre, afin que celui-ci ne dépasse pas le domaine de l'intervalle spectral libre radio-fréquence, il n'assure pas pour autant un échantillonnage correct du spectre. En effet, il est nécessaire de considérer que le spectre démultiplié possède un décalage par rapport à la fréquence nulle qui peut conduire à des repliements sur les bords de l'intervalle spectral libre (fig:3.5). Il est donc nécessaire de veiller à ce que la fréquence la plus basse produite par l'interféromètre soit légèrement supérieure à la fréquence nulle.

3.4 Revue de la littérature

Le premier article établissant les bases théoriques de la technique de spectroscopie de Fourier à deux peignes date de 2002 [34]. Toutefois la première réalisation expérimentale par Keilmann et al. a lieu deux ans plus tard en 2004 [9]. Le dispositif expérimental utilisé, présenté par la figure 3.6a,

fait usage de deux lasers femtoseconde Ti:Sa à modes verrouillés en phase émettant des impulsions à des cadences proches de 87MHz avec une différence de taux de répétition d'environ 2 Hz . Ces deux lasers sont focalisés sur des lames de GaSe générant des signaux dans l'infrarouge moyen par rectification optique. Les deux faisceaux infrarouges ainsi créés interfèrent ensuite ensemble sur une lame séparatrice en ZnSe, le signal de battement temporel est recueilli sur un détecteur au tellure de cadmium mercure (fig: 3.6b). En dehors du fait que l'infrarouge moyen est un domaine d'étude intéressant pour la spectroscopie moléculaire en raison des intenses transitions fondamentales qu'il recèle, le principal intérêt du processus de rectification optique consiste en l'obtention de peignes strictement harmoniques. En effet, deux fréquences d'un même peigne $\nu_n = n f_{rep} + f_0$ et $\nu_m = m f_{rep} + f_0$ produisent par différence de fréquences une fréquence située dans l'infrarouge moyen à $\nu(n - m) = (n - m) f_{rep}$. Cette astuce permet de s'affranchir des effets liés à l'absence de stabilisation du décalage porteuse-enveloppe des sources utilisées. Grâce à ce dispositif, Keilmann et al ont pu enregistrer des spectres composés d'une quarantaine d'éléments spectraux s'étendant sur plus de 6500 nm autour de 10000 nm avec une résolution d'environ 390GHz atteinte en $100\ \mu\text{s}$ (fig: 3.6c). La raison quant à l'impossibilité d'enregistrer des spectres à plus haute résolution réside en l'absence de dispositif de stabilisation et de contrôle de la différence en fréquences de répétition des deux lasers, celle-ci pouvant alors varier en proportion de manière importante au cours du temps ($\sim 1\text{Hz}$) sur plusieurs minutes alors que la différence de taux de répétition n'est que de 2 Hz en moyenne). Afin d'illustrer la sensibilité du spectromètre, Keilmann et al placent quelques gouttes de trichloroéthylène sous les faisceaux à proximité directe du détecteur. La présence du gaz produit par évaporation modifie clairement le spectre recueilli en absence d'absorbant (fig: 3.6d). La sensibilité est difficile à évaluer en raison du protocole expérimental mais si l'on considère que le bûcher contenant trichloroéthylène mesure 5 cm de large, la sensibilité atteinte peut être considérée supérieure à $5 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$ et le NEA estimé à $8 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}.\text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$ par élément spectral.

En 2005 Schliesser et al [10] rapportent une expérience basée sur un schéma expérimental presque identique mais mettant en oeuvre des sources lasers stabilisées en température. Grâce à cela et à une différence de fréquences de répétition plus grande entre les deux lasers par rapport l'expérience précédente ($\approx 30\text{Hz}$), permettant de limiter l'effet relatif des variations de la différence de taux de répétition par une acquisition plus rapide, Schliesser et al ont été en mesure d'enregistrer en $70\ \mu\text{s}$ des spectres larges de plus de 4200 nm autour de 10000 nm avec une résolution de l'ordre de 60 GHz . La sensibilité atteinte est de l'ordre de $1 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$, le NEA quant à lui atteint une valeur minimum de l'ordre de $2.5 \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}.\text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$ par éléments spectraux.

Dans ce même article, cette équipe décrit de façon théorique et met en oeuvre un moyen ingénieux

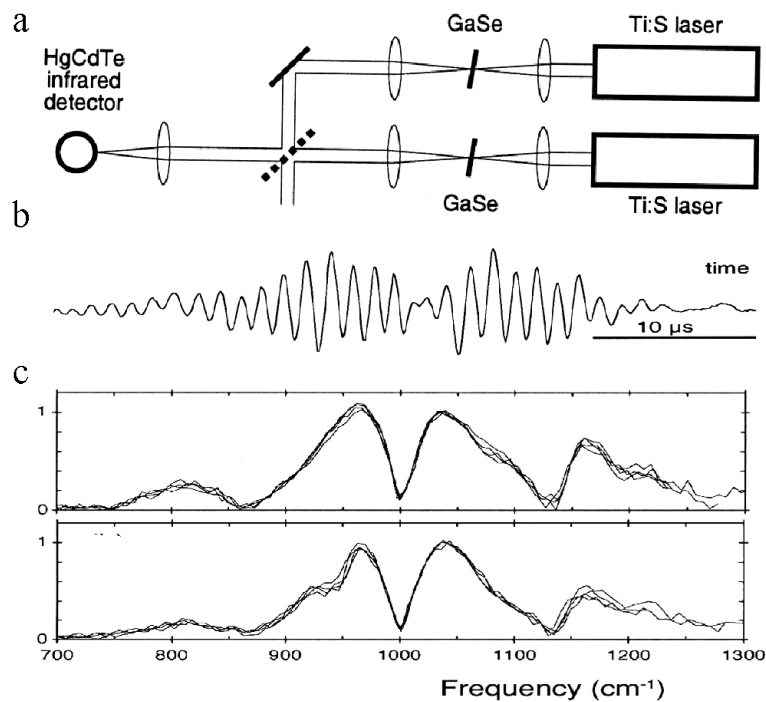


FIGURE 3.6 – Figure reproduite d'après [9]. **a.** Configuration expérimentale. **b.** Signal interférométrique enregistré en fonction du temps. **c.** Spectres résultant de la transformation de Fourier de l'interférogramme sans absorbant. **d.** Spectres résultant de la transformation de Fourier de l'interférogramme acquis avec du trichloroéthylène placé sur le trajet des faisceaux juste avant le détecteur. On remarque une modification du spectre liée à la présence de l'absorbant

pour diminuer la durée entre l'acquisition de deux interférogrammes consécutifs -fixée à l'inverse de la différence de taux de répétition entre les deux peignes dans l'expérience de base- consistant à moduler la différence de fréquences de répétition entre les deux lasers grâce à un miroir monté sur un dispositif piezo-électrique situé dans une des deux cavités laser (fig:3.7). Avec cette méthode, Schliesser et al parviennent à augmenter le taux de spectres par secondes de près de 2 ordres de grandeurs, passant de 14 spectres par secondes à 950, en diminuant le temps mort entre chaque spectre d'un facteur 68.

La même année Yasui et al. [125] rapportent la toute première démonstration de spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences dans le domaine des téra-Hertz. Leur dispositif expérimental est basé sur deux lasers Ti:Sa non stabilisés qui, illuminant des antennes en GaAs, produisent un rayonnement autour de 50 GHz. Avec une différence de taux de répétition de 108 Hz entre les deux lasers, Yasui et al parviennent à enregistrer en 10 secondes des spectres s'étendant sur plus de 100 GHz avec une résolution de 82.6 MHz. Toutes choses égales par ailleurs, la comparaison avec une technique de spectroscopie téra-Hertz classique révèle une amélioration du temps d'acquisition de trois à quatre ordres de grandeur. La même équipe améliore ce dispositif l'année suivante [126] en incluant une boucle de rétroaction permettant de stabiliser la différence de taux de répétition entre

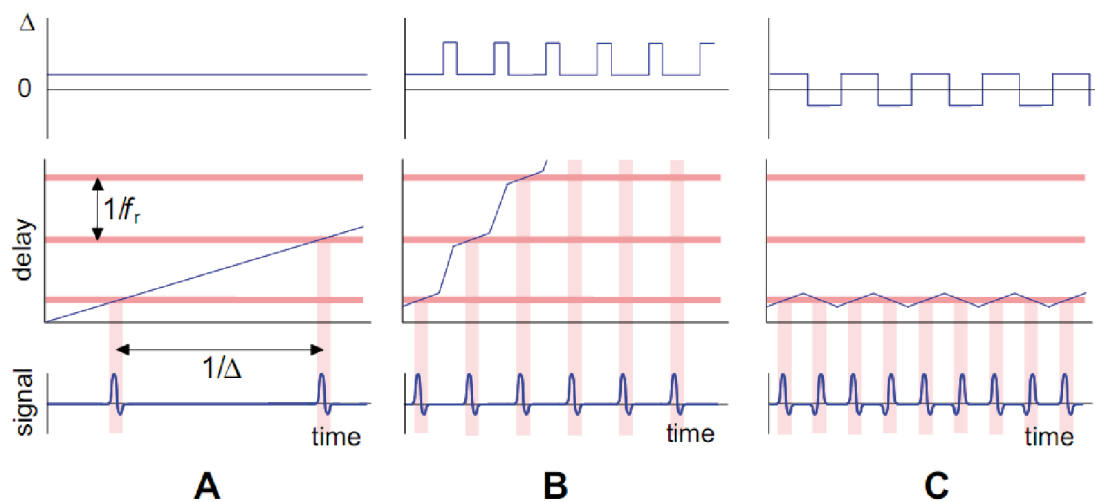


FIGURE 3.7 – Figure reproduite d'après [10]. A. Expérience de base de spectroscopie à deux peignes: la différence de taux de répétition Δ demeure constante au cours de l'expérience. Les maxima de de l'interférogramme apparaissent lorsque les impulsions arrivent simultanément sur le détecteur c'est à dire avec un délai temporel de $1/\Delta$. B. La différence de taux de répétition est modulée autour d'une valeur positive. La coïncidence temporelle entre les pulses des deux lasers est hâtée entre les instants où l'on détecte un signal interférométrique par une différence de fréquence de répétition plus élevée. C. La différence de taux de répétition est modulée autour d'une valeur nulle permettant d'accélérer encore plus la cadence à laquelle on enregistre les interférogramme

les deux lasers avec une inexactitude relative de 2.5×10^{-7} sur une seconde de temps de mesure en agissant sur la longueur des cavités lasers. Grâce à cette stabilisation, des spectres enregistrés en 10 secondes et atteignant une limite de résolution de 11 MHz sur un domaine spectral d'analyse de 300 GHz sont enregistrés. La résolution est assez bonne pour détecter de façon résolue les dents constitutives du peigne de fréquences tera-Hertz.

2008 voit la première utilisation de peignes de fréquences entièrement stabilisés en spectroscopie de Fourier à deux peignes [11]. Le dispositif utilisé (fig:3.8) est constitué de deux peignes de fréquences basés sur des lasers femtosecondes à fibres dopées à l'Erbium émettant dans l'infrarouge proche autour de $1.5 \mu\text{m}$ avec des cadences proches de 100 MHz. Un filtre spectrale d'une largeur de 3 nm est utilisé pour limiter le domaine d'analyse simultané du spectromètre. L'acquisition d'un spectre de 125 nm est donc réalisée de manière séquentielle. A chaque étape, le signal avec et sans absorbant est enregistré pendant 1 seconde et moyenné 3 à 5 fois, le domaine du filtre est ensuite déplacé de 2 nm. La totalité du spectre complexe est donc enregistré en plus de 60 étapes et nécessite entre 3 et 5 minutes. Grâce à cela le spectromètre atteint une résolution d'environ 100 kHz et permet une observation directe des dents du peigne de fréquences ce qui constitue la meilleure performance enregistrée à l'époque pour un instrument de ce type. En dépit de ces résultats impressionnants, cette expérience n'exploite toutefois pas deux des principaux avantages que procure la spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences à savoir le très grand domaine spectral d'analyse simultané disponible et la possibilité d'obtenir des spectres en des temps très

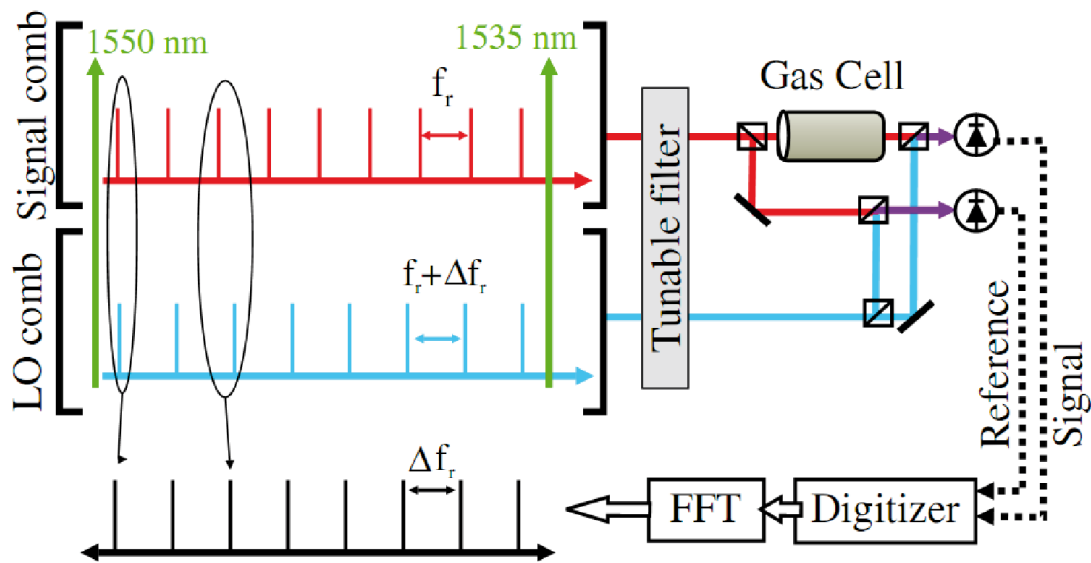


FIGURE 3.8 – Figure reproduite d'après [11]. Les deux peignes "LO comb" et "Signal comb" sont stabilisés au moyen de lasers continus émettant à 1535 et 1550 nm eux même stabilisés au moyen respectivement d'un troisième peigne de fréquence auto-référencé sur un MASER à hydrogène et d'une cavité optique de très haute finesse. Après filtrage fréquentiel réalisé grâce à un filtre à réseau les peignes sont envoyés dans deux interféromètres, l'un contenant un échantillon gazeux (cuve en verre de 15 cm remplie de 25 torr de $H^{13}C^{14}N$) l'autre procurant un signal de référence

brefs. Ainsi s'il on ne la juge que du point de vue du NEA, ses résultats sont comparable à ceux obtenus en spectroscopie de Fourier classique avec environ $10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$ par éléments spectraux. Récemment, la même équipe a fourni une nouvelle démonstration de spectroscopie à deux peigne [127]. Cette fois-ci le dispositif utilise deux peignes de fréquence fibrés dopés à l'erbium possédant des fréquences de répétition de 220 MHz avec une différence de 3.14 kHz. L'acquisition se fait sur le même mode séquentiel, toutefois à chaque position du filtre le temps d'acquisition (60 secondes) n'est plus mis à profit pour augmenter la résolution mais pour moyennner le signal, la résolution est ainsi limitée à 220 MHz. Le spectre résultant de 72 nm centré à 1545 nm est constitué de 41000 éléments spectraux vus avec un rapport signal à bruit qui culmine à 4000. La sensibilité est de $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, le NEA atteint quant à lui $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$ par éléments spectraux. Dans ces deux expériences, le très lourd et complexe système d'asservissement et de référencement des peignes rend la méthode employée difficilement exportable et duplicable.

Afin de ne pas avoir à mettre en oeuvre ce genre de technique de stabilisation, Giaccari et al. proposent en 2008 une méthode alternative [128]. La technique consiste à mesurer en même temps que l'interférogramme, les variations de la différence de fréquence de répétition et de la différence de décalage porteuse enveloppe entre les deux lasers. Ces variations sont responsables d'une modification de l'échelle des fréquences démultipliées au cours de l'acquisition dont il résulte un dégradation à la fois du rapport signal à bruit et de l'exactitude fréquentielle du spectres. Grâce à

ces données, il est ensuite possible de reconstituer un échantillonnage de l'interférogramme parfaitement linéaire. En guise de démonstration, Giaccari et al rapportent l'acquisition de spectres couvrant plus de 60 nm à 1560 nm avec une limite de résolution spectrale de 2 GHz en 20 ms. La sensibilité atteinte par cette expérience par cette expérience est difficile à évaluer étant donné l'absence de donnée sur l'échantillon de HCN utilisé.

Chapitre 4

SPECTROSCOPIE DE FOURIER EN TEMPS RÉEL AVEC DEUX PEIGNES À FIBRES DOPÉES À L'ERBIUM

4.1 Introduction

L'observation de phénomènes transitoires comme l'apparition et la disparition d'intermédiaires réactionnels au cours de réactions chimiques, la détection en temps réelle de multiples traces de gaz, nécessitent le développement de méthodes de spectroscopie rapides et sensibles permettant l'observation à haute résolution d'un vaste domaine spectral. Ce chapitre présente un dispositif expérimental dédié à l'analyse ultra-rapide, en quelques dizaines de microsecondes, de molécules en phase gazeuse par spectroscopie de Fourier à deux peignes. Celui-ci a été réalisé en 2008 lors du séjour de notre équipe au Max Planck Institut für Quantenoptik. Les principes de fonctionnement, et les rôles des différentes parties du montage (sources lasers, détecteurs, carte d'acquisition, etc) sont expliqués et les choix expérimentaux réalisés dans le cadre de l'expérience sont commentés. Puis, en s'appuyant sur des résultats expérimentaux, les performances de l'instrument sont passées en revue et comparées à celles de dispositifs similaires comme à celles de la spectroscopie de Fourier classique basée sur l'interféromètre de Michelson.

4.2 Dispositif expérimental

4.2.1 Vue d'ensemble de l'expérience

Une vue d'ensemble simplifiée de l'expérience est présentée par la figure 4.1. Deux lasers femtosecondes à fibres dopées à l'erbium émettent des impulsions avec des fréquences de répétition légèrement différentes, leurs émissions sont combinées grâce à un interféromètre optique. Le signal de battement ainsi produit est envoyé sur un détecteur rapide qui génère un signal proportionnel à l'intensité du signal interférométrique. Après filtrage électronique et amplification, le signal est

numérisé par une carte d'acquisition. Le spectre est obtenu en calculant la transformée de Fourier de ce signal.

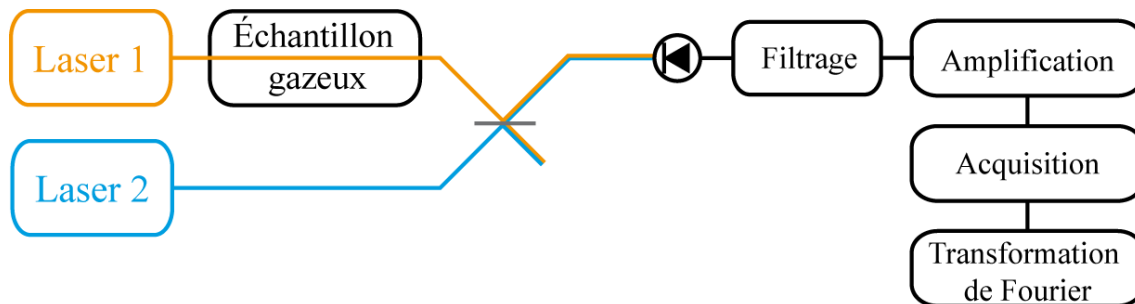


FIGURE 4.1 – Schéma de principe de l'expérience représentant les différents éléments et les différentes étapes conduisant à l'obtention d'un spectre

4.2.2 Les lasers femtosecondes à fibres dopées à l'erbium

4.2.2.1 Bref historique

Les premiers lasers à fibres dopés aux ions terre-rare sont apparus vers le milieu des années 1960. La structure guidante en fibre permet alors un pompage longitudinal très efficace et donc une réduction importante de l'énergie de pompage optique à apporter par rapport aux lasers à verres dopés. Leur utilisation, relativement simple, la possibilité de les pomper par diode [129] ainsi que leur fonctionnement à température ambiante [130] suscitent rapidement un engouement important pour le domaine. Les premiers lasers à fibres utilisent l'ion Neodyme III (Nd^{3+}) comme source d'émission stimulée. A partir de 1986, l'apparition des lasers à fibres dopées à l'erbium [131] émettant autour de $1.5 \mu\text{m}$, où la silice connaît un minimum d'absorption, entraîne une accélération du développement de ce type de source motivée par le développement rapide des télécommunications par fibres optiques. En 2002 est démontré l'intérêt des lasers à fibres dopées à l'erbium pour la génération de peignes de fréquences [132]. Dès lors ce type de laser devient une alternative intéressante aux peignes basés sur des oscillateurs au Ti:Sa car ils présentent quelques particularités très avantageuses. Leur pompage est beaucoup plus simple car il met en oeuvre des diodes lasers là où les lasers au Ti:Sa utilisent plutôt des lasers à ion Argon ou des lasers solides à base Nd:YAG ou Nd:YVO doublés en fréquence présentant les inconvénients d'être chers, encombrants, peu efficaces du point de vue du rendement et de nécessiter un entretien régulier. Leur coût de construction est en outre beaucoup moins important car ils bénéficient des économies d'échelle provenant de l'utilisation de composants déjà disponibles et développés pour l'industrie des télécommunications. Leur mise en oeuvre ne nécessite pas de compétences particulières et n'ayant besoin d'aucun entretien ni réalignement ils peuvent être intégrés à des dispositifs "presse-

bouton". Enfin, leur comportement est extrêmement reproductible dans le temps et leur émission demeure stable plusieurs mois durant. En contrepartie de ces performances à long terme, ces lasers montrent souvent un comportement plus bruité à très court terme [133; 134; 135; 136].

4.2.2.2 Principe de fonctionnement des oscillateurs Menlo

Les sources lasers que nous avons utilisé pour les expériences décrites dans ce chapitre sont des modèles commerciaux "C-Fiber-Sync" achetés auprès de la société MenloSystems GmbH. Il s'agit de lasers femtosecondes émettant des impulsions dans l'infrarouge proche. Leur conception repose sur une cavité en anneau (fig:4.2). Le milieu amplificateur est constitué d'une matrice

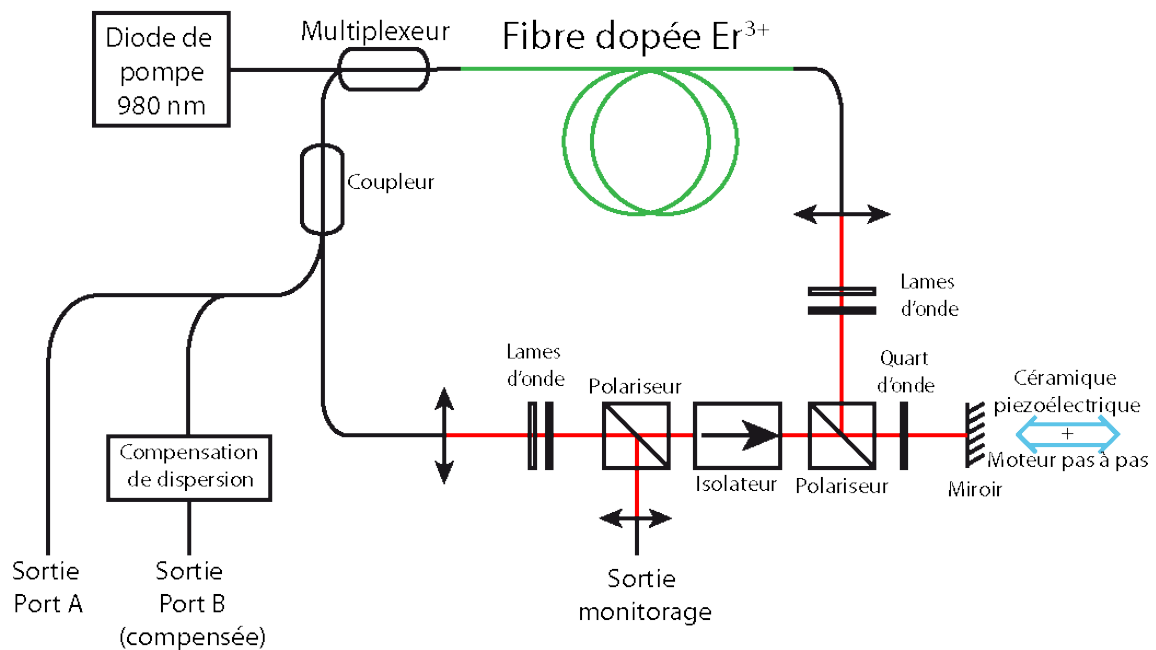


FIGURE 4.2 – Schéma de principe des lasers femtosecondes à fibres dopées à l'erbium, les tracés en rouge représentent la propagation en espace libre

amorphe de silice dopée aux ions Er^{3+} . La figure 4.3a présente le diagramme d'énergie des ions erbium III. L'émission laser est obtenue grâce à un système à trois niveaux [17; 12]. Les ions erbium III dans l'état fondamental $^4I_{15/2}$ sont amenés par pompage optique vers l'état $^4I_{11/2}$ qu'ils quittent rapidement par transition non-radiative vers l'état métastable $^4I_{13/2}$. Lorsque l'inversion de population entre $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ est suffisante, l'émission laser se produit par retour à l'état fondamental. Le pompage optique, permettant l'inversion de population, est effectué longitudinalement par diode laser à 980 nm où l'ion erbium III présente un maximum d'absorption (fig:4.3b).

La gestion de la dispersion est un paramètre important pour le fonctionnement des oscillateurs femtosecondes car c'est principalement elle qui conditionne la durée des impulsions délivrées par le laser. La dispersion est considérée comme normale lorsque la variation de l'indice de réfraction

du matériau en fonction de la fréquence est positive, elle est anormale dans le cas contraire. Dans les lasers, la dispersion normale, introduite par la fibre dopée à l'erbium, est en partie compensée par l'ajout d'une certaine longueur de fibre possédant une dispersion anormale (les fibres standards de type SMF28 possèdent une dispersion anormale à $1.5\mu m$). La cavité fonctionne alors dans un régime de dispersion légèrement normale qu'il est alors aisé de compenser en sortie par ajout d'une fibre standard.

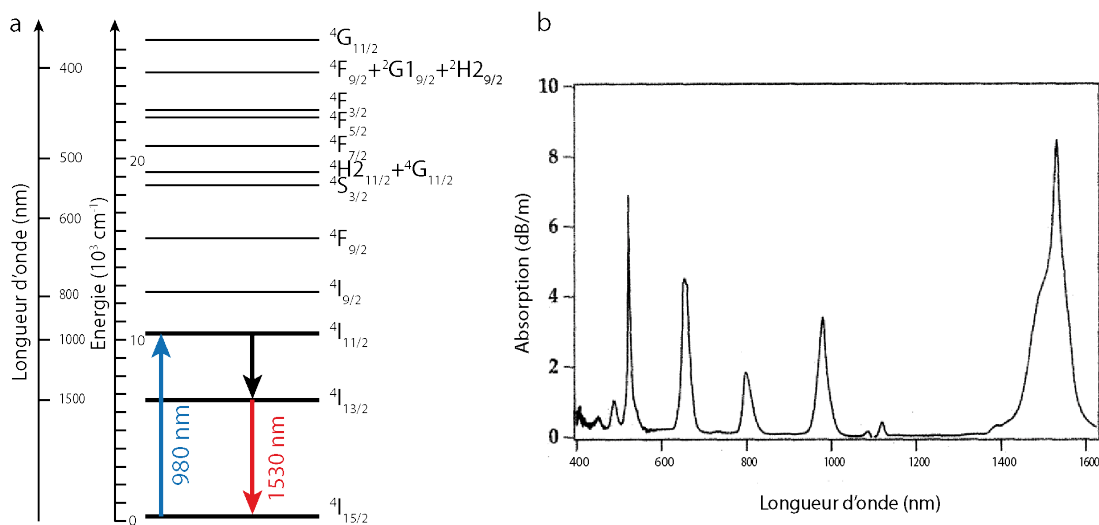


FIGURE 4.3 – a. Diagramme d'énergie de l'ion erbium III. b. Spectre d'absorption de l'ion erbium III d'après [12]

Le verrouillage en phase des modes est réalisé de façon passive et repose sur un principe de sélection de polarisation [137; 138; 139]. Basiquement, comme pour la plupart des mécanismes passifs de verrouillage de modes, il s'agit de faire en sorte que la cavité présente plus de pertes pour le fonctionnement continu que pour le fonctionnement impulsionnel. Lors de sa propagation dans la partie fibrée de la cavité laser, l'impulsion polarisée elliptiquement induit, par effet Kerr, une biréfringence locale dépendante de l'intensité lumineuse. Le centre de l'impulsion (là où elle est la plus intense) voit alors sa polarisation tourner relativement à celle de ses ailes, ce phénomène est connu sous le nom de rotation de polarisation non linéaire. L'association d'une lame demi-onde, d'une lame quart d'onde et d'un polariseur permet de rejeter hors de la cavité les polarisations correspondant au fonctionnement continu ainsi qu'aux ailes de l'impulsion et donc de la raccourcir temporellement à chaque tour de cavité. En sortie de cube polariseur, deux autres lames d'ondes permettent le retour à une polarisation elliptique. Le verrouillage de modes s'obtient donc par action sur les quatre lames d'ondes présentes dans la cavité. Un programme de contrôle associé aux lasers permet d'automatiser la recherche du mode de fonctionnement impulsionnel par rotation des quatre lames d'ondes à des vitesses différentes. Une photodiode, présente à l'intérieur

de la cavité permet au programme de mesurer les niveaux de signaux continus et impulsionnels émis par le laser. Au delà d'un seuil prédéfini de signal périodique, définissant un fonctionnement impulsionnel, le programme interrompt la rotation des lames d'onde, en cas de fonctionnement instable ou de perte du régime à modes verrouillés, le programme reprend sa recherche.

Les lasers incluent de base deux mécanismes de contrôle des degrés des peignes de fréquences. De façon classique, la fréquence de répétition peut être ajustée par modification de la longueur de la cavité. À cette fin, la cavité dispose d'un miroir montée sur une céramique piezo-électrique et un moteur pas-à-pas. Le moteur pas-à-pas permet d'ajuster la fréquence de répétition sur plus de 400 kHz autour de 100 MHz, la céramique piezo-électrique permet un ajustement beaucoup plus rapide (sa bande passante est de l'ordre de quelques kHz) et sensible mais sa course, plus limitée, ne permet une modification de la fréquence de répétition que de 140 Hz.

Le second degré de liberté, le décalage fréquentiel porteuse-enveloppe peut être quant à lui modifié par variation de l'intensité du courant d'alimentation des diodes de pompage optique [140; 141]. Le gain de la cavité est ainsi changé ce qui affecte la plupart des mécanismes non-linéaires à l'oeuvre et résulte en un changement du décalage fréquentiel.

Néanmoins les deux degrés de liberté étant liés [142] il difficile, pour ne pas dire impossible, de faire varier un seul degré de liberté des peignes indépendamment de l'autre en ne jouant que sur un seul paramètre. En effet, une modification, par exemple, du courant d'alimentation des diodes de pompage optique entraîne aussi une variation de la fréquence de répétition.

4.2.2.3 Performances des oscillateurs Menlo

Les deux lasers femtosecondes émettent des impulsions avec une cadence moyenne de 100 MHz. Ils disposent chacun de trois sorties fibrées de puissances et caractéristiques différentes. La sortie "*port B*" est la plus puissante et celle que nous utilisons dans ces expériences. Elle délivre une puissance de presque 30 mW et ses impulsions sont compensées en dispersion. La sortie "*port A*" émet environ 10 mW et la dispersion de ses impulsions n'est pas compensée. Enfin la sortie "*Monitor*" émet environ 1 mW et n'a qu'un usage de contrôle. Les impulsions mesurées par auto-corrélation interférométrique du second ordre, aux sorties "port B" (fig:4.4) ont une durée de 60 et 74 fs la largeur de spectre exploitable pour les deux lasers est d'un peu plus de 100 nm autour de 1550 nm

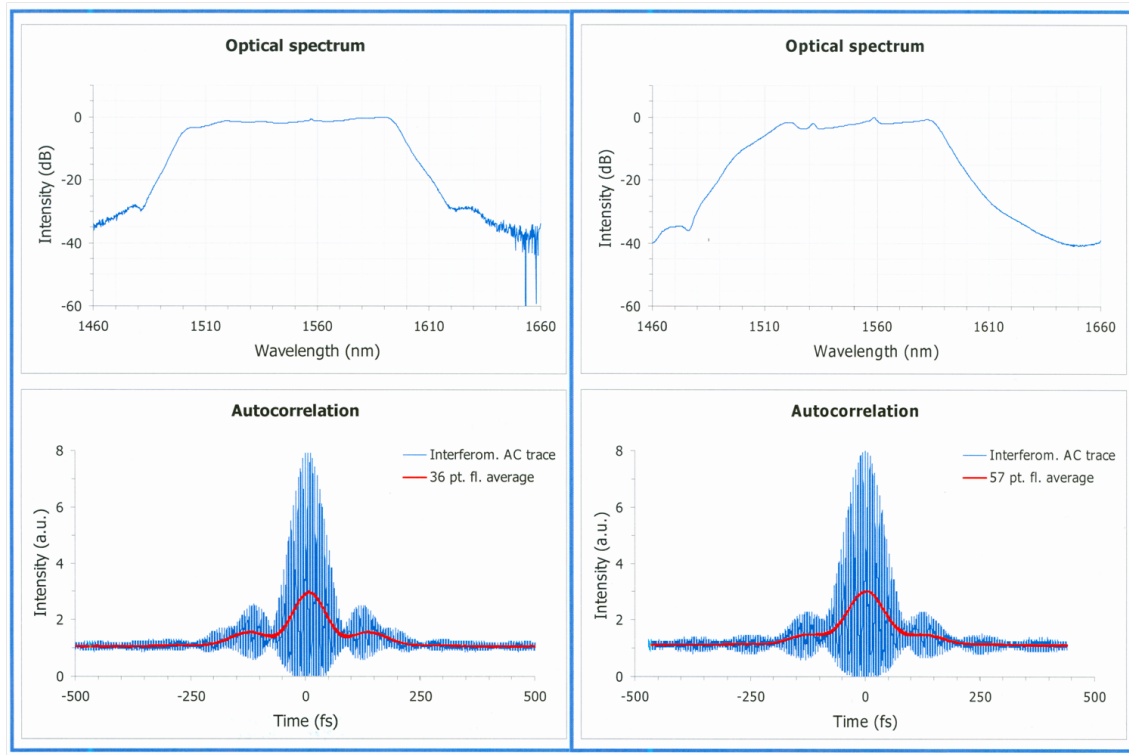


FIGURE 4.4 – Spectres à basse résolution et traces d'autocorrélations du second ordre des deux oscillateurs C-Fiber-Sync reproduit d'après [13]

4.2.2.4 Stabilisation des oscillateurs Menlo

Afin de montrer un fonctionnement stable, les deux lasers incluent, de base, un mécanisme de stabilisation en température fonctionnant en permanence. Bien que contenus dans des boîtes métalliques fermées, les deux lasers ont montré au cours de tests une forte sensibilité aux bruits acoustiques et mécaniques. Pour limiter les perturbations touchant leur fonctionnement, ils sont tous deux placés dans des boîtes fabriquées en Baryvam[®] [143]. Ce matériau est constitué de deux couches de 9 mm de contre-plaqué en bois de boulot entourant une couche de matériau plastique de 3.5 mm. Il permet d'après le constructeur, Rudolf Rost Sperrholz GmbH, d'atteindre des niveaux d'amortissement sonore de plus de 30 dB. L'intérieur des boîtes est par ailleurs recouvert de mousse afin de renforcer son isolation aux bruits acoustiques. De plus, afin d'isoler nos lasers des vibrations mécaniques plus basses fréquences nous les avons de plus suspendus dans des berceaux constitués de joints toriques en caoutchouc. L'ensemble de ce dispositif permet une relative immunité aux bruits du laboratoire (pompes, climatisation, expérimentateurs etc).

Pour les expériences rapportées dans ce chapitre, les lasers ne sont, la plupart du temps, pas asservis, c'est à dire que l'on ne fait usage d'aucun moyen de rétroaction sur leur fréquence de répétition et leur décalage porteuse-enveloppe bien que la première soit mesurée au cours de l'ex-

périence. La raison en est que ces spectres sont enregistrés en quelques dizaines de microsecondes, or les mécanismes d'asservissement dont nous disposons pour corriger les dérives de deux degrés de libertés des peignes par modification de la longueur de la cavité et modification de l'intensité du courant d'alimentation des diodes de pompage optique ont au mieux une bande passante de quelques kHz pour le premier et quelques centaines de kHz pour le second. Leur utilisation ne procure donc aucune amélioration sur les temps courts en jeu dans ces expériences. Cela permet bien évidemment, une simplification considérable du dispositif.

4.2.3 L'interféromètre optique

L'interféromètre optique est destiné à faire interférer les champs électriques émis par les deux lasers. Nous avons opté pour une configuration d'interféromètre en espace libre. En théorie, un dispositif tout-fibré serait plus efficace d'un point de vue interférométrique car il permettrait un recouvrement quasi-parfait des fronts d'onde. Toutefois ce type de configuration s'avère aussi présenter l'inconvénient d'offrir peu de moyens de contrôle sur les faisceaux en particulier en matière de dispersion et de polarisation. Lors de tests que nous avons effectués, cette configuration s'est montrée bien moins efficace que l'interféromètre en espace libre.

En sortis de fibres, les faisceaux lasers, très divergents, sont collimatés grâce à des lentilles de focales 7.5 mm traitées antiréflexion à $1.5 \mu\text{m}$. Le plus puissant des deux lasers est envoyé à travers une cuve contenant l'échantillon. Pour ces premières démonstrations, nous utilisons de l'acétylène qui présente pour nous l'avantage de posséder une bande de combinaison intense ($\nu_1 + \nu_3$) dans la région spectrale d'émission de nos lasers et d'avoir été très étudié à $1.5 \mu\text{m}$ [144; 145; 146; 147; 148] notamment en raison de son rôle comme étalon de fréquence pour les dispositifs de télécommunications. La cuve est fabriquée en inox, elle mesure 70 cm et possède à chaque extrémité une fenêtre en CaF_2 de 1 cm d'épaisseur orientée à angle de Brewster afin de diminuer les pertes par réflexions partielles. Pour chacun des lasers, deux miroirs réglables permettent de superposer les faisceaux sur la séparatrice par ajustement de leur position et de leur inclinaison. Ces miroirs métallisés à l'aluminium présentent des coefficients de réflexion en intensité de l'ordre de 97%. La séparatrice est un cube dont un plan diagonal a été traité pour réfléchir 50% et transmettre 50% de l'intensité incidente. Sa forme cubique permet de s'assurer que les deux faisceaux laser subissent une dispersion identique à son passage. En sortie de l'interféromètre, le faisceau résultant de la superposition des deux lasers est arrivé sur un détecteur.

4.2.4 Détecteur

Le détecteur utilisé est un détecteur de la marque New Focus modèle 1623. Il s'agit d'une photodiode en InGaAs de type PIN présentant une sensibilité de 1 A/W entre 1450 et 1650 nm. Son temps de montée est inférieur à 1 ns sous une impédance de 50 Ω ce qui lui confère une bande passante théorique supérieure à 300 MHz. Cette bande passante est bien suffisante pour notre interféromètre puisqu'afin d'éviter un phénomène de repliement, la fréquence du signal interférométrique que l'on veut acquérir ne doit guère dépasser la moitié du taux de répétition de nos lasers soit 50 MHz. Le seuil de dommage du détecteur est d'environ 50 mW ce qui est confortable car plus de deux fois supérieur à la puissance maximale du signal optique. La surface de détection est inférieure à 0.008 mm². En raison de ces dimensions réduites il est nécessaire de focaliser le faisceau incident sur le détecteur afin de maximiser la quantité de signal détecté. Une lentille plan-convexe de 75 mm de focale est donc placée avant le détecteur. L'ajustement de la position de la lentille est réalisé grâce à une monture XYZ.

Afin d'éviter les repliements dus à l'échantillonnage de la carte d'acquisition, le signal issu du détecteur est filtré électroniquement au delà de 50 MHz grâce à un filtre "passe-bas" Minicircuits modèle BLP-50+ permettant une atténuation de plus de 50 dB par octave au delà de 48 MHz.

4.2.5 Amplificateur électronique

En sortie de détecteur après avoir été filtré pour ne conserver que le signal en deça de 50 MHz, le signal est amplifié dans le but que son bruit propre dépasse celui de notre système d'acquisition qui limite de façon ultime la dynamique de mesure. À cette fin nous utilisons un amplificateur de tension faible bruit de marque Femto GmbH, modèle DHPVA-200. Sa bande passante est de 200 MHz et son amplification réglable par paliers de 10 dB de 10 à 60 dB ($\times 3$ à $\times 1000$). Il possède un bruit propre de 2.5 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ et permet, au choix, de filtrer ou non la part du signal non modulée grâce à un filtre électronique qui supprime la part continue du signal délivré par le détecteur. Supprimer la composante continue du signal, qui ne contient pas d'information spectroscopique sur l'échantillon, nous permet d'exploiter au mieux la dynamique de mesure du système d'acquisition.

4.2.6 Carte d'acquisition

Afin de numériser le signal, on utilise une carte d'acquisition. Pour que celle-ci ne constitue pas une limite à l'expérience sa fréquence d'échantillonnage doit être, d'après le théorème de Shannon au moins deux fois supérieure à la fréquence maximale que l'on désire enregistrer. En outre

afin de ne pas dégrader le rapport signal sur bruit, sa dynamique de mesure la plus grande possible.

Pour cela, nous disposons d'une carte d'acquisition de marque Alazartech modèle ATS9463. Sa fréquence d'acquisition maximale est de 180 millions d'échantillons par secondes, sa bande passante est de 65 MHz ce qui adapté à l'acquisition de signaux dans la plage 0-50 MHz.

Son convertisseur analogique numérique permet un échantillonnage sur 16 bits soit 65535 valeurs discrètes entre le maximum et le minimum de la plage d'acquisition. Néanmoins, les tests que nous avons réalisés sur cette carte ont fait état d'un bruit propre important dont l'écart type représente en moyenne 1/5000ème de l'amplitude totale de la plage d'entrée ce qui réduit la résolution effective de la carte à un peu plus de 12 bits.

Situé avant le convertisseur analogique-numérique, un amplificateur variable permet de faire varier sa plage d'entrée de ± 200 mV à ± 4 V. Cette carte possède en outre une entrée permettant de synchroniser l'acquisition sur un signal d'horloge externe; pour les expériences décrites dans ce chapitre, la carte est synchronisée sur un signal de référence procuré par le MASER à hydrogène du Max Planck Institut für Quantenoptik.

La carte n'est pourvue que d'une mémoire tampon (FIFO) de 8 ko (ce qui représente environ $2 \mu s$ d'enregistrement à 180 Méchantillons/s). Afin de permettre des enregistrements plus longs, le signal numérisé est temporairement stocké dans le FIFO avant d'être envoyé à la mémoire vive (DRAM) de l'ordinateur. L'interface entre la carte et l'ordinateur s'effectue au moyen d'un connecteur de type PCI-e (Peripheral Component Interconnect - express). La vitesse du bus entre le port PCI-e et la mémoire vive constitue une limitation importante car il doit être en mesure de supporter des débits continus de plus de 360 Mo/s (correspondant à une vitesse d'acquisition de 180 Méchantillons/s chaque échantillon étant codé sur 16 bits). Cette vitesse constitue donc le critère primordial gouvernant le choix de la carte-mère utilisée. Pour ces expériences, notre PC d'acquisition repose sur une architecture serveur de type Xeon, et possède une carte mère Intel de modèle S5000PSL. Sa mémoire vive, s'élève à 4 Go et permet donc l'acquisition d'interférogrammes constitués au maximum de 800 Méchantillons (le reste de la mémoire vive restant dédiée au fonctionnement du système d'exploitation).

En complément nous disposons aussi d'une seconde carte d'acquisition de marque National

Instrument modèle NI 5122. Cette carte dispose d'une fréquence d'acquisition plus faible que celle l'ATS 9462, de 100 millions d'échantillons par seconde et d'une bande passante de 100 MHz. Elle possède d'une mémoire embarquée de 8 Moctets et permet un échantillonnage sur 14 bits (16324 valeurs discrètes). La valeur effective de résolution est d'environ 10 bits. Cette carte ne supportant pas le streaming (transfert en temps réel vers la mémoire de l'ordinateur) elle ne permet pas d'acquérir plus de 40 ms de signal par enregistrement. La plupart des résultats présentés ont été obtenus avec la carte ATS, l'utilisation de la carte NI étant restée ponctuelle nous signalerons les enregistrements obtenus avec cette dernière.

4.3 Résultats et interprétation

Grâce à ce dispositif, nous avons réalisé une série d'expériences destinées à montrer les capacités de notre spectromètre de Fourier par peignes de fréquences. Cette partie montre quelques-uns des résultats que ces expériences ont produit:

4.3.1 Spectres en temps réel

L'un des aspects les plus intéressants de cet interféromètre est sa capacité à produire des spectres à haute résolution en des temps extrêmement brefs. Cette particularité permet le suivi en temps réel de phénomènes ponctuels dans le temps et cela sur un large domaine spectral. Les domaines qui pourraient aisément tirer parti de cette qualité sont nombreux d'un point de vue fondamental comme appliqué. La mise en évidence de phénomènes transitoires, le suivi de cinétique de réactions, le contrôle de procédés dans l'industrie ou encore la détection d'explosifs ou d'agents toxiques, en sont quelques exemples.

Pour cette expérience la différence de fréquence de répétition entre les deux lasers est fixée à 220 Hz. Avec un taux d'acquisition de 180 Méchantillon/s, l'intervalle spectral libre est environ 325 nm, ce qui est suffisant pour obtenir une acquisition sans repliement de nos spectres dont la largeur est d'environ 100 nm.

La cuve est remplie de 6930 Pa de C_2H_2 en abondance isotopique naturelle. La figure 4.5 représente le signal interférométrique enregistré en fonction du temps. Les pics se reproduisent avec une période égale à l'inverse de la différence de taux de répétition des deux lasers soit ~ 4.55 ms. A leur pied on peut observer une signature moléculaire caractéristique de l'acétylène.

Sur ces interférogrammes, le contraste, c'est à dire le rapport de l'amplitude du fond continu

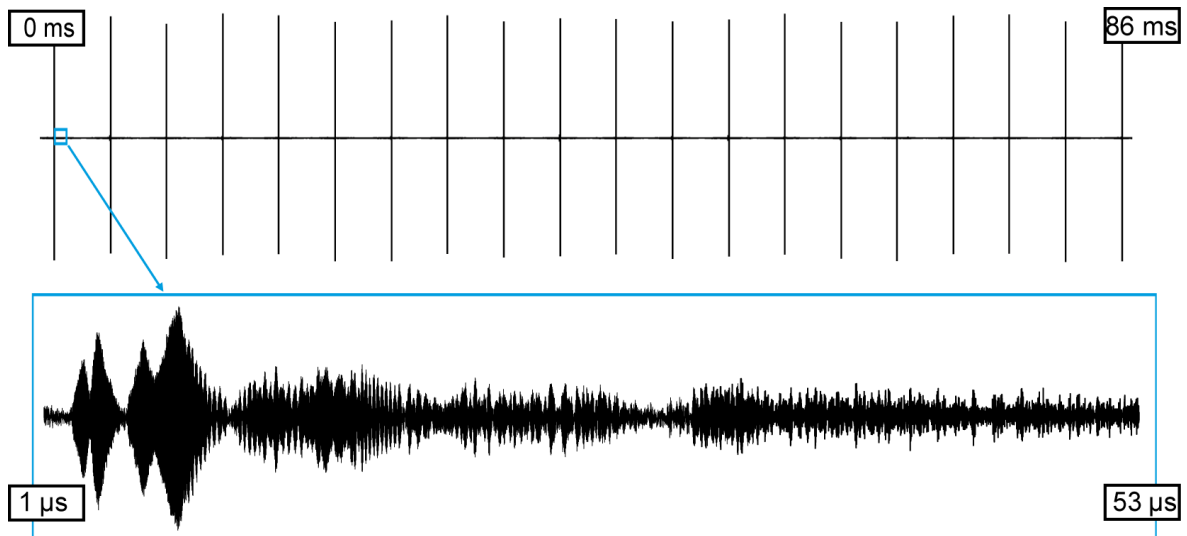


FIGURE 4.5 – *En haut*: séquence de 86 ms de signal interférométrique comportant 20 pics correspondant à la superposition périodique dans le temps des impulsions des deux lasers. Le temps entre deux pics successifs est de l'ordre de 4.55 ms correspondant à l'inverse de la différence des taux de répétition des deux lasers. *En bas*: agrandissement autour du pied d'un pic, la modulation correspond à la signature moléculaire de l'acétylène

du signal sur la profondeur de modulation maximale atteinte par le signal interférométrique est environ 10%. Cela signifie que le détecteur reçoit 90% de signal inutile nous empêchant d'exploiter sa dynamique de manière optimale et ajoutant du bruit à nos interférogrammes. Les facteurs limitant ce contraste peuvent avoir plusieurs origines:

- La première est la polarisation. Afin de maximiser le signal interférométrique, il est nécessaire que les deux faisceaux aient une polarisation identique.
- La deuxième est d'ordre spatiale, et concerne le recouvrement des faisceaux. Même en cas de superposition spatiale parfaite, des diamètres de faisceaux différents amènent sur le détecteur un signal qui n'a pas interféré et participe à dégrader le contraste. Pour juger de ce recouvrement nous disposons que de cartes réagissant à l'infrarouge qui offrent une faible résolution spatiale sur la position des faisceaux et ne permettent donc pas un ajustement fin.
- La troisième est temporelle. Si les deux impulsions n'ont pas les mêmes durées, en particulier si l'une d'elle a subi un allongement par la traversée d'un milieu dispersif (chirp) alors la figure d'interférence temporelle s'allonge dans le temps et devient moins intense. Afin de limiter cet effet nous avons veillé à ce que l'interféromètre soit le plus symétrique possible.
- Le quatrième et dernier facteur pouvant influencer sur le contraste est spectral, en effet si les domaines d'émission des lasers sont différents alors la partie de leur spectre qu'ils n'ont pas en commun ne produira pas de signal d'interférence. Une solution pour remédier à ce problème est de mettre en oeuvre un filtrage spectral.

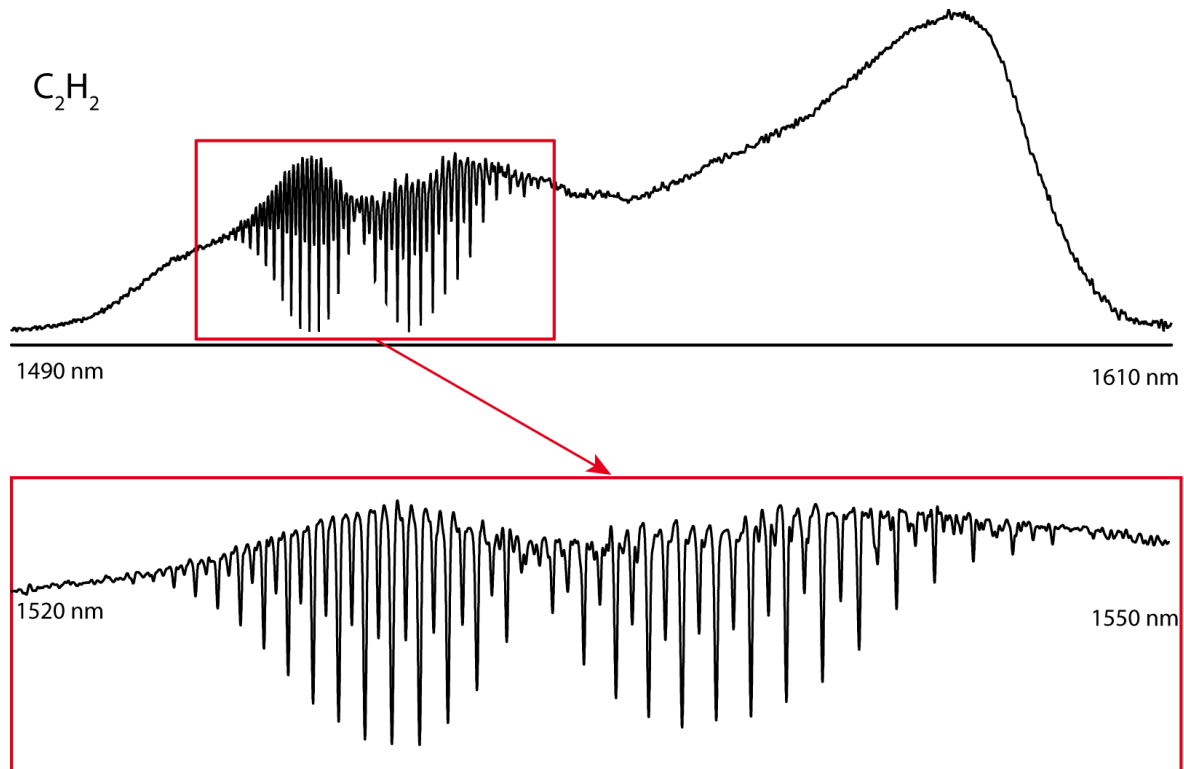


FIGURE 4.6 – Spectre de l'acétylène autour de 1550 nm. La figure du haut représente la totalité du domaine spectral sondé soit un peu plus de 100 nm. Celle du bas est un agrandissement de la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ du C_2H_2 . La limite de résolution spectrale apodisée atteint 6 GHz.

Le spectre de la figure 4.6 a été obtenu en effectuant la transformation de Fourier d'une portion très réduite du signal interférométrique constituée de plus de 9500 points. Il est d'aspect tout à fait identique à un spectre acquis de façon classique avec un interféromètre de Michelson. Son étendue spectrale couvre environ 100 nm et est uniquement limitée par la largeur d'émission de nos deux sources laser. Le spectre contient plus de 2300 éléments spectraux observés avec une limite de résolution instrumentale, apodisée de 6 GHz. La différence entre le nombre de points de l'interférogramme utilisés pour la transformation de Fourier et le nombre d'éléments spectraux constituant le spectre a pour origine le sur-échantillonnage du signal temporel par notre carte d'acquisition. Le suréchantillonnage permet d'éviter des phénomènes de repliement spectral dus à l'acquisition. Ces points supplémentaires ne participent pas à l'augmentation du nombre d'éléments spectraux se trouvant dans le spectre mais à l'augmentation de la largeur de notre intervalle spectral libre d'analyse. Le rapport signal à bruit, mesuré comme le rapport de l'amplitude maximale de signal sur l'écart type du bruit, est supérieur à 100. La sensibilité, inverse du produit du rapport signal à bruit et de la longueur d'absorption est d'environ 10^{-4} cm^{-1} . Le NEA par éléments spectraux est inférieur à $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Le temps d'acquisition est, quant à lui seulement de 53 μs .

Cette performance en terme de temps d'acquisition est environ un million de fois meilleure que

celle d'instruments basés sur des interféromètres de Michelson qui pour produire un spectre avec les mêmes caractéristiques en terme de rapport signal à bruit et de limite de résolution nécessitent quelques dizaines de secondes. Sans évoquer la question du rapport signal à bruit le simple fait d'obtenir une limite de résolution de 6 GHz en 53 microsecondes nécessiterait avec un interféromètre de Michelson, que le miroir mobile soit en mesure de se déplacer à 472 m.s^{-1} soit plus d'une fois et demi la vitesse du son dans l'air.

Cette amélioration du temps de mesure ne provient toutefois pas seulement de l'absence de partie mobile. Elle est aussi procurée par la forte luminance spectrale de nos sources lasers en comparaison de celle des sources lambertiennes incohérentes couramment utilisés. Cette forte luminance permet l'obtention de bon rapport signal à bruit malgré le temps extrêmement bref de l'expérience.

4.3.2 Moyennage de spectres

Si le temps très court nécessaire pour réaliser un spectre peut être exploité afin de procurer un moyen d'analyse en temps réel, il peut aussi être mis à profit pour augmenter le rapport signal à bruit des spectres enregistrés, par moyennage successif, et donc la sensibilité. En effet, alors que le signal s'accumule de façon proportionnel au temps de mesure, le bruit de par sa nature aléatoire ne s'accumule pas de manière linéaire mais progresse en racine du temps de mesure. Le moyennage de N spectres permet donc théoriquement une augmentation du rapport signal à bruit de \sqrt{N} . La figure 4.7 montre un spectre résultant du moyennage de 5 spectres (a, b, c, d, et e). Les spectres utilisés présentent tous un rapport signal à bruit moyen de 59 (avec un écart type d'environ 1). Le spectre résultant de l'addition des 5 autres présente un rapport signal à bruit de 121 soit une augmentation d'un facteur 2 proche de l'augmentation théorique procurée par la coaddition de 5 spectres $2.2 (\sqrt{5})$. Le temps d'acquisition total est de $240 \mu\text{s}$ il ne tient toutefois pas compte du temps entre l'occurrence de deux spectres consécutifs qui allonge considérablement la durée de l'expérience 23 ms. Cette durée peut toutefois être réduite en modulant la différence de taux de répétition entre les deux lasers (la méthode proposée par [10] est décrite dans le chapitre 3).

Le moyennage de spectres est donc un moyen simple d'améliorer la sensibilité de la mesure. Il nécessite toutefois que les degrés de liberté des deux peignes ne varient pas (ou que l'effet de ces variations soit compensé) entre l'acquisition de spectres successifs pour qu'ils puissent être ajoutés

sans détériorer la qualité des mesures. Les degrés de libertés de nos peignes n'étant pas asservis, l'expérience décrite dans ce chapitre se prête mal à cette technique en l'état.

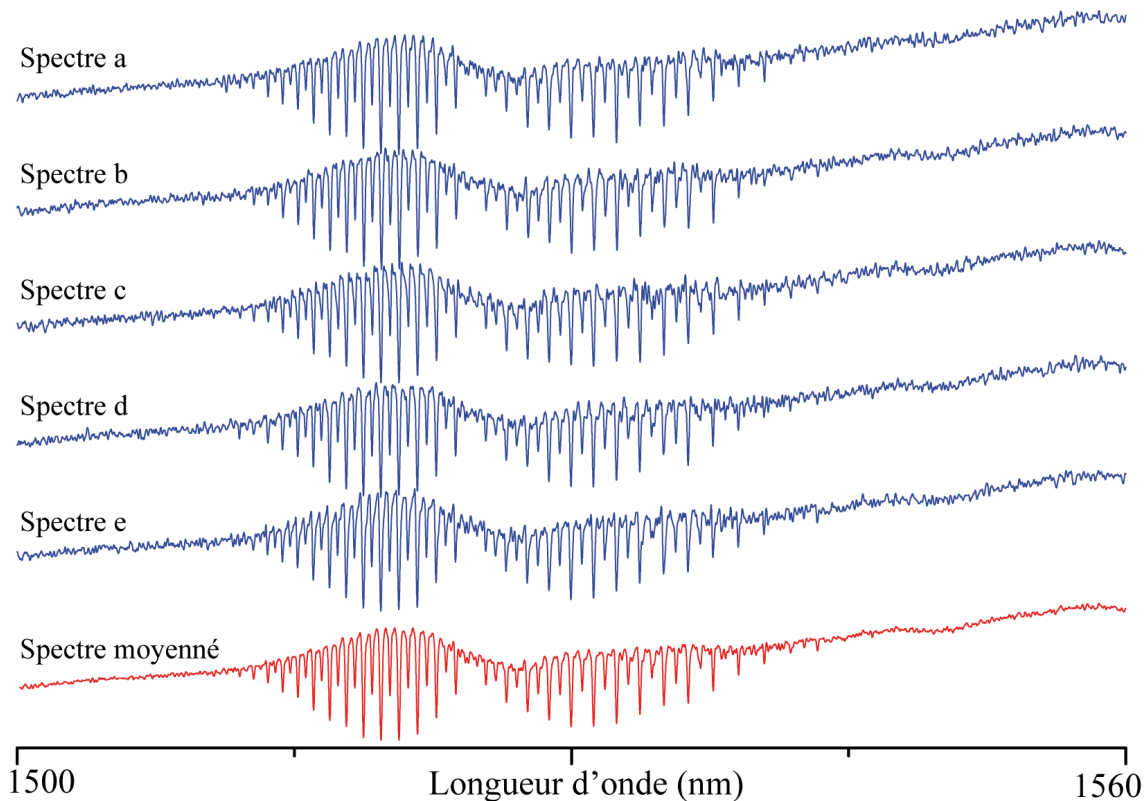


FIGURE 4.7 – Illustration de l'effet de moyennage sur des spectres bruités. Le spectre rouge est la moyenne des cinq spectres bleu individuellement acquis en $48 \mu\text{s}$. Le temps total mis pour l'acquérir est donc de $240 \mu\text{s}$. On note un effet notable d'amélioration du rapport signal à bruit sur la ligne de base. L'amélioration du rapport signal à bruit est de 2.1, passant de 59 en moyenne sur un spectre individuel à 121 sur le spectre moyenné

4.3.3 Spectroscopie de dispersion

La mesure directe de la dispersion -c'est à dire de la partie réelle de l'indice de réfraction, la partie imaginaire étant liée à l'absorption- d'un échantillon gazeux par spectroscopie de Fourier classique n'a été que peu réalisée. La raison principale étant la difficulté à mettre en œuvre une telle mesure avec les interféromètres de Michelson par rapport aux mesures d'intensité. En effet, la technique la plus couramment employée requière l'acquisition dans des conditions identiques de deux interférogrammes, l'un réalisé alors que l'échantillon dont on veut mesurer la dispersion se situe dans l'un des bras de l'interféromètre, l'autre avec l'interféromètre ne contenant rien. Ces mesures peuvent être réalisées l'une à la suite de l'autre [149] ou de façon simultanée [150; 151] posant dans un cas un problème de reproductibilité de l'expérience et dans l'autre d'une concep-

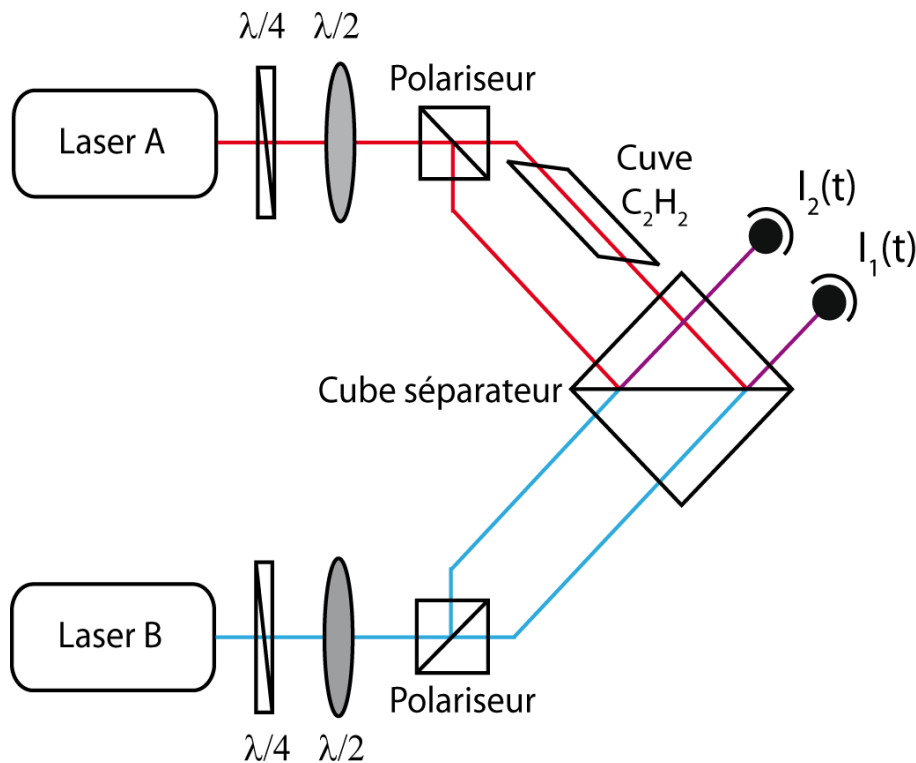


FIGURE 4.8 – Schéma de principe de l'interféromètre utilisé pour la mesure en dispersion. Deux interférogrammes $I_1(t)$ mesurant l'échantillon et $I_2(t)$ sont enregistrés simultanément. Les lames d'onde associées aux cubes polariseurs sur les parcours des deux lasers permettent d'équilibrer les puissances sur les deux interféromètres. Par traitement informatique, on accède à l'absorption et à la dispersion de l'échantillon

tion totalement symétrique.

En dépit de ces difficultés, la mesure de la dispersion est néanmoins intéressante car connue [152] pour procurer un moyen plus aisé de calcul de paramètres spectroscopiques par inversion de données expérimentales que les simples mesures d'absorption, notamment dans le cadre de la détermination des coefficients de couplage apparaissant lorsque deux raies élargies par pression se recouvrent.

Sur ce plan, l'un des intérêts de la spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences est qu'elle permet un accès aisé à l'information de dispersion. Le principe de la mesure illustré par la figure 4.8 consiste à enregistrer deux interférogrammes simultanément. Le premier réalisé alors que l'échantillon gazeux est sur l'un des bras noté $I_1(t)$ et le second $I_2(t)$ réalisé sans échantillon. Pour accéder au spectre en dispersion, on effectue la transformation de Fourier complexe des deux interférogrammes:

$$TF[I_1(t)] \propto B_1(\nu) = B'(\nu) \times \exp(-\alpha(\nu) - i\phi(\nu))$$

$$TF[I_2(t)] \propto B_2(\nu) = B'(\nu)$$

où $B'(\nu)$ est la densité spectrale de la source convoluée par la fonction d'appareil, $\alpha(\nu)$ et $\phi(\nu)$, respectivement l'atténuation et la déphasage optique subis par la traversée de l'échantillon. Le rapport de ces deux spectres complexes $S(\nu) = B_1(\nu)/B_2(\nu)$ fournit un spectre normalisé par la disparition de l'information sur l'enveloppe spectrale des lasers. La détermination de la dispersion s'obtient ensuite aisément:

$$\phi(\nu) = \arctan \frac{\Im(S(\nu))}{\Re(S(\nu))}$$

$$\alpha(\nu) = |S(\nu)|$$

avec $\Im(S(\nu))$ et $\Re(S(\nu))$ les parties imaginaire et réelle de $S(\nu)$.

Cette technique a été utilisée pour produire les résultats illustrés par la figure 4.9. La différence de taux de répétition des deux peignes est d'environ 18500 Hz procurant, avec un taux d'acquisition de 90 Mech/s, un intervalle spectral libre de 2 nm. Afin de ne pas observer de phénomène de repliement, l'émission de chacun des laser est filtrée au moyen d'un filtre de Bragg transmettant un domaine spectral d'environ 1 nm. Le spectre est acquis en 700 ms avec une limite de résolution instrumentale apodisée de 15kHz. Cette limite de résolution est inférieure à l'écart entre les dents du peigne de fréquence, elle est portée en pratique à 100 MHz car on ne tient compte que des maxima des dents des peignes en dehors desquels la phase et la transmission prennent des valeurs aléatoires.

4.4 Augmentation de la sensibilité

4.4.1 Les différentes approches disponibles

L'expression de la sensibilité établie dans le chapitre 2: $\alpha_{min}(\nu) \approx 1/RSB.L$ fait apparaître clairement deux alternatives à son amélioration. La première est l'augmentation de la longueur d'interaction entre le faisceau d'analyse et l'échantillon. Cette solution est d'autant plus facile à mettre en oeuvre que les lasers possèdent une forte luminance spectrale et sont donc peu atténués même après plusieurs réflexions sur des miroirs et plusieurs passages dans le milieu d'analyse. La seconde

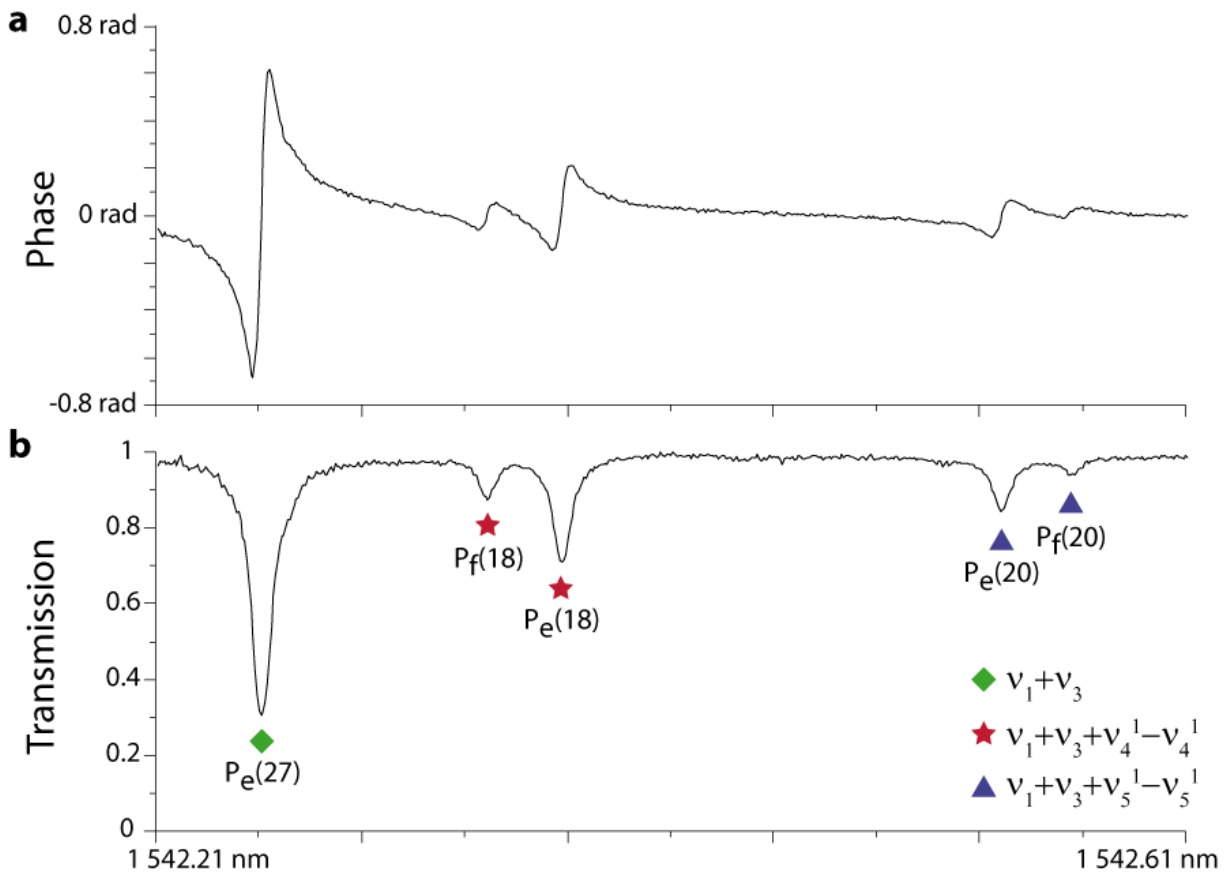


FIGURE 4.9 – Spectres de dispersion (a) et de transmission (b) par 70 cm C_2H_2 à une pression 5900 Pa

consiste à augmenter le rapport signal à bruit de l'interférogramme enregistré ce qui peut être obtenu par l'utilisation d'une technique de détection différentielle.

4.4.2 Augmentation de la longueur d'interaction par mise en oeuvre d'une cuve multi-passages

4.4.2.1 Description de l'expérience

La cuve multi-passages de type White

La façon la plus simple et compacte d'envisager d'augmenter la distance parcourue par le faisceau dans l'échantillon est l'utilisation d'un système à base de miroirs permettant de replier le faisceau afin qu'il réalise d'un nombre important d'allers et retours à l'intérieur du milieu. Plusieurs dispositifs peuvent être envisagés. Les premiers, les plus simples reposent sur des cuves à passages multiples, les seconds sur des cavités de haute-finesse et leur mise en oeuvre, beaucoup plus complexe, n'est pas décrite ici puisqu'elle est spécifiquement l'objet du chapitre 6. Parmi les différents schémas de cuves multi-passages utilisées pour la spectroscopie optique d'absorption, les deux conceptions les plus populaires sont la cuve de White [153; 154] et la cuve d'Herriott

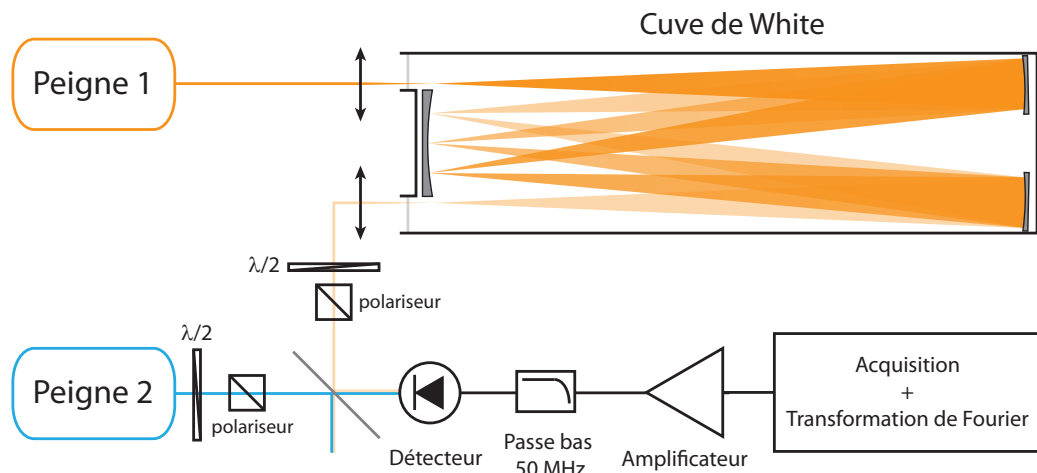


FIGURE 4.10 – Schéma de principe de l'expérience. Le peigne 1 est envoyé dans une cuve de type White ayant une longueur de base de 1m. En sortie de cuve la combinaison d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur permettent de d'imposer une polarisation et de contrôler la puissance de façon identique à ce qui est fait pour le peigne 2. Une lentille de plan-convexe de 75 mm de focale permet de focaliser les faisceaux sur un détecteur InGaAs de Thorlabs modèle D400FC auquel est associée une résistance de terminaison de 50 Ω . Un filtre passe bas à 50 MHz permet de ne conserver que la partie intéressante du signal interférométrique. Le signal est ensuite amplifié de 10 dB puis numérisé à une cadence de 100 millions d'échantillons par seconde (carte d'acquisition national instrument 5122)

[155; 156].

Nous avons opté pour une cuve de type White principalement pour deux raisons. Tout d'abord parce que nous disposons déjà de plusieurs cuves de ce type. Ensuite, parce que la cuve de White, contrairement à la cuve d'Herriott, permet un réglage aisé de la longueur de parcours du faisceau dans l'échantillon, celle-ci pouvant aller de quatre à plusieurs dizaines de fois la longueur de base (classiquement la longueur progresse par pas de quatre fois la longueur de base).

La figure 4.11 est un schéma d'une cuve de White sur le modèle de celle dont nous disposons au laboratoire. La cuve est constituée de trois miroirs sphériques de rayons de courbure identiques, le miroir de champ, et deux miroirs M_1 et M_2 . Les centres de courbures de ces trois miroirs sont respectivement désignés C_C , C_1 et C_2 . Les trois miroirs grâce à leur disposition particulière forment un système imageur confocal du diaphragme d'entrée. À chaque aller-retour dans la cuve, les miroirs M_1 et M_2 ré-imagent le diaphragme d'entrée sur le miroir de champ. La dernière image, produite par le miroir M_2 se trouve dans le plan du miroir de champ mais tombe dans une encoche pratiquée dans le miroir de manière à extraire le faisceau. L'augmentation de la longueur de parcours est obtenue en faisant pivoter le miroir M_2 sur lui même de manière à rapprocher son centre de courbure de celui du miroir M_1 .

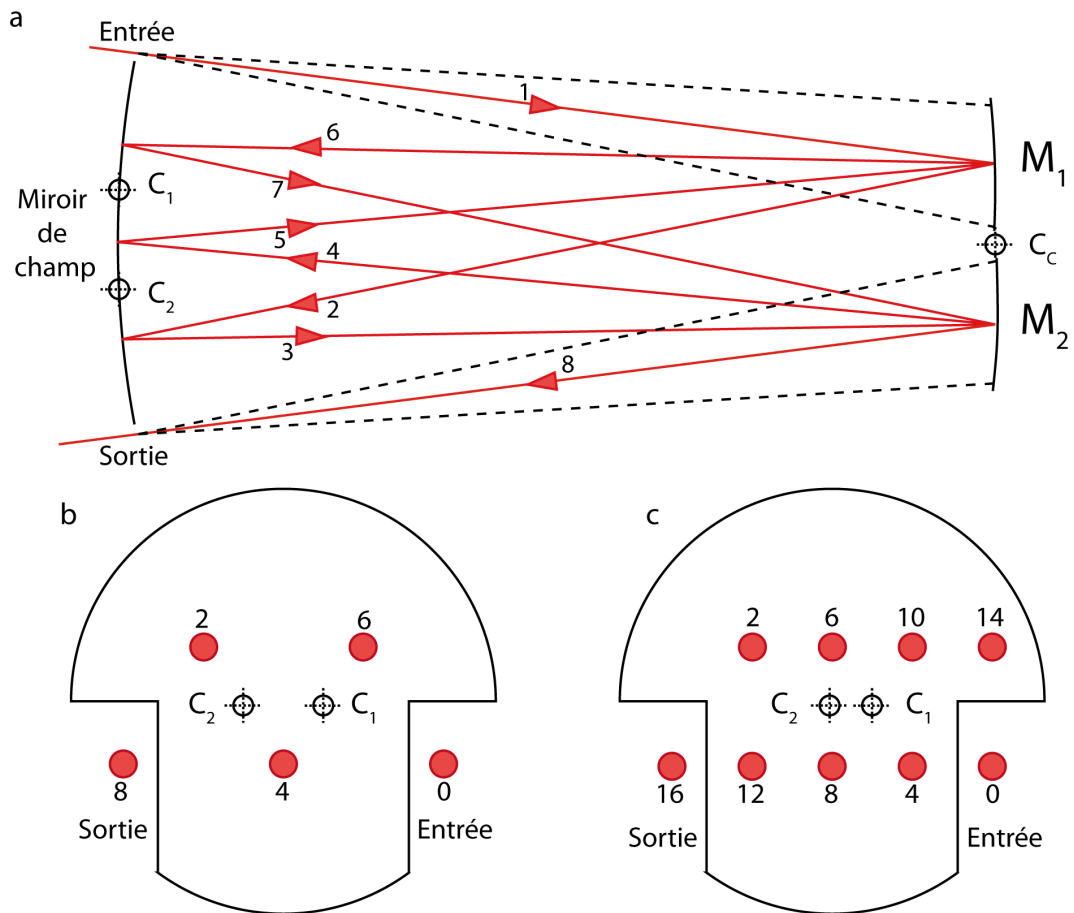


FIGURE 4.11 – a: Schéma de principe d'une cuve de multi-passages de type White. C_c , C_1 et C_2 désignent les centres de courbures du miroir de champ et des miroirs M_1 et M_2 . Les traits en pointillés noirs représentent l'étendu du faisceau en entrée et en sortie de cuve, elle est conservée par le dispositif confocal. **b:** Apparence du miroir de champ pour un trajet dans la cuve équivalent à 8 fois la longueur de base, les tâches rouges représentent les images du diaphragme d'entrée de la cuve, les chiffres correspondent au nombre de fois la longueur de base que le faisceau a parcouru dans la cuve. **c:** Apparence du miroir de champ pour un trajet dans la cuve équivalent à 16 fois la longueur de base. L'augmentation du trajet dans la cavité est obtenue par un rapprochement des centres de courbure des deux miroirs opposés au miroir de champ

En théorie plus la longueur de parcours dans la cuve est importante et plus sensible sera le dispositif néanmoins ce point de vue ne tient pas compte des pertes par réflexion sur les miroirs de la cuve. En pratique, l'intensité du faisceau issu de la cuve décroît en suivant une loi de puissance avec la longueur parcourue. Dans le cas d'un bruit multiplicatif prédominant (comme un bruit de source) cela ne pose pas de problème car cela n'affecte pas le rapport signal à bruit, toutefois en deçà d'un certain seuil de signal, le bruit additif (bruit de détection ou de numérisation par exemple) devient la contribution majoritaire au bruit et une diminution du signal en deçà de ce seuil entraîne aussi une diminution du rapport signal à bruit sur la mesure et donc de la sensibilité. La longueur de parcours optimale à mettre en œuvre est donc le résultat d'un compromis pour lequel le gain en sensibilité procuré par l'augmentation de la longueur d'interaction est supérieure à la dégradation du rapport signal à bruit due à la perte de puissance du signal.

Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté par la figure 4.10. La longueur totale parcourue dans la cuve est de 64 m. Celle-ci contient une pression, mesurée avec une jauge capacitive, de 117 Pa de C_2H_2 et 12720 Pa de CO_2 . Pour ces expériences, les taux de répétition des lasers sont contrôlés par rétroaction sur les longueurs de cavité, néanmoins la bande passante de l'asservissement est trop faible pour procurer une quelconque amélioration sur la qualité des interférogrammes acquis, son seul but étant de limiter la dérive des lasers au cours de la journée. La différence des taux de répétition des lasers est fixée à 220 Hz ce qui nous procure avec une carte d'acquisition échantillonnant à 100 Mech.s^{-1} un intervalle spectral libre optique d'environ 182 nm autour de 1550 nm.

4.4.2.2 Résultats et discussion

La figure 4.12 présente un spectre typique, acquis en $63 \mu\text{s}$ et contenant plus de 4000 éléments spectraux. Sa limite de résolution non apodisée est d'environ 3.6 GHz. Le rapport signal à bruit est au mieux de 120, la sensibilité $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ et le NEA par élément spectral atteint près de $1.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. L'amélioration observée par rapport aux expériences réalisées avec une cuve simple passage est ainsi de près de deux ordres de grandeurs ce qui est comparable à l'augmentation de longueur d'interaction procurée par l'utilisation de la cuve de White.

Ces résultats sont préliminaires et peuvent sans doute être améliorés de plusieurs façons. Tout d'abord, les miroirs métallisés de la cuve présentent des coefficients de réflexion en intensité d'environ 96% l'utilisation de meilleurs miroirs métallisés ou de miroirs diélectriques permettraient

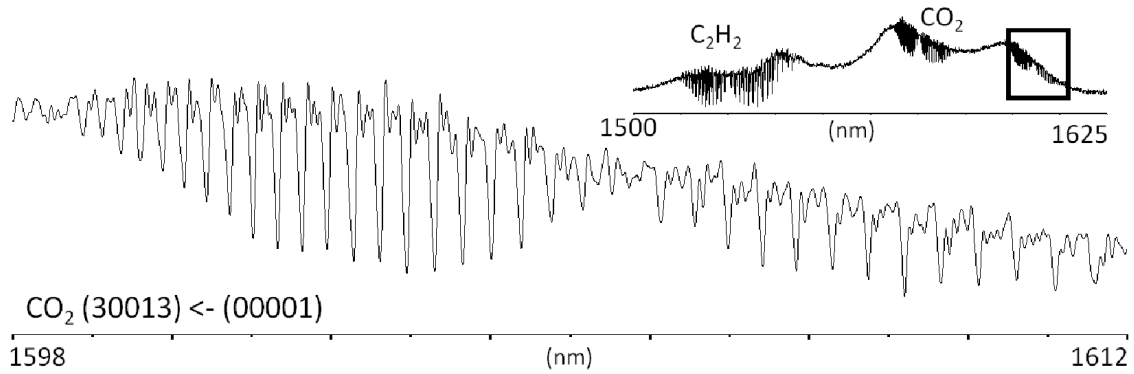


FIGURE 4.12 – La partie en haut à droite représente la totalité du spectre acquis. On distingue des raies d'absorption dues aux présence de C_2H_2 et de CO_2 . Le zoom montre la bande 30011-00001 du CO_2 .

raisonnablement d'augmenter la longueur d'interaction d'au moins un ordre de grandeur et la sensibilité dans les mêmes proportions.

L'utilisation de sources laser rendues plus intenses grâce à des amplificateurs à fibres dopées à l'erbium est aussi envisageable pour augmenter la longueur de parcours dans l'échantillon. On peut estimer le gain en terme de longueur de parcours. En théorie, si les pertes dans la cavité sont principalement dues aux coefficients de réflexion en intensité des miroirs ce qui est le cas dans nos expériences, alors l'utilisation d'une source de lumière plus intense permet une augmentation de la longueur de parcours dans l'échantillon sans diminution du signal incident sur le détecteur (et donc sans diminution du rapport signal sur bruit). Cette augmentation de la longueur de parcours n'est toutefois pas proportionnelle à l'augmentation d'intensité mais suit une loi logarithmique dépendante de R , le coefficient de réflexion des miroirs employés. Ainsi si l'on désire conserver le niveau de signal arrivant sur le détecteur procuré par une intensité lumineuse I_0 en entrée de cuve en mettant en oeuvre une source laser possédant une intensité I_1 , plus élevée, la quantité de parcours supplémentaire réalisable est:

$$\Delta L = -\frac{\lg(I_1/I_0)}{\lg(R)}$$

où R est le coefficient de réflexion en intensité des miroirs. Un gain en sensibilité est alors possible à la condition toutefois que l'amplificateur à erbium ne dégrade pas trop le rapport signal à bruit.

4.4.2.3 Augmentation de parcours dans la cuve par la mise en oeuvre d'un amplificateur laser

Afin d'augmenter la distance de parcours à l'intérieur de la cuve de White nous avons donc augmenté la luminance de notre laser femtoseconde grâce à un amplificateur à fibre dopé à l'erbium

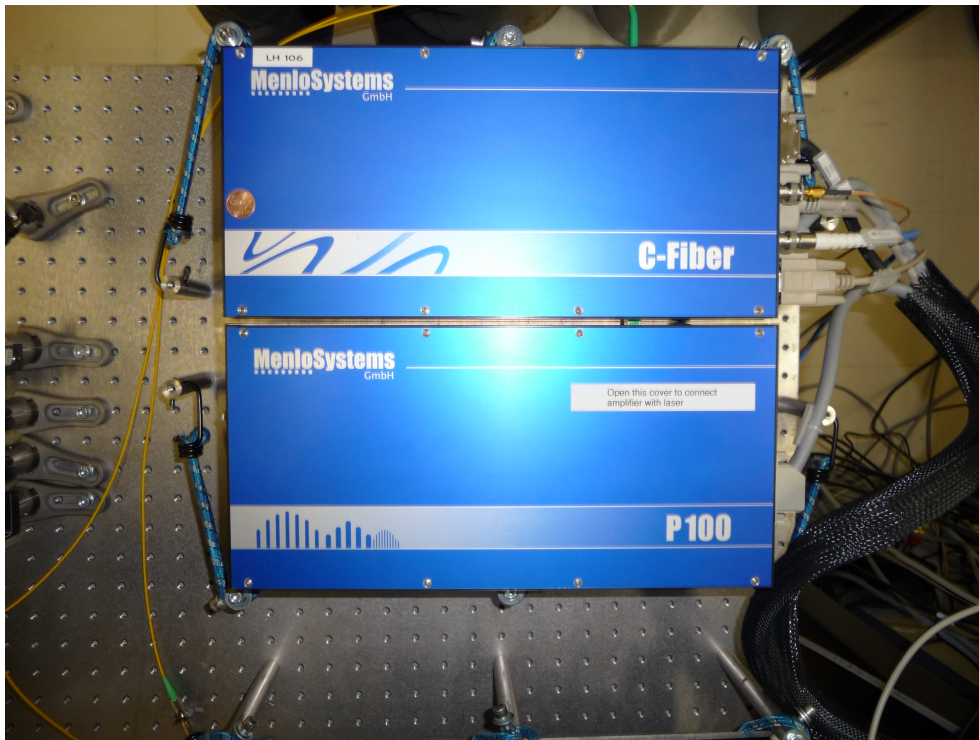


FIGURE 4.13 – Boîtiers du dispositif laser (en haut) et de l'amplificateur à erbium (en bas) les deux sont reliés par une fibre optique. L'amplificateur à erbium est capable d'atteindre près de 300 mW en sortie pour une puissance incidente du laser d'une vingtaine de mW. Néanmoins avec une telle puissance de fonctionnement le spectre en sortie de l'amplificateur fibré est perturbé par l'apparition d'une forte modulation de l'enveloppe spectral. On préfère donc diminuer sa puissance de sortie de manière à obtenir un spectre doté d'une enveloppe continue.

commercial de marque MenloSystems GmbH 4.13. La puissance mesurée en entrée de cuve est de près de 7.5 fois plus intense que lors de l'utilisation d'un laser non-amplifié (~ 150 mW contre ~ 20 mW). La longueur de parcours a été augmentée à 96 m. La cuve de White est remplie d'un mélange de 7600 Pa de dioxyde de carbone (CO_2) et de 360 Pa d'ammoniac (NH_3).

Le spectre de la figure 4.14 représente un résultat typique s'étendant sur 120 nm avec une limite de résolution non apodisée de 3.6 GHz. Le rapport signal à bruit a été amélioré par rapport à l'expérience réalisée sans l'amplificateur et culmine désormais à 500. La sensibilité est de l'ordre de $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, le NEA par élément spectral de $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. L'amélioration procuré par l'amplificateur est donc notable par rapport à l'utilisation elle permet à la fois une augmentation de la longueur de parcours mais aussi du rapport signal à bruit du signal enregistré

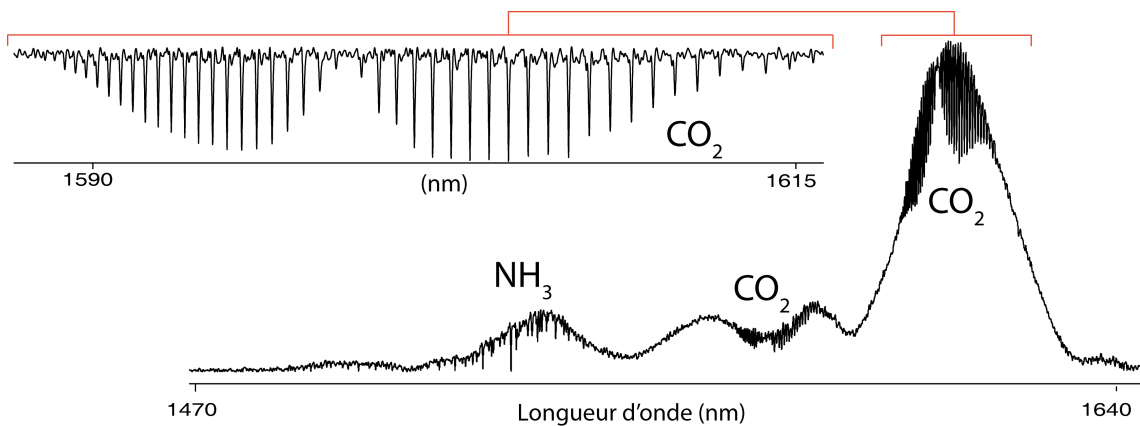


FIGURE 4.14 – Spectre obtenu en 63 μ s. Le zoom est un agrandissement de la bande 300013-00001 du CO_2

4.4.3 Augmentation du rapport signal à bruit grâce à la détection différentielle

4.4.3.1 Problème de la dynamique des signaux en spectroscopie de Fourier

L'un des problèmes majeurs rencontrés en spectroscopie d'absorption par transformation de Fourier est la très grande dynamique des signaux mesurés. Pour un interférogramme obtenu par spectroscopie par transformation de Fourier classique il n'est pas rare que l'amplitude puisse varier de plus de 4 ordres de grandeurs entre le signal mesuré à la différence de marche zéro et celui mesuré à plus grande différence de marche (fig:4.15).

Cette grande dynamique implique des difficultés dans l'acquisition des signaux les moins amples qui ne peuvent pas être observés avec toute la dynamique dont bénéficie le système d'acquisition et s'avèrent entachés de bruit additif. En spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences le problème est aggravé par les hautes fréquences des signaux interférométriques mesurés (3 à 4 ordres de grandeur plus important que pour la spectroscopie de Fourier classique), une grande sensibilité étant souvent peu conciliable avec de grandes bandes passantes. Ces signaux de faible amplitude sont pourtant les plus intéressants pour le spectroscopiste car ils contiennent l'essentiel de l'information spectrale sur l'absorption de l'échantillon analysé, le fait qu'ils soient bruités constitue donc une limite à la sensibilité de la technique. Ce problème inhérent à la méthode a été partiellement résolu de diverses manières en spectroscopie de Fourier classique. Par exemple grâce à la mise en place d'une chaîne de détection à gain variable permettant une amplification plus grande des faibles signaux interférométriques et résultant en une augmentation de la dynamique de mesure effective à grande différence de marche [157].

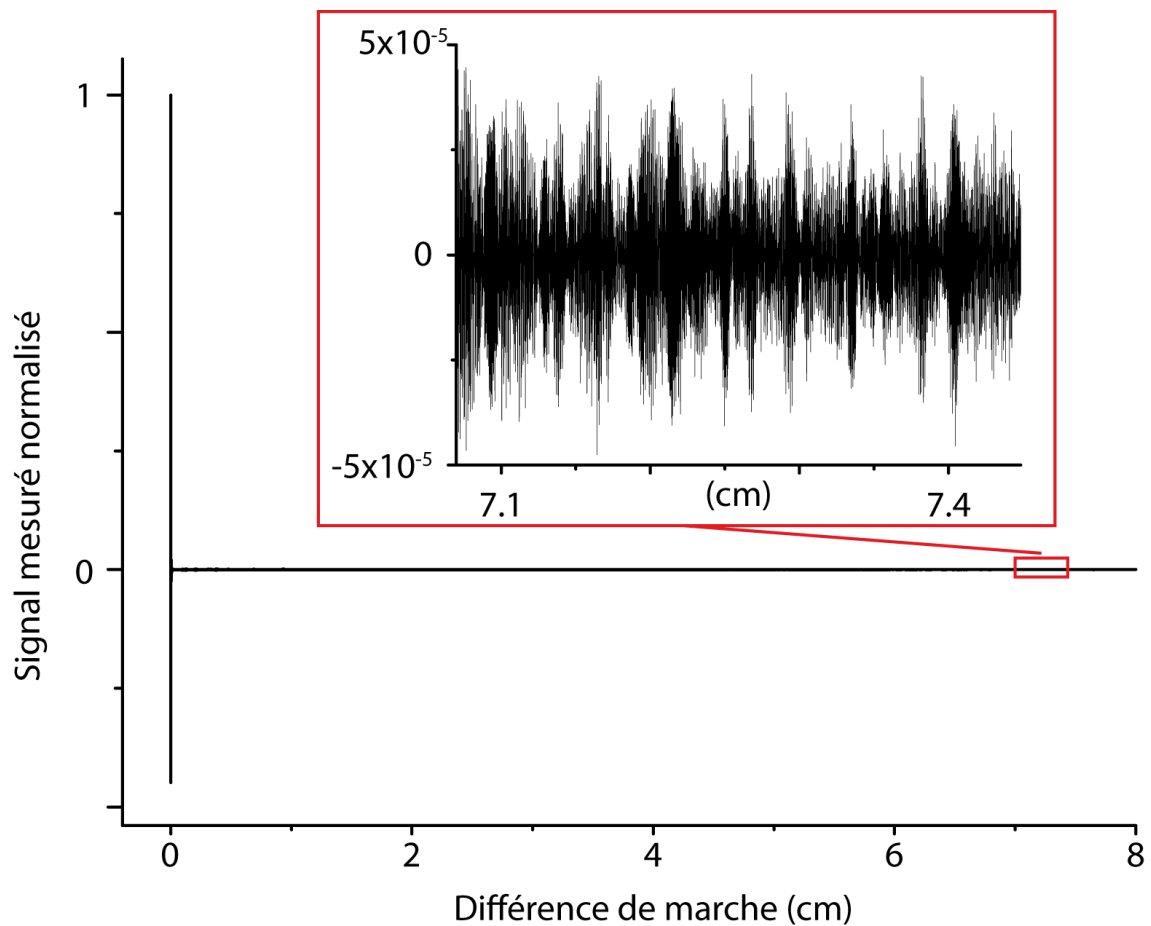


FIGURE 4.15 – *Signal interférométrique enregistré en 280 secondes avec un spectromètre par transformation de Fourier Bruker modèle 66. La source de lumière utilisée est une lampe à filament et le détecteur une photodiode au InGaAs. La modulation observée correspond à des signatures moléculaires de transitions de l'eau en phase gazeuse atmosphérique sur le parcours du faisceau dans l'interféromètre. Le signal de modulation observé pour une différence de marche de 7.1 cm est près de 20000 fois moins ample que celui de la différence de marche zéro.*

4.4.3.2 La détection différentielle en spectroscopie de Fourier classique

Une autre réponse au problème de dynamique consiste à se servir d'une technique de détection différentielle afin d'éliminer la part de signal, souvent importante, sans intérêt spectroscopique. Cette technique est pour la première fois exposée en 1958 par Fellgett [158]. Dans le cadre d'observations astronomiques, la détection différentielle des deux sorties de l'interféromètre de Michelson lui permet une augmentation de sensibilité par suppression de la composante non modulée du signal et des modulations d'intensité introduites par les perturbations atmosphériques commune aux deux voies. Par la suite cette technique sera aussi employée à fin de correction des distorsions introduites par l'utilisation de détecteurs présentant de fortes non-linéarités [159].

En 1966, Coleman met en lumière que la détection différentielle permet d'éliminer les larges contributions spectrales provenant du fond d'émission de la source qui n'est pas absorbé et qui constituent l'essentielle de la très forte modulation autour de la différence de marche zéro [160]. Cette élimination s'opère en réalisant la somme des deux signaux issus des deux sortie de l'interféromètre de Michelson. Comme ces deux signaux sont en opposition de phase, leur addition provoque leur annulation. Si le faisceau issu d'une de ces sortie a traversé un échantillon absorbant, alors le signal résiduel ne contient plus que l'information sur l'absorption de cet échantillon. Du point de vue fréquentiel cela consiste à faire la différence entre le spectre de la source $B'(\nu)$ et celui de la source transmise à travers le milieu analysé soit $B'(\nu)T(\nu)$ on obtient ainsi:

$$B'(\nu) - B'(\nu)T(\nu) = B'(\nu)A(\nu)$$

où $A(\nu)$ est le coefficient d'atténuation en intensité du spectre de la source après passage dans l'échantillon. C'est à dire le spectre en absorption de l'échantillon modulé par l'enveloppe de la source mais débarrassé du fond continu dont celle-ci est responsable.

4.4.3.3 Description de l'expérience

L'idée du montage expérimental est de supprimer les contributions à l'interférogramme du fond continu d'émission du laser responsable de la très grande dynamique du signal interférométrique, ceci afin d'obtenir une meilleur dynamique d'acquisition sur le signal de modulation de faible amplitude provenant de l'échantillon gazeux. Pour cela on utilise deux interféromètres dont l'un mesure l'interférogramme de la source et l'autre l'interférogramme de la source ayant été atténuée par la transmission au travers de l'échantillon gazeux. Après détection, on effectue la

soustraction électronique des deux signaux en temps réel afin de ne conserver que la contribution de l'échantillon.

La schéma expérimental est représenté par la figure 4.16. Il met en oeuvre deux interféromètres identiques. Chacun des faisceaux issu de nos deux lasers femtoseconde à fibres dopées à l'erbium est séparé en deux grâce à un cube séparateur. On obtient ainsi deux interféromètres. La dispersion produite par les fenêtres de la cuve contenant l'échantillon gazeux est compensée dans l'autre interféromètre grâce à des fenêtres de même épaisseur. Dans l'un des interféromètres, une ligne à retard optique permet d'ajuster la longueur d'un bras, ceci afin que les deux signaux interférométriques envoyés sur le détecteur y parviennent de manière synchrone. Ce réglage est très sensible, en effet, une différence de longueur δl entre les deux bras d'un interféromètre induit un retard temporel du signal interférométrique de

$$\delta\tau = \frac{\delta l f_{rep2}}{c \Delta f_{rep}}$$

où c est la célérité de la lumière. Pour des valeurs standards $f_{rep2} = 100 \text{ MHz}$ et $\Delta f_{rep} = 200 \text{ Hz}$ et un signal démultiplié autour de 40 MHz un déplacement de moins de 8 microns entraîne donc un déphasage de π entre les deux signaux, faisant dès lors augmenter l'amplitude du signal interférométrique au lieu de la réduire. il est donc nécessaire que les longueurs des deux bras soient parfaitement identiques

L'ensemble du montage est protégé afin de minimiser les perturbations liées aux courants d'air et des précautions particulières sont prises afin que les instruments ou composants actifs demeurent le plus loin possible de l'expérience. Des lentilles permettent le couplage des faisceaux issus des interféromètres vers des fibres optiques monomodes de longueur identique branchées au détecteur. La quantité de lumière injectée peut être ajustée de manière à envoyer plus ou moins de signal. Pour la détection, nous utilisons un détecteur différentiel de marque Thorlabs modèle PDB150C-AC présentant un gain variable et une bande passante de 50 MHz. Ce détecteur présente la particularité de pouvoir être utilisé en mode différentiel ou en mode mono-détecteur ce qui nous offre l'opportunité de pouvoir réaliser une comparaison directe des performances des deux méthodes dans des conditions identiques.

4.4.3.4 Résultats et discussion

Nous avons comparé les performances obtenues avec et sans détection différentielle. La figure 4.17 illustre les résultats obtenus, dans le cas de la détection simple, la puissance maximale sur le

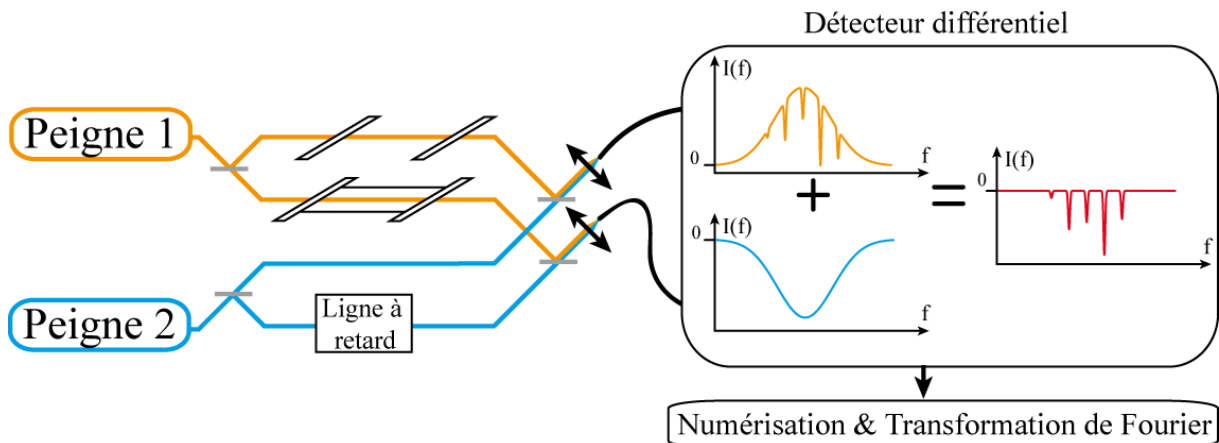


FIGURE 4.16 – Schéma de principe de l'expérience de détection différentielle. Les deux interféromètres sont identiques. L'un contient l'échantillon gazeux l'autre non. On utilise un détecteur différentiel afin de soustraire directement le signal issu de l'interféromètre ne contenant pas l'échantillon au signal issu de l'interféromètre contenant l'échantillon gazeux. Le principe de la soustraction est représenté dans le domaine fréquentiel. La transformation de Fourier étant une opération linéaire d'un point de vue mathématique, cette représentation est totalement équivalente à une représentation temporelle.

détecteur est de $500 \mu W$, en mode de détection différentiel, la puissance maximale s'élève à plus de $3300 \mu W$. En effet, en supprimant, par soustraction 90 % du signal de forte amplitude se trouvant au début de l'interférogramme il est possible d'envoyer une intensité plus grande sur le détecteur sans aboutir à une saturation de l'amplificateur électronique utilisé en aval pour couvrir au mieux la pleine plage dynamique de notre carte d'acquisition. En terme de rapport signal à bruit, l'amélioration procurée par la détection différentielle par rapport à la détection simple est d'un facteur 6.8 passant de 180 à 1230. La sensibilité découlant de l'analyse du bruit des spectres (fig: 4.18) est augmentée dans les mêmes proportions passant quant à elle de $7.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ à $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ pour une sensibilité à une seconde de temps de mesure et par éléments spectraux qui s'élève à $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Cette augmentation correspond logiquement à l'augmentation de l'intensité mesurée qui est environ 6.6 fois plus importante dans le cas différentiel. Cette proportionnalité indique que la source de bruit de notre dispositif se trouve être sa partie détection/numérisation.

Actuellement, les performances du dispositif en terme de rapport signal sur bruit sont principalement limitées par la puissance des sources lasers qui ne permettent pas d'obtenir plus de $3300 \mu W$ en sortie de dispositif optique sur la surface du détecteur différentiel. Une augmentation du rapport signal à bruit est donc sans doute encore possible par la mise en oeuvre de sources plus puissantes (par exemple en utilisant des amplificateurs à erbium). La puissance reçue ne pourra toutefois pas dépasser le seuil de saturation des détecteurs, estimé par le constructeur (Thorlabs GmbH) à $5000 \mu W$. L'amélioration du rapport signal à bruit par rapport au résultats présentés ici ne pourra donc pas excéder un facteur 1.5.

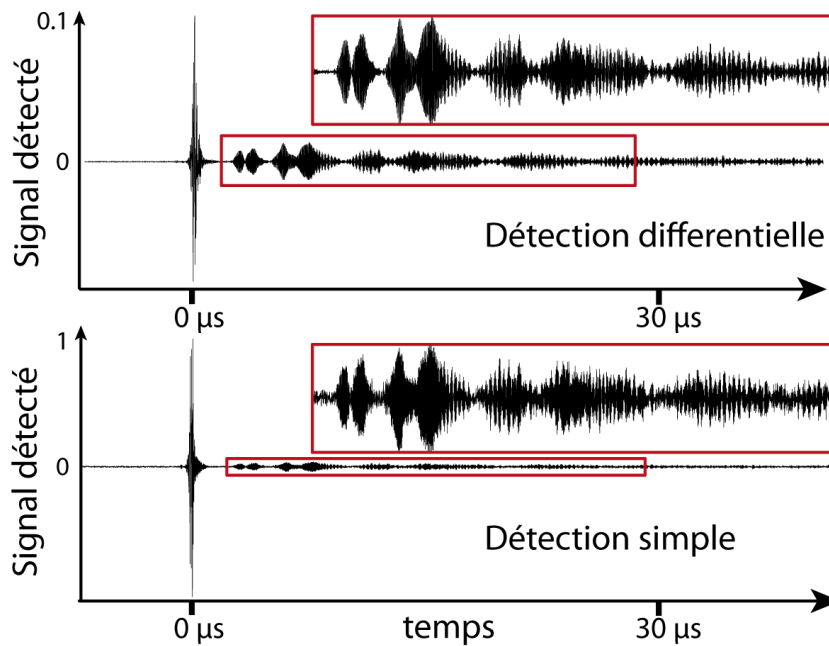


FIGURE 4.17 – Deux interférogrammes: celui du bas est acquis en mode de détection simple, celui du haut en détection différentiel. Le taux de suppression du pic de signal interférométrique autour de $0 \mu\text{s}$ est de 90 % dans le cas de la détection différentiel. L'amplitude de modulation du signal caractéristique du gaz est ainsi bien plus importante relativement au maximum de signal dans le cas de la détection différentielle. Il en résulte une amélioration du rapport signal à bruit d'un facteur 6.8 clairement visible sur le signal de modulation

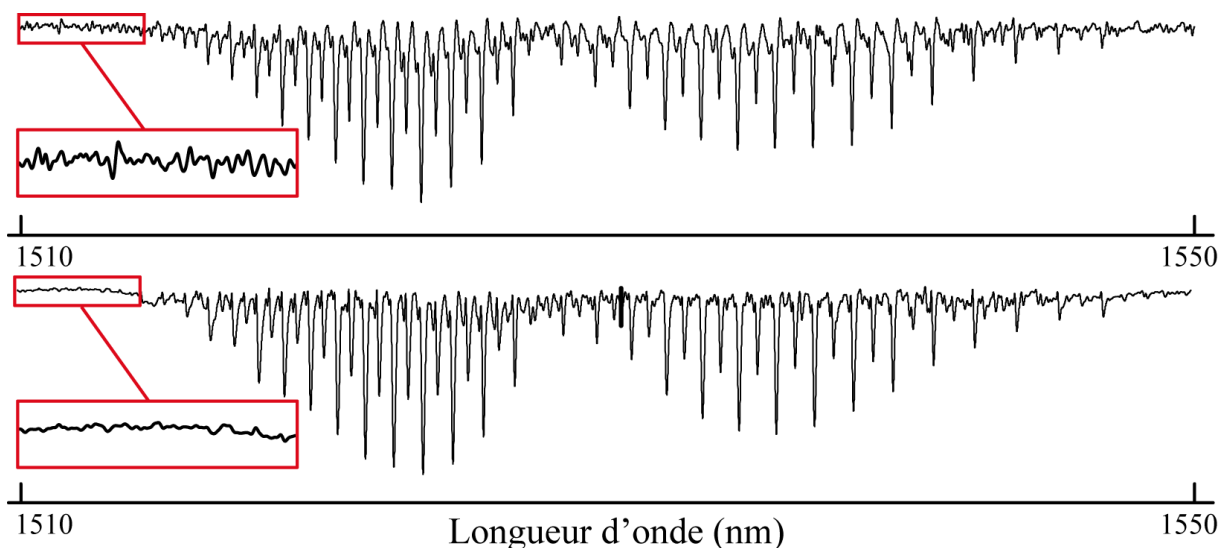


FIGURE 4.18 – les deux spectres sont acquis en $55 \mu\text{s}$ et présentent une résolution de 6 GHz, celui d'en bas est obtenue par la méthode de détection différentielle, celui d'en haut par la méthode de détection simple. Le rapport signal à bruit est de 180 dans le cas de la détection simple et de 1230 pour la détection différentielle

4.5 Conclusion

4.5.1 Rappel des performances de l'instrument

Nous avons mis au point un instrument de spectrométrie de Fourier par peignes de fréquences basé sur deux lasers à erbium émettant dans l'infrarouge proche autour de $1.5 \mu m$. Ce dispositif permet l'acquisition de spectres d'absorption et de dispersion sur un domaine de plus de 100 nm (uniquement limité par la largeur spectrale de nos sources) avec une résolution de quelques GHz en des temps de seulement quelques dizaines de microsecondes et avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1} (pour un NEA par éléments spectraux de $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$). Cette sensibilité a pu être améliorée de près d'un ordre de grandeur par l'utilisation d'une méthode de détection originale permettant de diminuer fortement ($\sim 90\%$) les contributions au signal ne contenant pas d'information spectroscopique, et par la mise en oeuvre d'une cuve multipassages, permettant d'augmenter significativement la longueur d'interaction entre le faisceau et le gaz (celle ci passant de 70 cm à 96 m. Les améliorations constatés vont respectivement de un plus de deux ordres de grandeurs.

4.5.2 Limitations actuelles: Erreurs de phase

Actuellement les capacités en terme de limite de résolution de l'instrument sont principalement limitées par les dérives relatives des degrés de liberté respectifs des deux peignes (taux de répétition et déphasage porteuse-enveloppe). En effet, en absence de mécanismes de rétroactions permettant de stabiliser les deux degrés de libertés des lasers femtosecondes, ceux-ci varient au cours de l'expérience. Ces variations modifient les fréquences des battements radio-fréquences enregistrés. Les variations de Δf_0 , la différence de décalage porteuse-enveloppe fréquentiel, provoquent un décalage global des fréquences démultipliées tandis que les variations de Δf_{rep} provoquent un décalage proportionnel à la fréquence de battement considérée. Sur le spectre ces phénomènes provoquent des erreurs sur la phase des raies d'absorption observées nuisant à la qualité des mesures effectuées. Ils limitent ainsi le temps d'enregistrement exploitable à quelques dizaines de μs au mieux et la limite de résolution atteignable par l'instrument à quelques GHz.

4.5.3 Comparaison à d'autres approches spectroscopiques

Les performances rapportées ici sont largement hors d'atteinte des spectromètres par transformation de Fourier conventionnels basés sur l'interféromètre de Michelson. L'amélioration constatée est de l'ordre du million en terme de temps de mesure à rapport signal à bruit identique, passant

de quelques dizaines de secondes à quelques dizaines de microsecondes pour des spectres avec des limites de résolution de l'ordre de quelques GHz. Cette amélioration significative, provient de l'absence de partie mobile qui permet l'obtention d'un signal interférométrique à des fréquences bien plus élevées qu'avec les dispositifs basés sur l'interféromètre de Michelson (quelques dizaines de MHz par rapport à quelques dizaine de kHz). Elle provient aussi de la forte luminance spectrale des sources lasers femtosecondes par rapport aux lampes blanches utilisées en spectroscopie de Fourier traditionnelle. Si on assimile une lampe blanche à un corps noir à température T , alors sa luminance spectrale est donnée par la loi de Planck:

$$L = \frac{2hc^2}{\lambda^5 e^{[(hc/k\lambda T)-1]}}$$

avec h , la constante de Planck, k , la constante de Boltzmann, c , la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde d'émission considérée. Pour un corps noir 3000 K (ce qui correspond à une lampe halogène utilisé dans un interféromètre de Michelson), la luminance spectrale autour de 1550 nm est de près de $6 \times 10^2 \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{nm}^{-1}$. La luminance spectrale d'un laser femtoseconde tel que ceux que nous employons, émettant sur une bande 100 nm autour de 1550 nm avec une puissance moyenne de 20 mW s'élève à près de $8 \times 10^7 \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{nm}^{-1}$. Nos sources présentent donc une luminance spectrale près de 100000 fois supérieure aux lampes blanches et permettent donc à rapport signal sur bruit identique une diminution de la durée de l'expérience de plus de deux ordres de grandeurs, ou à temps d'acquisition identique une amélioration de la sensibilité. Cette sensibilité rapportée au temps de mesure et au nombre d'éléments spectraux atteint $1.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}.\text{Hz}^{-1/2}$ pour un parcours de 70 cm dans l'échantillon gazeux pour le dispositif à deux peignes décrit dans ce chapitre ce qui est presque 4 ordres de grandeur meilleur que la sensibilité accessible aux spectromètre de Fourier traditionnels ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.\text{Hz}^{-1/2}$). Grâce à l'utilisation d'une cuve multi-passage cette amélioration par rapport à la spectrométrie de Fourier basée sur l'interféromètre de Michelson atteint presque 1 million avec une sensibilité par seconde de temps de mesure et par élément spectral de $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}.\text{Hz}^{-1/2}$.

Il est intéressant de comparer les performances de ce spectromètre à deux peignes à celles atteintes par les expériences de spectroscopie utilisant un peigne de fréquences les plus sensibles rapportées par le groupe de Jun Ye [118; 117]. Leur dispositif, basé sur l'emploi d'une cavité de haute finesse de finesse très élevée (~ 30000), permettant une longueur d'absorption effective de 14 km et d'un spectromètre dispersif, permet l'acquisition de séquences spectrales de 25 nm avec une résolution de 800 nm. La sensibilité atteinte sur ces mesures est de $\sim 8 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$.

Contrairement à ce dispositif, notre spectromètre de Fourier à deux peignes ne présente pas de limitation fondamentale en terme d'étendue spectrale d'analyse simultanée. Il nous permet ainsi d'analyser l'intégralité du domaine spectral couvert par l'émission de nos lasers femtosecondes, ce qui présente l'avantage significatif de ne pas avoir à procéder au raccordement de séquences spectrales. Notre spectromètre s'avère aussi plus rapide puisque l'acquisition d'un spectre ne nécessite que 50 microsecondes pour une limite de résolution de près de 5 GHz contre près de 30 secondes par séquence spectrale pour le dispositif de Ye et al. pour une limite de résolution de près de 800 MHz. Notre dispositif étant à la base un spectromètre de Fourier, il suffit d'augmenter le temps d'acquisition à un peu plus de 300 microsecondes pour atteindre une telle résolution ce qui reste néanmoins près de 100000 fois plus rapide que le spectromètre de Ye et al. Dans l'absolu, notre dispositif dans le cas de l'utilisation d'une cuve multipassage s'avère un peu moins sensible puisqu'il atteint seulement $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ contre $8 \sim 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$. La raison en est, principalement, un plus faible parcours dans l'échantillon (96 m contre les 29 km procurés par l'utilisation de la cavité de haute finesse). Toutefois, grâce au temps d'analyse très court de notre spectromètre, les performances en terme de sensibilité rapportée à une seconde de temps de mesure et au nombre d'éléments spectraux sont sensiblement identiques pour les deux dispositifs avec environ $6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Si on considère la complexité relative des deux dispositifs, le spectromètre à deux peignes couplé à la cuve de White est fondamentalement moins complexe à mettre en oeuvre et plus robuste que le dispositif présenté par Ye et al.

On peut aussi comparer ces résultats à ceux de Newbury et al. qui utilise comme nous un dispositif de Spectroscopie de Fourier à deux peignes basés sur des lasers à fibres dopées à l'erbium [11; 127]. Leur spectromètre permet l'acquisition séquentielle de segments spectraux de 2 nm sur un intervalle total de 72 nm avec une résolution de 220 MHz. L'acquisition de chaque segment nécessite près de 60 secondes au cours desquels sont effectués 200000 moyennages du signal interférométrique. La durée totale d'acquisition est donc de près de 36 minutes pour explorer la totalité du domaine spectral couvert par les peignes. Encore une fois notre dispositif s'avère bien plus rapide puisqu'il ne faudrait que 1140 microsecondes pour atteindre une résolution identique soit près de 2 million fois moins de temps. De plus l'acquisition n'est pas séquentielle dans notre cas puisque la totalité de l'émission des lasers est enregistré simultanément ce qui permet de diminuer encore la durée de l'expérience. Sans la cuve multipassage, notre dispositif fait état d'une sensibilité moins grande (10^{-4} cm^{-1}) que l'instrument de Newbury et al. ($1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$), principalement en raison d'un rapport signal à bruit plus d'un ordre de grandeur moins élevé

(de l'ordre de la centaine contre 4000 au maximum). Toutefois la sensibilité à une seconde de temps de mesure et par élément spectral est meilleure avec $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ contre $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. En outre le dispositif, présenté est beaucoup plus simple car ne fait appel à aucun système particulier d'asservissement.

Les résultats obtenus avec cet instrument sont donc tout à fait originaux. Il est actuellement, le seul à permettre l'acquisition de spectres sur de larges domaines spectraux avec bonne limite de résolution et sensibilité en des temps de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes. Il s'avère ainsi un instrument idéal pour l'observation de phénomènes ponctuels en temps réel, tout comme pour des études résolues en temps. En outre, par rapport aux autres approches de spectroscopie par peigne de fréquences, sa mise en oeuvre est relativement simple, car il ne nécessite pas l'utilisation de boucles d'asservissements complexes. Grâce à l'utilisation d'une cuve de White sa sensibilité par seconde de temps de mesure et par élément spectral atteint celle des méthodes de spectroscopies par peigne de fréquences les plus sensibles [118; 117]. L'utilisation d'une cuve d'Herriott, constituée de miroirs diélectriques plus adaptée à des dispositifs lasers, permettrait sans doute d'améliorer encore la sensibilité de l'instrument grâce à des longueurs de parcours plus importantes. En outre, il semble tout à fait possible d'utiliser la méthode de détection différentielle simultanément avec la cuve multipassages afin d'améliorer encore de presque un ordre de grandeur la sensibilité.

Néanmoins l'infrarouge proche, domaine d'émission de nos laser à fibres dopées à l'erbium, s'il constitue un intérêt notamment pour le secteur des télécommunications se révèle d'un intérêt plus limité en matière d'analyse spectroscopique. Nous avons donc cherché à mettre en oeuvre la même technique de spectroscopie à deux peignes de fréquences avec d'autres sources laser.

Chapitre 5

EXPÉRIENCES DE SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES AUTOUR DE $2.4 \mu m$ GRÂCE À DES LASERS SOLIDES

$Cr^{2+} : ZnSe$

5.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des expériences de spectroscopie à deux peignes réalisées dans l'infrarouge moyen dans la région entre 2360 et 2520 nm au moyen de sources femto-secondes à base de $Cr^{2+} : ZnSe$. La première partie du chapitre expose les raisons qui motivent le développement d'un instrument de spectroscopie de Fourier par peigne de fréquences dans le domaine de l'infrarouge moyen. Quelques moyens d'obtentions de sources peignes de fréquences dans cette région spectrale sont rapidement passés en revue et leurs avantages et inconvénients respectifs rappelés. Une deuxième partie est consacrée à une description du fonctionnement des différentes parties constituant le montage, en particulier celui des oscillateurs au $Cr^{2+} : ZnSe$. Une troisième partie présente les résultats expérimentaux obtenus avec ce spectromètre, permettant d'établir les performances de l'instrument. Enfin une dernière partie propose une discussion sur les résultats obtenus, les performances sont ainsi comparées avec les expériences de la littérature et des voies d'amélioration du dispositif sont proposées.

5.2 L'infrarouge moyen

5.2.1 Intérêt pour la spectroscopie

L'infrarouge moyen, entre $2\mu m$ et $10\mu m$, est une région spectrale particulièrement intéressante pour la spectroscopie optique d'absorption en raison du fait qu'un grand nombre de molécules y possèdent des raies d'absorption intenses, résultant de transitions rovibrationnelles fondamentales (Table:5.1). Combinée à la présence de nombreuses fenêtres atmosphériques (fig:5.1) pour

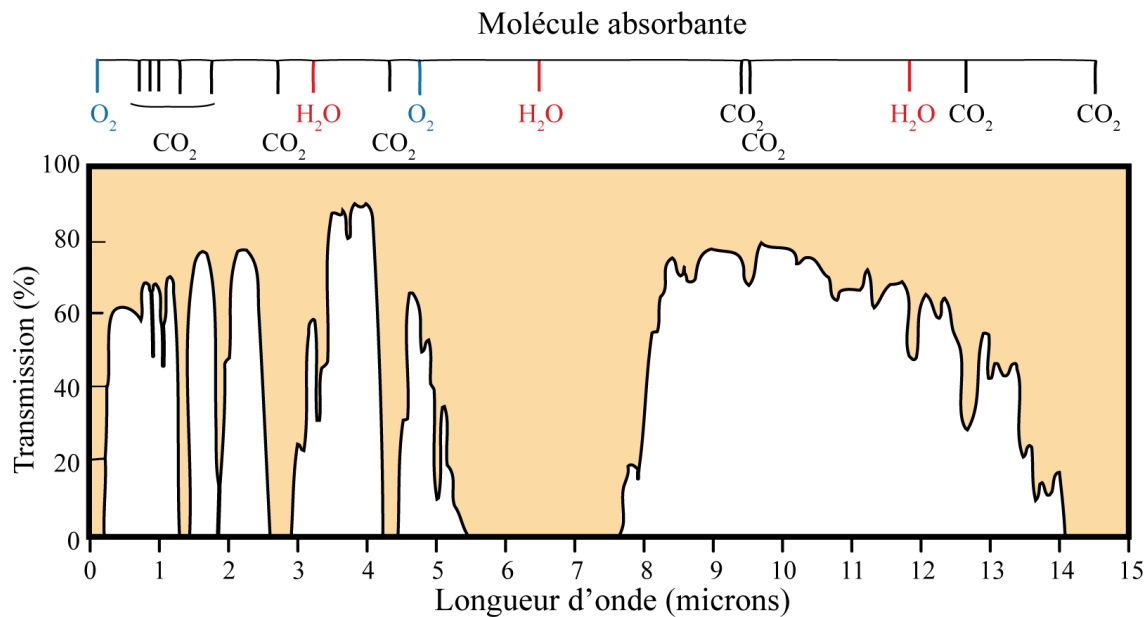


FIGURE 5.1 – Spectre de transmission atmosphérique à basse résolution pour un parcours horizontal de 1830 m au niveau de la mer d’après [14]

lesquels l’atmosphère terrestre présente une absorption minimale, cette particularité entraîne une amélioration de la limite de détection de la plupart des espèces moléculaires par rapport à l’infrarouge proche à sensibilité égale. L’infrarouge moyen constitue donc un domaine tout à fait privilégié pour des applications liées à la détection de traces de gaz comme pour le développement d’expériences visant au test de théories fondamentales.

Domaine de longueur d'onde	Infrarouge proche 0.8-2 μm	Infrarouge moyen 2-10 μm
CO_2	48	352400
CO	10	200000
C_2H_2	1340	24640
N_2O	20	400000
NH_3	5000	300000
H_2S	140	850
NO	5	2400
HCN	900	360000
H_2O	5000	80000

TABLE 5.1 – Sections efficaces d’absorption maximales à 296 K pour quelques molécules en $10^{-23} \text{cm}^2 \cdot \text{molécules}^{-1}$ d’après [161]. Les transitions dans le domaine de l’infrarouge moyen sont 1 à 4 ordres de grandeurs plus intenses que dans le domaine de l’infrarouge proche

5.2.2 Les dispositifs permettant l’obtention de peignes dans l’infrarouge moyen

Jusqu’à présent, à l’exception des toutes premières démonstrations de principes de spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences réalisées par Keilmann et al. en 2004 autour de $10 \mu\text{m}$ [9], la plupart des expériences de spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences ont

été réalisées dans l'infrarouge proche, principalement en raison de l'existence de sources, disponibles commercialement, que sont les lasers à fibres dopées à l'erbium ou à l'ytterbium. Ainsi, bien qu'il apparaisse nécessaire, l'accès de cette technique à l'infrarouge moyen se heurte pour l'instant, au problème de la disponibilité de sources lasers peignes de fréquences pour ces longueurs d'ondes.

Des moyens ont cependant été développés pour pallier ce manque de sources. Les plus répandues sont la génération par différence de fréquences [162] et l'amplification paramétrique [163] à partir de peignes de fréquences émettant dans l'infrarouge proche. Mais ces dispositifs s'ils présentent certes des avantages présentent aussi des inconvénients. Ainsi, les dispositifs de génération par différence de fréquence sont plutôt simples à mettre en oeuvre et peu onéreux mais ils présentent aussi des rendements extrêmement faibles de l'ordre du pour cent. A l'inverse, les oscillateurs paramétriques permettent d'atteindre des puissances dans l'infrarouge de l'ordre du Watt, toutefois leur emploi s'avère complexe et cher.

Des recherches se concentrent donc aussi sur le développement de sources à modes verrouillés émettant directement dans l'infrarouge moyen. Plusieurs solutions sont envisagées parmi lesquels, les lasers à fibres dopées à l'ion thulium [164; 165] et les lasers solides Cr:Forsterite (Mg_2SiO_4) [166] émettant tout deux jusqu'à $2.1 \mu m$.

Plus loin dans l'infrarouge moyen, les lasers à base de $Cr^{2+} : ZnSe$ montrent déjà des résultats tout à fait prometteurs et pourraient potentiellement permettre à l'avenir l'obtention de peignes de fréquences émettant sur un intervalle de 2 à $2.9 \mu m$. Bien qu'encore au stade de développement, ce type de laser a déjà été utilisé en 2007 dans des expériences de spectroscopie de Fourier réalisées par Julien Mandon [167; 35]. Leur mise en oeuvre en oeuvre à la place des traditionnelles sources incohérentes utilisées en classiquement en spectroscopie de Fourier permet ainsi l'acquisition de spectres plus de 300 fois plus rapidement pour un même rapport signal sur bruit.

5.3 Dispositif expérimental

5.3.1 Vue d'ensemble

Le dispositif expérimental est représenté dans une version simplifiée par la figure 5.2. Il est, dans sa forme, très similaire à celui utilisé pour les expériences décrites dans le chapitre 4. Deux oscillateurs femtosec au $Cr^{2+} : ZnSe$, pompés par le même laser continu à fibre dopée à l'erbium, émettent des impulsions avec des cadences proches de 215 MHz avec une différence de l'ordre de

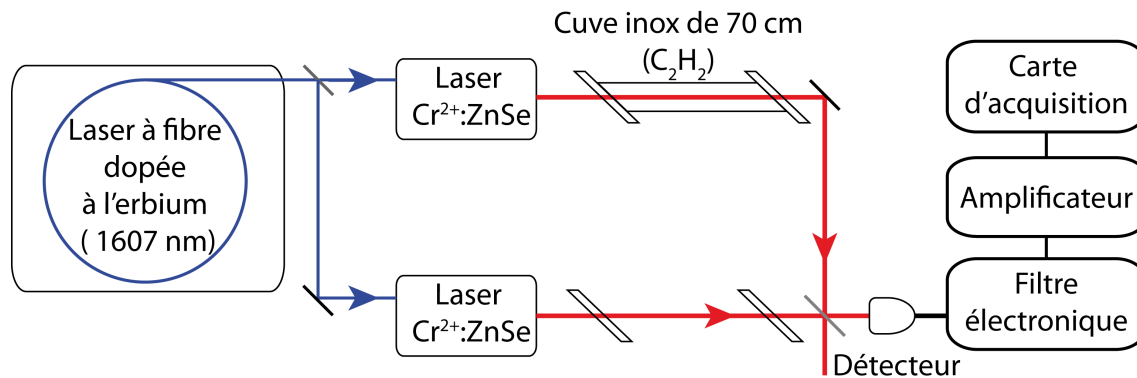


FIGURE 5.2 – Schéma de principe du dispositif expérimental

400 Hz. Le faisceau d'un des deux lasers passe à l'intérieur une cuve de 70 cm contenant un échantillon gazeux (C_2H_2) l'autre faisceau nous sert de référence. Ils sont ensuite, tous les deux combinés sur une séparatrice. Le signal de battement temporel est recueilli sur une photodiode puis après filtrage électronique et amplification, numérisé. La transformation de Fourier de ce signal restitue le spectre en transmission de l'échantillon.

5.3.2 Les oscillateurs au $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$

Les premières études de milieux amplificateurs basés sur des composés II-VI dopées aux métaux de transition débutent au milieu des années 1990 [168; 169]. Des lasers au $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ sont alors jugés très prometteurs en raison de leur rendement quantique élevé, et d'un domaine spectral à gain très large autour de $2.5 \mu\text{m}$. La conductivité thermique du cristal de ZnSe proche de celle du Saphir ($\sim 18 \text{ W/mK}$) et un processus d'absorption d'états excités relativement faible, permet d'atteindre des émissions de plusieurs Watts en fonctionnement continu [170; 171]. Si ce dernier a pu être obtenu relativement rapidement [172], leur fonctionnement en mode impulsif femtoseconde à verrouillage de modes en phase n'a été rapporté qu'en 2007 [173] et encore plus récemment, en 2009, leur fonctionnement en verrouillage de mode par effet Kerr [174; 175]. Les oscillateurs dont nous disposons pour ces expériences ont été conçus et réalisés par les Professeurs Evgeni Sorokin (Institut für Photonik, Vienne, Autriche) et Irina Sorokina (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norvège). Leur cavité présente une forme en X permettant de minimiser sa taille (fig:5.4). Elle se compose d'une sous-cavité, contenant le milieu amplificateur, et de deux bras. Le milieu amplificateur est une céramique polycristalline de deux millimètres d'épaisseur constituée de cristaux de Séléniure de Zinc (structure cubique du groupe de symétrie Td) au sein duquel les ions Cr^{2+} occupent certains des sites tétraédriques.

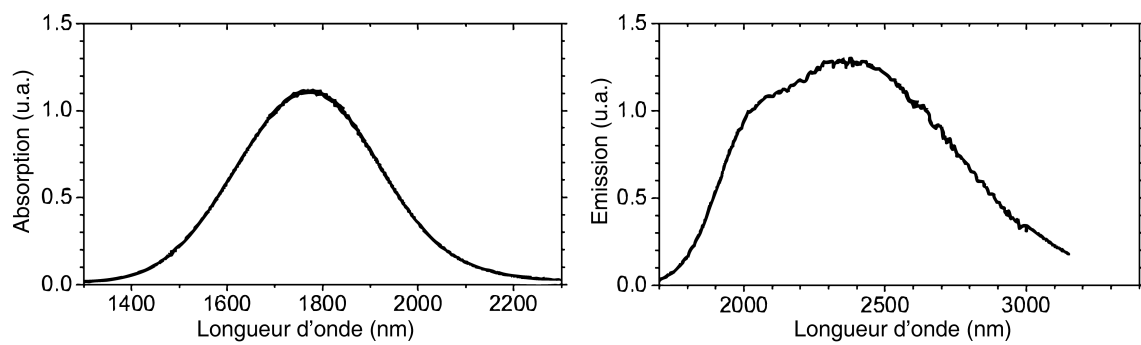


FIGURE 5.3 – Sections efficaces d'absorption et d'émission du cristal de sélénure de Zinc dopé aux ions chrome (II), d'après [15]

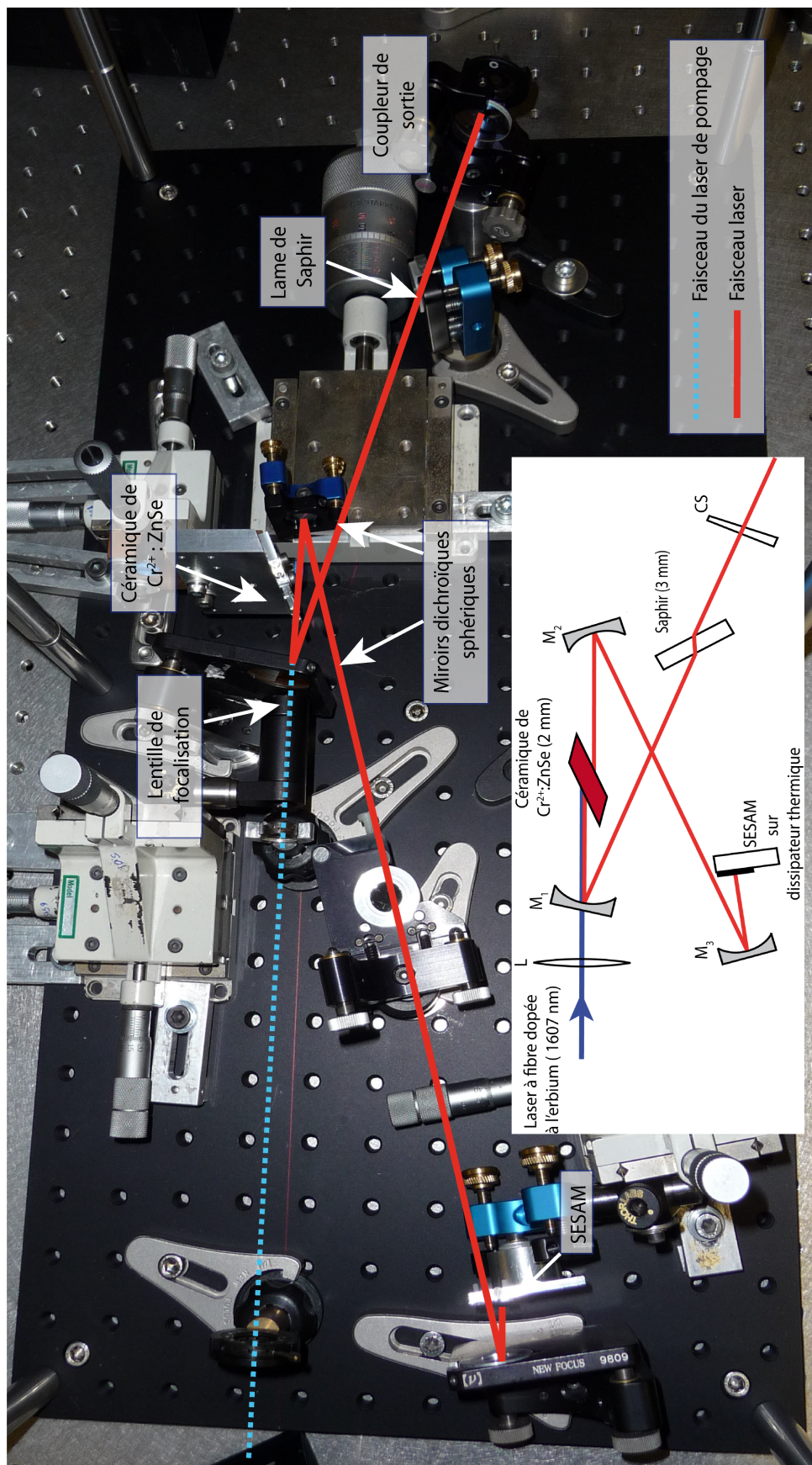


FIGURE 5.4 – Photo de la cavité d'un des deux oscillateurs $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$. En haut à droite: Schéma simplifié de la cavité des oscillateurs au $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$. L: Lentille non traitée de focale 30 mm. M_1 et M_2 miroirs sphériques dichroïques de rayon de courbure respectifs: 50 mm et 75 mm. M_3 : Miroir sphérique de 45 mm de rayon de courbure. CS: coupleur de sortie possédant un coefficient de transmission en intensité de 2%.

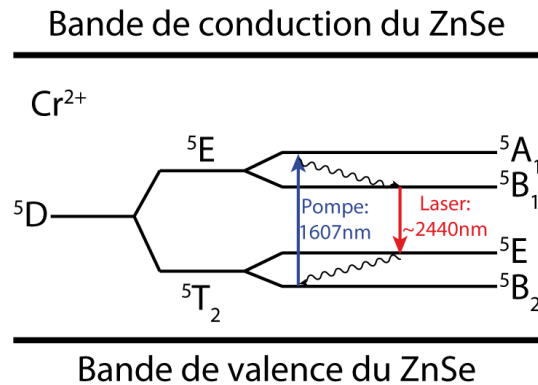


FIGURE 5.5 – Diagramme d'énergie simplifié de l'ion Cr^{2+} dans du ZnSe d'après [16]. Le niveau d'énergie 5D de l'ion libre est séparé en deux niveaux 5E et 5T_2 sous l'influence du champ cristallin. Ces niveaux sont à nouveau séparés en sous-niveaux sous l'effet d'un couplage entre les niveaux électroniques et les modes de vibration du réseau cristallin

Le taux de dopage en ions chrome (II) est environ $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Le ZnSe dopé aux ions chromes (II) possède de très larges domaines spectraux d'émission et d'absorption (fig:5.3 résultant d'un fort couplage entre les modes de vibration du réseau cristallin (phonons) et les électrons de la couche externe 3d de l'ion Cr^{2+}). L'émission laser est obtenue grâce à un système à 4 niveaux (5.5) [16]. Les électrons dans l'état fondamental $^5B_2(^5T_2)$ sont pompés optiquement à 1607 nm avec un laser à fibre dopée à l'erbium jusqu'au niveau $^5A_1(^5E)$ d'où ils parviennent au niveau $^5B_1(^5E)$ par transition non radiative. L'émission laser se produit entre ce niveau et le niveau $^5E(^5T_2)$ lorsque l'inversion de population est suffisante.

Afin de limiter l'échauffement qui pourrait entraîner sa destruction par fluage, la céramique est entouré d'un dissipateur en cuivre, le contact thermique permettant la transmission de la chaleur de la céramique vers le dissipateur est assuré par une mince couche d'indium, un métal maléable. Pour limiter les pertes par réflexions partielles au niveau des dioptrés, la céramique de $Cr^{2+} : ZnSe$ est taillée à angles de Brewster. Ceci entraîne un astigmatisme entre les plans sagittal et tangentiel au passage de la céramique, compensé par l'angle d'incidence d'environ 15 degrés sur les deux miroirs sphériques de 75 et 50 mm de rayon de courbure constituant la sous-cavité [176]. Ces miroirs sont par ailleurs dichroïques et permettent le couplage/découplage du faisceau de pompage optique. Celui ci est focalisé sur le milieu amplificateur de manière à augmenter le rendement de conversion, grâce à une lentille non-traitée de 30 mm de focale. Sa polarisation est linéaire et dans le plan de la cavité laser afin de ne pas subir de réflexion lors de l'entrée dans la céramique. Un miroir sphérique de 45 mm de rayon de courbure focalise le faisceau sur un miroir recouvert d'un absorbant saturable à base de semi conducteur InAs/GaSb (SESAM pour Semiconductor Saturable Absorber Mirror) [177; 178]. Ce dispositif permet à la fois l'auto-démarrage du régime de fonc-

tionnement en verrouillage de modes et favorise le mode impulsif du laser au détriment du fonctionnement continu. Le SESAM est constitué d'un miroir de Bragg recouvert d'une structure à puit quantique. Cette dernière présente la particularité de posséder un coefficient d'absorption $A(\Phi)$ fortement dépendant du flux de photon incident (Φ):

$$A(\Phi) = \frac{A_0}{1 + \Phi/\Phi_{sat}}$$

avec A_0 le coefficient d'absorption pour de faibles flux, et Φ_{sat} le flux de saturation. Ainsi les faibles flux sont absorbés tandis que pour les flux plus importants correspondant à un mode impulsif la structure est transparente. Ce phénomène peut être compris en terme de saturation d'états électroniques. Le rayonnement continu dont l'énergie est équivalente à l'énergie de gap de la structure à puit quantique est absorbé en provoquant une création continue de paires de porteurs de charges liés (trous dans la bande de valences et électrons dans la bande de conduction) qui se recombinent au même rythme, avec un temps de relaxation caractéristique. L'arrivée d'une impulsion intense entraîne la création de très nombreuses paires électrons/trous, les bandes de conduction et de valence de la structure à puit quantique atteignent alors, en vertu du principe d'exclusion de Pauli et de ce temps caractéristique de recombinaison, une densité d'état maximale. Le matériau sature alors et son coefficient d'absorption devient presque nul permettant à l'impulsion de le traverser, d'être réfléchi par le miroir de Bragg et renvoyé dans la cavité. Afin de prévenir son échauffement, le SESAM est fixé sur un dissipateur thermique en cuivre. La compensation de la dispersion à l'intérieur de la cavité nécessaire pour la génération d'impulsions est assurée par une lame de saphir de 3 mm d'épaisseur.

5.3.3 Fonctionnement

Les deux oscillateurs ne sont pas activement stabilisés. Ils fonctionnent à l'air libre et délivrent des impulsions de 115 et 160 fs avec une cadence de 215 MHz (fig: 5.6). Le coupleur de sortie d'un des deux lasers est monté sur une platine de translation de manière à pouvoir ajuster la fréquence de répétition des impulsions délivrées par modification de la longueur de cavité. L'auto-démarrage du fonctionnement en verrouillage de mode apparaît vers 0.9 W de puissance de pompe. Les lasers sont typiquement pompés avec une puissance de 1.8 à 2.1 W et peuvent délivrer des puissances moyennes de 45 à 120 mW. Leurs émissions se situent autour de $2.45 \mu\text{m}$ et leurs spectres se recouvrent entre 2.35 et $2.50 \mu\text{m}$. La différence de répartition spectrale d'énergie des émissions des deux lasers est due aux traitements différents des coupleurs de sortie. Le domaine spectral exploitable est donc de 150 nm.

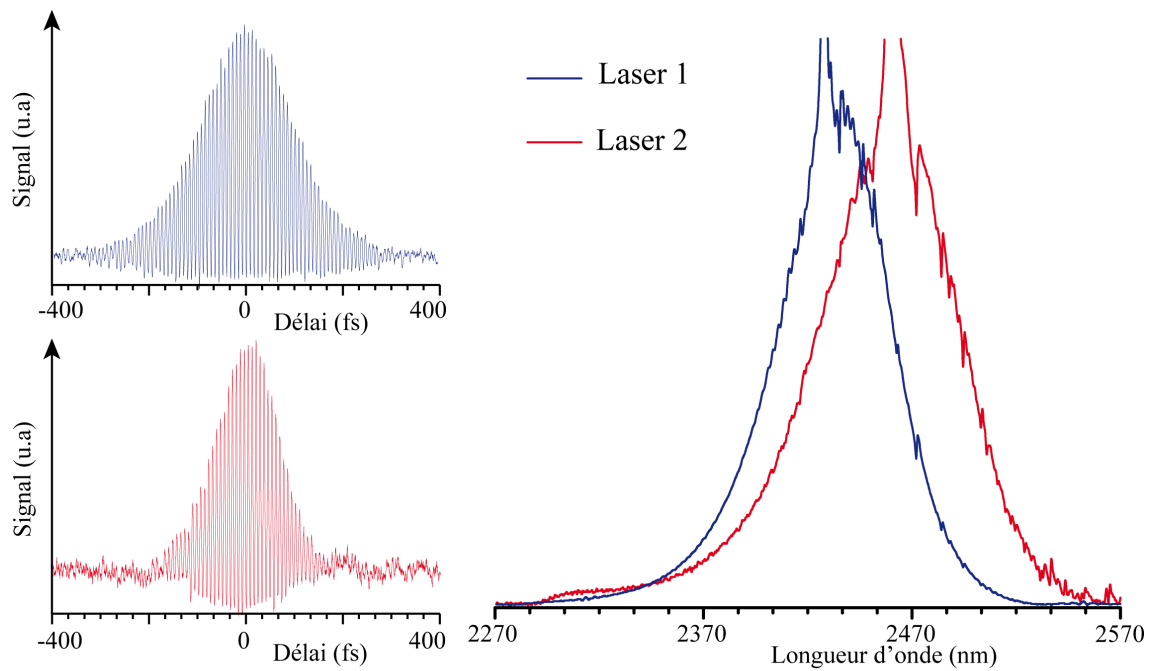


FIGURE 5.6 – *A gauche: figures d'autocorrélation interférométrique obtenues par absorption à deux photons sur une photodiode InGaAs. La trace bleu (laser 1) mesure 250 fs ce qui correspond à des impulsions d'environ 160 fs s'il on considère une forme d'impulsion en sécante hyperbolique au carré, la trace rouge mesure 180 fs correspondant à des impulsions de 115 fs. A droite: spectres à résolution 300 GHz, réalisés grâce à un interféromètre Bruker IFS66. Les raies sur les enveloppes des deux lasers sont dues à l'absorption de l'eau atmosphérique contenue dans la cavité laser. Les deux lasers présentent une composante d'émission continue qui disparaît lorsque l'on diminue la puissance de pompage optique. Leurs spectres mesurent à mi-hauteur 70 nm (laser 1) et 85 nm (laser 2)*

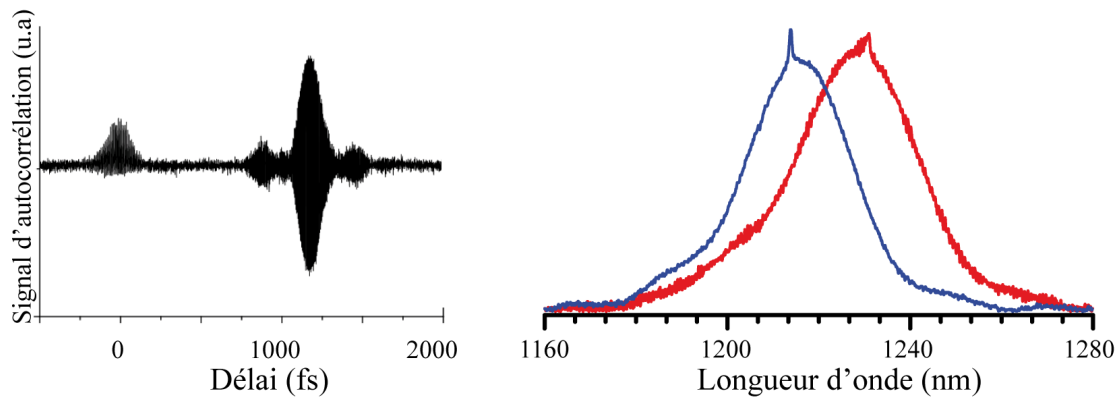


FIGURE 5.7 – *À gauche*: figure d'autocorrélation d'un oscillateur. La première trace autour de 0 fs de délai correspond à la trace d'autocorrélation de l'émission à $2.4 \mu\text{m}$ obtenues par absorption à deux photons sur la photodiode InGaAs. La seconde trace autour de 1200 fs correspond à l'autocorrélation du premier ordre de l'émission à $1.2 \mu\text{m}$ obtenue par absorption directe. Le retard entre les deux impulsions correspond au délai de groupe entre les deux longueurs d'ondes $2.4 \mu\text{m}$ et $1.2 \mu\text{m}$ accumulé lors du passage par le coupleur de sortie de l'oscillateur, la séparatrice optique et la lentille de focalisation de l'autocorrélateur. Bien que l'essentiel de l'énergie du laser soit émise à $2.4 \mu\text{m}$ la figure d'autocorrélation à $1.2 \mu\text{m}$ apparaît plus intense car l'absorption à deux photons est moins efficace que l'absorption directe. *À droite*: Spectres des émissions secondaires obtenues par génération de seconde harmonique grâce au quasi accord de phase dans les cristaux de ZnSe. En bleu, laser 1 et en rouge: laser 2

Par ailleurs, la structure particulière du cristal de ZnSe (cubique du groupe Td) responsable d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux non nulle entraîne l'apparition d'une émission secondaire à la fréquence double de l'émission principale. Cette émission a pu être observée à la fois avec un spectromètre par transformation de Fourier et à l'autocorrélateur [179]. La figure 5.7 montre les émissions secondaires des deux oscillateurs autour de 1220 nm. Cette émission secondaire est intéressante dans le sens où elle peut permettre l'extension du domaine spectral d'analyse du spectromètre vers l'infrarouge proche.

5.3.4 L'interféromètre optique

L'interféromètre optique est réalisé avec des miroirs métallisés en or et argent, polis à $\lambda/10$ (à 633 nm) et protégés par une couche de dioxyde de silicium. Leur coefficient de réflexion est de l'ordre de 98% à $2.5 \mu\text{m}$. Une cuve en inox, longue de 70 cm et contient 23000 Pa d'acétylène en abondance isotopique naturelle est placée sur le trajet d'un des deux lasers. Afin que les impulsions issues des deux lasers subissent une même dispersion le montage est symétrisé par ajout de deux lames de CaF_2 de 1 cm d'épaisseur et placées à angle de Brewster sur le faisceau du laser qui n'interagit pas avec la cuve contenant l'absorbant. Les faisceaux sont recombinaés sur une lame semi-réfléchissante en verre de $100 \mu\text{m}$ recouverte d'une couche de germanium. La faible surface

de détection nécessite l'usage d'une lentille de manière à focaliser les faisceaux superposés sur la zone active du détecteur.

5.3.5 Détecteur

Le détecteur utilisé est une photodiode de type PIN en InGaAs, modèle g8423-03 de Hamamatsu, dont la réponse spectrale a été étendue de manière à couvrir l'ensemble du domaine 1.1 à 2.6 μm . Le diamètre de sa zone de détection est de 0.3 mm. Sa bande passante est de 60 MHz ce qui représente une contrainte par rapport aux expériences réalisées avec les lasers à fibres dopées à l'erbium (chapitre 4). Dans ces expériences, en effet, le facteur limitant le domaine radiofréquence d'enregistrement du signal de battement était le taux de répétition des impulsions. Le spectre multiplié dans le domaine radiofréquence ne pouvant pas s'étendre au delà de la moitié de la fréquence de répétition des oscillateurs sous peine de voir apparaître des repliements. Les oscillateurs au $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ ont quant à eux des fréquences de répétition de l'ordre de 215 MHz. Ce qui procure, en théorie, un signal de battement exploitable pouvant couvrir l'ensemble du domaine 0-107.5 MHz. La bande passante du détecteur limite le domaine de fréquences détectable et oblige donc à diminuer la différence de taux de répétition par rapport à sa valeur optimale.

5.4 Résultats

La figure 5.8 représente un segment d'un signal expérimental enregistré avec notre interféromètre, qui constitue l'interférogramme. A cette échelle les pics observés résultent de la superposition temporelle des impulsions des deux lasers et se reproduisent avec une période égale à l'inverse de la différence de taux de répétition (395 Hz) soit environ 2.529 ms. Lors de cette expérience, l'un des deux laser émettait dans un régime d'impulsions doublées, c'est à dire que deux impulsions étaient émises par tour de cavité. Ce régime de fonctionnement particulier est responsable d'une double périodicité dans l'interférogramme. Bien qu'inattendu et involontaire, ce fonctionnement ne s'avère pas pour autant être un problème pour nos expériences, les signaux de modulation correspondant à l'échantillon analysé étant confinés aux très proches abords des maxima de l'interférogramme, on n'assiste pas à une superposition d'informations pouvant être nuisible à la qualité des spectres enregistrés. Au contraire ce fonctionnement s'avère intéressant dans le cadre de la spectroscopie à deux peignes. En effet, dans le cas classique où les lasers n'émettent qu'une seule impulsion par tour de cavité et où leurs fréquences de répétitions restent fixes, les figures d'interférence pouvant donner lieu à l'enregistrement d'un spectre se reproduisent

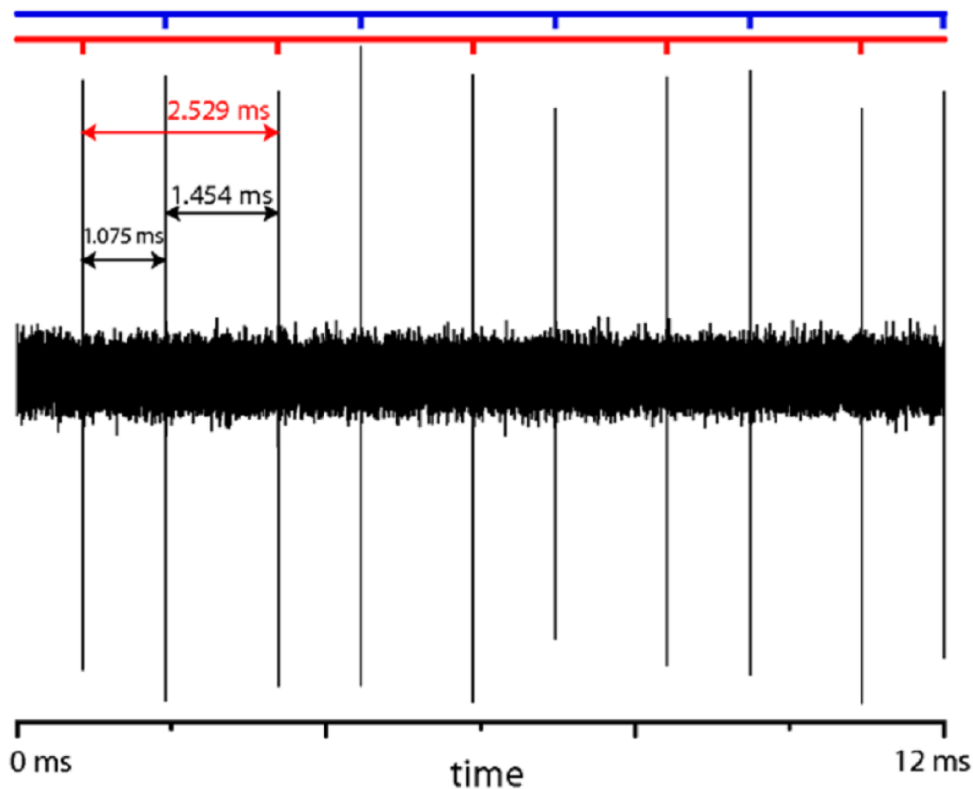


FIGURE 5.8 – Séquence d'un interférogramme de 12 ms résultat d'interférences entre les trains d'impulsions des deux oscillateurs au $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$

avec une période égale à l'inverse de la différence de taux de répétition entre les deux lasers. Un fonctionnement multi-impulsionnel permet d'augmenter de façon simple l'occurrence des figures d'interférence et par là-même la cadence avec laquelle il est possible d'enregistrer deux spectres de façon consécutive.

Le spectromètre nous permet d'acquérir des spectres s'étendant sur plus de 150 nm entre 2360 nm et 2525 nm et contenant plus de 500 éléments spectraux Cette largeur spectrale du domaine d'analyse est tout à fait cohérente avec la largeur du domaine d'émission commun aux deux lasers. Avec une différence de fréquences de répétition fixée autour de 400 Hz, une résolution non apodisée de 12 GHz est atteignable en seulement $10 \mu\text{s}$.

La figure 5.9 présente un spectre expérimental typique. Les raies d'absorption correspondent à des transitions rotationnelles de la bande de vibration de combinaison $\nu_1 + \nu_5^1$ de C_2H_2 . La partie encadrée en rouge présente un agrandissement d'une partie de la branche R permettant d'observer l'alternance d'intensité typique de la molécule de $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$. Sur ce spectre le rapport signal sur bruit est d'environ 50. La sensibilité, telle que définie dans la chapitre 2, s'élève donc à environ 3×10^{-4}

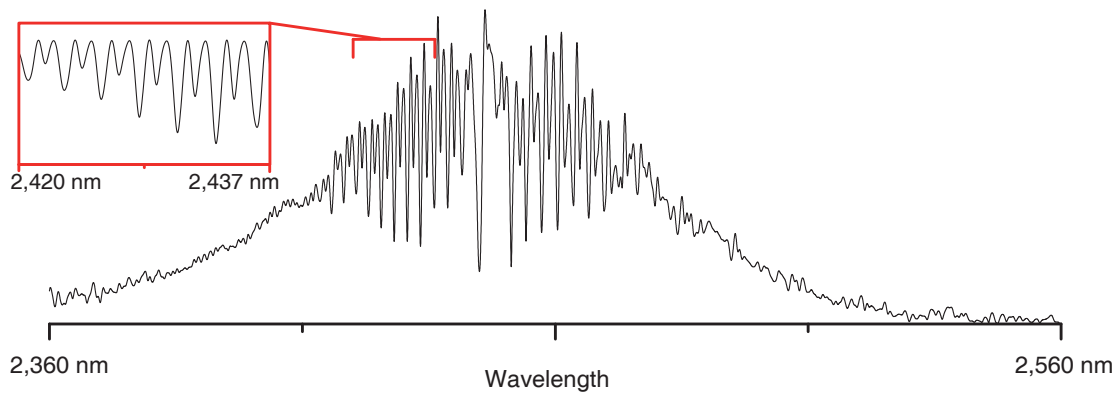


FIGURE 5.9 – Spectre réalisé en $10 \mu\text{s}$ et présentant une résolution non apodisée de 12 GHz. La partie encadrée est un gros plan des raies R(5e) à R(17e) pour lesquels la ligne de base a été redressée de manière à faciliter l'observation de l'alternance d'intensité

cm^{-1} et la sensibilité rapportée à une seconde de temps de mesure et par éléments spectraux à $4 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

5.5 Discussion

Le dispositif mis en oeuvre montre déjà une sensibilité rapportée à une seconde de temps de mesure et par élément spectral très proche de celle obtenue avec les lasers à fibres dopées à l'erbium dans une configuration similaire à $4 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ contre $2 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ (chapitre 4). Toutefois la résolution atteignable est plus faible que pour les expériences avec les lasers à fibres dopées à l'erbium (12 GHz contre 6 GHz). En effet, l'expérience est en grande part limitée par la stabilité et la reproductibilité du fonctionnement des sources laser au $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$. Ces problèmes de stabilité affectent de manière négative le rapport signal à bruit de nos enregistrements et donc la sensibilité ainsi que la limite de résolution atteignables. Ainsi une augmentation du temps de mesure qui permettrait d'atteindre une meilleure limite de résolution dégrade le rapport signal à bruit total en raison de l'instabilité des sources. Les spectres obtenus résultent donc d'un compromis entre résolution et sensibilité.

Les solutions envisageables pour améliorer le fonctionnement de ces sources sont heureusement fort nombreuses. En premier lieu, la stabilité mécanique des cavités pourrait sans doute être améliorée. Au cours des expériences, nous avons par exemple constaté que les plaques en alliage d'aluminium sur lesquelles étaient assemblées les cavités avaient tendance à subir des déformations lentes affectant le mode de fonctionnement des lasers et provoquant même parfois la perte du verrouillage de modes. De plus les cavités lasers n'étaient pas du tout isolés des perturbations plus hautes fréquences dues aux vibrations acoustiques et mécaniques constituant l'environnement d'une salle d'expérimentation (pompes, système de climatisation, bruit ambiant etc). L'utilisation,

de meilleurs matériaux ainsi d'un système d'amortissement sonore et mécanique tel que celui utilisés pour les lasers à fibres dopées à l'erbium permettrait probablement une amélioration notable du comportement des lasers. Une autre voie d'amélioration consisterait à asservir en température les éléments constitutifs de la cavité. En effet, si la salle d'expérimentation est maintenue à une température constante de 19°C , ce n'est pas le cas des cavités lasers. En particulier la céramique de $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ et le SESAM sont tout deux placés au contacts de simples calorifères métalliques dont la température n'est pas asservie. Bien que le niveau d'absorption d'états excités soit relativement faible dans le $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ ce qui limite son échauffement, les effets de lentilles thermiques sont quant à eux 5 fois plus élevées que dans le saphir [180]. En absence de système de stabilisation permettant de maintenir une température constante les variations de ces effets sont connus pour détériorer la qualité du faisceau et contribuer à l'instabilité du fonctionnement.

Un fonctionnement des lasers sous vide ou sous purge de gaz sec permettrait aussi de limiter les mouvements d'airs pouvant perturber le fonctionnement. De plus, la vapeur d'eau contenue dans l'air entraîne de l'absorption à l'intérieur même de la cavité ce qui réduit le domaine spectral exploitable en engendrant l'apparition des raies asymétriques très intenses sur l'enveloppe du spectre. [181].

Néanmoins, bien que le rapport signal à bruit mesuré sur les spectres soit visiblement inférieur, le NEA par élément spectral est malgré tout maintenu par un temps d'acquisition plus bref grâce à un taux de répétition plus important des lasers et à une différence de fréquence de répétition elle aussi plus importante. Ce temps d'acquisition n'est toutefois pas encore optimal, le spectre démultiplié ne couvre que 17 MHz soit moins de 30% de tout l'intervalle spectrale libre radiofréquence disponible (60 MHz limité par la bande passante du détecteur). Il est donc théoriquement possible d'augmenter la différence de fréquence de répétition des deux lasers à une valeur proche de 1400 Hz . Avec une telle différence de taux de répétition l'acquisition de spectre à 12 GHz de résolution ne prendrait plus que $3 \mu\text{s}$. Cette expérience n'a pas pu être conduite en raison de la difficulté à ajuster finement les taux de répétition des oscillateurs (l'ajustement se fait en jouant sur la longueur de la cavité grâce au coupleur de sortie monté sur platine).

Il est intéressant de comparer ces résultats à celle de la seule autre expérience de spectroscopie de Fourier à deux peignes réalisées dans l'infrarouge moyen par Keilmann et al. [10; 9] grâce à un instrument utilisant deux lasers Titane:Sapphire et un dispositif de différence de fréquence. On constate, pour l'expérience rapportée ici, une sensibilité près de deux ordres de grandeurs meilleure à $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ contre $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Cette amélioration est en grande partie due aux

puissances mises en oeuvre. Ainsi dans le cas de l'expérience rapportée dans [10; 9] les sources utilisées pour générer un signal autour de $10 \mu\text{m}$ n'excède pas la dizaine de micro-Watts alors que Les lasers au $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ produisent plusieurs dizaines de milli-Watts de signal. En terme de rapidité notre dispositif est aussi plus rapide ne nécessitant que 10 microsecondes pour produire un spectre à limite de résolution 12 GHz contre 70 microsecondes pour atteindre une résolution de 60 GHz. Toutefois la largeur spectrale analysée de Keilmann et al. est 28 fois plus importante que ce que permet notre instrument (4200 nm contre 150 nm) ceci grâce à des sources plus étendues spectralement.

5.6 Conclusion et Perspectives

Ces résultats constituent une démonstration de principe car bien des points de l'expérience restent encore à améliorer en particulier dans le fonctionnement des lasers. Ils montrent, néanmoins, à l'évidence que les lasers solides à base de $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ polycristallin sont des sources viables pouvant être employées dans des techniques de spectroscopie de Fourier à deux peignes. Si l'émission de ce type de laser est actuellement limité à 300 nm [174] il pourrait potentiellement offrir, à l'avenir, un domaine spectral d'analyse de plus de 1000 nm autour de $2.5 \mu\text{m}$. L'exploitation de l'émission secondaire centrée à $1.2 \mu\text{m}$ obtenue naturellement par phénomène de doublage de fréquence intracavité pourrait même permettre d'étendre le domaine d'analyse à l'infrarouge proche. La sensibilité atteinte est actuellement limité par deux aspects de l'expérience: la stabilité des sources lasers principal facteur limitant le rapport signal à bruit atteint, et la longueur de parcours dans l'échantillon (70 cm pour les expériences rapportées dans ce chapitre). Bien qu'une amélioration de la stabilité des sources puisse sans doute être obtenue par la mise en oeuvre de solutions dont quelques-unes sont présentées dans ce chapitre, une augmentation de la longueur de parcours dans l'échantillon, par exemple grâce à l'emploi d'une cuve multi-passages permettrait une amélioration immédiate de la sensibilité d'un voire deux ordres de grandeur. Avec des intensités de transition pouvant être jusqu'à 4 ordres de grandeur supérieures à celles rencontrées dans l'infrarouge proche pour certaines molécules, comme CO, CO_2 , N_2O , etc. ce spectromètre serait alors capable d'atteindre des seuils de détection intéressant pour les applications de détection de traces de gaz, ou pour des tests plus fondamentaux, comme celui du postulat de symétrisation (voir chapitre 2).

Chapitre 6

EXPÉRIENCES DE SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES AUTOUR DE $1 \mu m$ AVEC DES SOURCES FIBRÉES DOPÉES À L'YTTERBIUM ET UNE CAVITÉ DE HAUTE FINESSE

6.1 Introduction

Les expériences décrites dans ce chapitre ont été réalisées au Max Planck Institut für Quantenoptik à Garching, Allemagne. La plupart des développements instrumentaux présentés dans ce chapitre sont l'œuvre de Birgitta Bernhardt, doctorante au sein de la division "Laser Spectroscopy" dirigée par Theodor W. Hänsch. Notre contribution à ce travail concerne plus particulièrement l'acquisition et le traitement des données.

Le chapitre 4 présentait le moyen d'augmenter la sensibilité d'une expérience de spectroscopie par l'utilisation d'une cuve à multi-passages. Cette solution permet d'atteindre des longueurs d'interaction de l'ordre de la centaine de mètres et donc une augmentation de la sensibilité par rapport à l'expérience utilisant une cuve à simple passage de près de deux ordres de grandeurs.

Une autre solution plus complexe à mettre en oeuvre -mais néanmoins, à priori, plus performante puisqu'elle permet, potentiellement, d'atteindre des longueurs d'interaction kilométriques- consiste à utiliser une cavité de haute finesse couplée de manière résonante avec un peigne de fréquences. Si ce type d'expériences était initialement pratiqué le plus souvent avec des lasers monofréquence, de récentes démonstrations montrent l'intérêt de l'usage des peignes de fréquences dans ce domaine. Ceux-ci permettent en effet, l'exploration d'un domaine spectral plus vaste et plus rapidement qu'avec la plupart des lasers accordables. De plus, ces techniques bénéficient de l'exactitude de mesure procuré par les peignes. Toutefois, jusqu'à présent, ces démonstrations mettaient en oeuvre des dispositifs spectrométriques dispersifs [5; 114; 118; 117; 182] ou des

spectromètres par transformation de Fourier traditionnels [8] pour analyser la lumière en sortie de cavité optique.

Ce chapitre présente la première expérience de ce type utilisant la spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences pour analyser le spectre obtenu en sortie de cavité. Cette expérience a été réalisée dans l'infrarouge proche autour de $1 \mu m$ avec des lasers femtosecondes à fibres dopées à l'ytterbium. Cette région spectrale contient principalement des transitions rovibrationnelles harmoniques ou de combinaison de faible intensité et a donc été assez peu explorée, car elle nécessite l'emploi de techniques de détection très sensibles. Elle est donc tout particulièrement indiquée pour le développement de ce type de techniques extrêmement sensibles.

Ce chapitre se compose de trois parties. La première partie contient quelques rappels et éléments théoriques, permettant, entre autres, de comprendre la façon dont l'utilisation d'une cavité optique de haute finesse permet une amélioration importante de la sensibilité par augmentation de la longueur effective d'interaction entre l'onde et l'échantillon gazeux. Elle présente, en outre quelques-unes des difficultés inhérentes au couplage des cavités optiques avec des peignes de fréquences. La seconde partie consiste en une description du dispositif expérimentale ainsi qu'en une présentation de ses principaux éléments constitutifs. Enfin, dans une troisième partie sont présentés, discutés et comparés avec l'état de l'art, les résultats expérimentaux obtenus.

6.2 Principe

6.2.1 Rappels concernant les cavités de haute finesse

L'utilisation d'une cavité de haute finesse pour améliorer la sensibilité de détection des techniques spectroscopiques lasers a été pour la première fois suggérée par Alfred Kastler en 1962 [69]. L'idée est que l'utilisation d'un résonateur optique constitué de miroirs à haut coefficients de réflexion, permet de contraindre les photons à effectuer un grand nombre d'aller et retours dans le milieu avant de pouvoir s'extraire de la cavité. Ce qui augmente ainsi considérablement la longueur effective d'interaction entre le milieu gazeux à l'intérieur de la cavité et l'onde électromagnétique. L'absorption subie est alors en quelque sorte "amplifiée" par l'effet de multi-passages procuré par la cavité optique. Cet effet s'avère d'autant plus prononcé que la finesse de la cavité, et donc les coefficients de réflexion de miroirs qui constituent la cavité sont élevés. Actuellement, parmi les techniques de spectroscopie optique, celles associant des lasers continus à des cavités de haute finesse se trouvent être de loin les plus sensibles, avec par exemple des sensibilité de l'ordre de

$10^{-14} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ pour NICE-OHMS [79] ou $8 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ pour la CW-CRDS [77].

6.2.1.1 Cavités de haute finesse vides

Afin de prendre la mesure de l'amélioration procurée par l'utilisation d'une cavité de haute finesse sur la longueur d'absorption effective rencontrée par l'onde optique, il nous faut tout d'abord considérer quelques aspects et grandeurs théoriques concernant les cavités de haute finesse. Dans un premier temps, il est commode d'imaginer une cavité de haute finesse, vide, constituée de deux miroirs distants de L et possédants des coefficients de réflexion et de transmission en amplitude notées r_1, r_2 et t_1, t_2 . Pour simplifier les hypothèses on considère, dans un premier temps, nulles l'absorption ainsi que la dispersion chromatique introduite par les miroirs aussi bien en transmission qu'en réflexion. Les coefficients en amplitudes sont alors liés aux coefficients de réflexion et de transmission en intensité notés respectivement R_i et T_i par les relations: $R_i = |r_i|^2$ et $T_i = |t_i|^2$ (fig:6.1). Le champ électrique à l'intérieur de la cavité à proximité du miroir de sortie est la somme

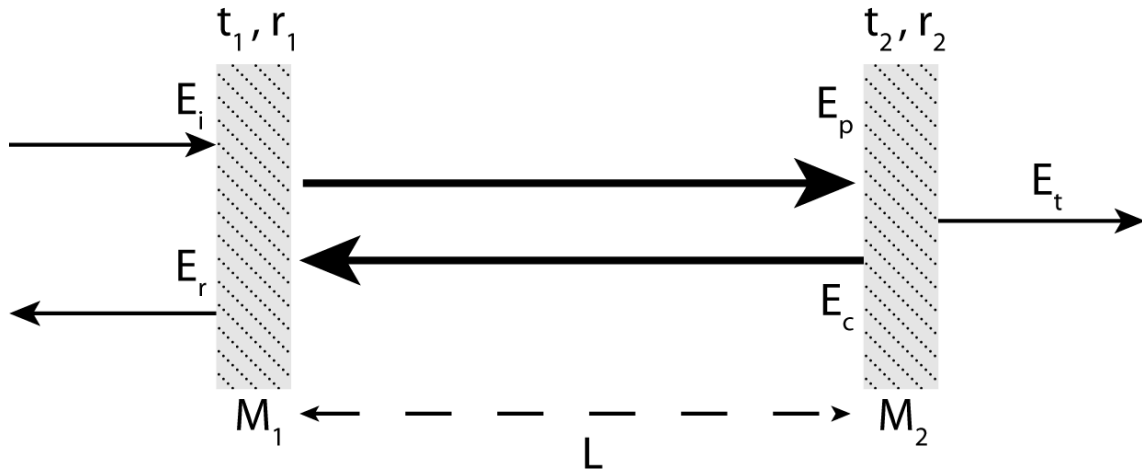


FIGURE 6.1 – Représentation schématique d'une cavité de haute finesse à deux miroirs.

de deux champs contre propageants E_p et E_c s'exprimant chacun comme une somme série géométrique:

$$E_p(\nu) = \sum_{n=0}^{+\infty} t_1 (r_1 r_2)^n E_i \cdot e^{(-i2(n+1)L|\vec{k}(\nu)|)}$$

$$E_c(\nu) = \sum_{n=0}^{+\infty} t_2 r_1 (r_1 r_2)^n E_i \cdot e^{(-i2(n+1)L|\vec{k}(\nu)|)}$$

où E_i est le champ incident sur le miroir d'entrée de la cavité ($E_i(\nu) = E_0 \exp(2\pi i \nu t)$), et \vec{k} est le vecteur d'onde associé à l'onde de fréquence ν ($|\vec{k}(\nu)| = 2\pi\nu/c$, c étant la célérité de la lumière).

Le champ transmis à travers la cavité E_t est:

$$E_t(\nu) = E_p(\nu)t_2$$

soit après réduction de l'expression de la série géométrique:

$$E_t(\nu) = E_i(\nu) \left(\frac{t_1 t_2 e^{(-i2L|\vec{k}(\nu)|)}}{1 - r_1 r_2 e^{(-i2L|\vec{k}(\nu)|)}} \right)$$

L'intensité transmise au travers de la cavité est proportionnelle au carré du champ soit:

$$I_t(\nu) = I_0 \left(\frac{T_1 T_2}{1 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(2L|\vec{k}(\nu)|) + R_1 R_2} \right)$$

ou encore:

$$I_t(\nu) = I_0 \left(\frac{T_1 T_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \sin^2(L|\vec{k}(\nu)|)\right)} \right)$$

Cette dernière expression fait apparaître la fonction d'Airy $\mathcal{A}(\nu)$ qui est la fonction de transfert en transmission de base de la cavité :

$$\mathcal{A}(\nu) = \frac{1}{\left(1 + \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \sin^2(L|\vec{k}(\nu)|)\right)}$$

On peut remarquer que l'intensité transmise passe par un maximum chaque fois que la fonction d'Airy est égale à l'unité, c'est à dire chaque fois que l'égalité $L|\vec{k}(\nu)| = p\pi$ avec $p \in \mathbb{N}$ est vérifiée. Cette condition permet de définir un ensemble de fréquences notées ν_p pour lesquels l'intensité transmise sera maximale:

$$\nu_p = \frac{pc}{2L}$$

Ces fréquences constituent les modes de résonance de la cavité. La distance entre deux modes consécutif est appelée intervalle spectral libre de la cavité, elle correspond à l'inverse du temps mis par l'onde pour réaliser un tour entier de la cavité. Pour une cavité linéaire, de longueur de base L , il s'exprime:

$$ISL_{\text{linéaire}} = \frac{c}{2L}$$

Pour une cavité en anneau, l'onde électromagnétique effectuant un tour n'est pas amenée à parcourir deux fois le même chemin optique en conséquence, l'intervalle spectral libre est:

$$ISL_{anneau} = \frac{c}{L}$$

A ces fréquences, l'intensité transmise par la cavité est maximale et sa valeur est:

$$I_{max} = \frac{T_1 T_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2}$$

on détermine la largeur à mi hauteur $\delta(\nu)$ de ces résonances en transmission lorsque l'intensité transmise est égale à la moitié de l'intensité maximale: $I_t(\nu) \Big|_{(\nu=\nu_{mi-hauteur})} = I_{max}/2$:

$$\begin{aligned} \frac{T_1 T_2}{2(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} &= \left(\frac{T_1 T_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \frac{1}{(1 + \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \sin^2(2L\pi\nu_{mi-hauteur}/c))} \right) \\ \Rightarrow \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \sin^2(2L\pi\nu_{mi-hauteur}/c) &= 1 \\ \Leftrightarrow \sin(2L\pi\nu_{mi-hauteur}/c) &= \pm \sqrt{\frac{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2}{4\sqrt{R_1 R_2}}} \end{aligned}$$

Ces solutions se situent toutes deux, de part et d'autre d'un pic de résonance, leur écart nous donne directement la largeur à mi-hauteur. Considérant des coefficients de réflexion très proches de l'unité c'est à dire que $\sqrt{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 / 4\sqrt{R_1 R_2}} \approx 0$, on peut effectuer un développement limité à l'ordre 1 du sinus, on obtient:

$$\delta\nu = \frac{c}{2L\pi} \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\sqrt[4]{R_1 R_2}}$$

On définit, F , la finesse, comme le rapport entre l'intervalle spectrale libre et la largeur à mi hauteur des pics de résonance:

$$F = \frac{ISL}{\delta\nu} = \frac{\pi\sqrt[4]{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}}$$

Cette finesse est d'autant plus grande que les coefficients de réflexion des miroirs sont importants. De plus plus cette finesse est importante et plus les pics de résonance sont étroits (fig:6.2).

6.2.1.2 Cavités de haute finesse contenant un absorbant

Si on considère désormais une cavité de haute finesse contenant un échantillon gazeux dont le coefficient d'absorption en intensité par unité de longueur est faible et se note $\alpha(\nu)$. L'intensité

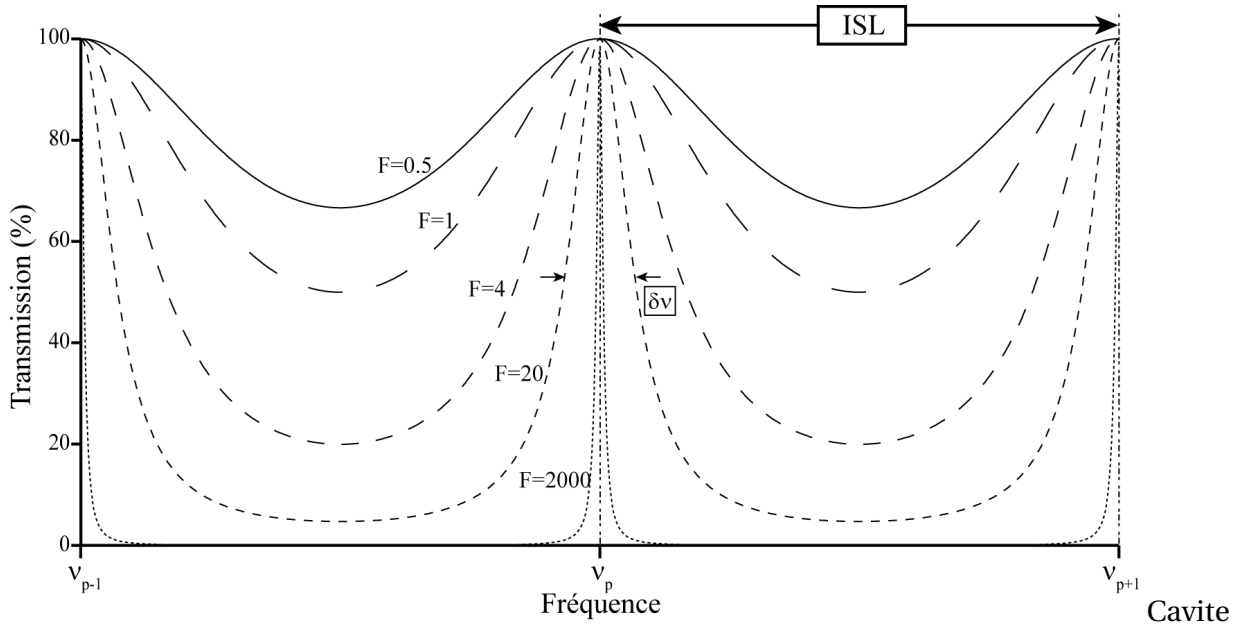


FIGURE 6.2 – Transmission d'une cavité optique de haute finesse pour différente valeur de finesse.

transmise par la cavité est affectée par la présence de cet absorbant:

$$I_{t,absorbant}(\nu) = I_0 \left(\frac{T_1 T_2 e^{-\alpha(\nu)L}}{\left(1 - \sqrt{R_{1,tot}(\nu) R_{2,tot}(\nu)}\right)^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{4\sqrt{R_{1,tot}(\nu) R_{2,tot}(\nu)}}{(1 - \sqrt{R_{1,tot}(\nu) R_{2,tot}(\nu)})^2} \sin^2(L|\vec{k}(\nu)|)\right)} \right)$$

avec $R_{i,tot} = R_i e^{-\alpha(\nu)L}$ le coefficient affectant l'intensité du signal lorsque l'impulsion laser effectue un demi tour de cavité, prenant en compte la réflexion des miroirs et l'absorption de l'échantillon gazeux. L'intensité maximale transmise au voisinage d'un maximum de la fonction d'airy est:

$$I_{t,absorbant,max}(\nu) = I_0 \left(\frac{T_1 T_2 e^{-\alpha L}}{\left(1 - \sqrt{R_{1,tot}(\nu) R_{2,tot}(\nu)}\right)^2} \right)$$

$$\Leftrightarrow I_{t,absorbant,max}(\nu) = I_{max} \left(\frac{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 e^{-\alpha(\nu)L}}{\left(1 - \sqrt{R_{1,tot}(\nu) R_{2,tot}(\nu)}\right)^2} \right)$$

Si l'on considère une absorption faible de sorte que $\alpha L \approx 0$, on peut effectuer un développement à l'ordre 1 en $\alpha(\nu)L$:

$$\Rightarrow I_{t,absorbant,max}(\nu) \approx I_{max} \frac{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 (1 - \alpha(\nu)L)}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 \left(1 + \frac{\sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \alpha(\nu)L\right)}$$

$$\Rightarrow I_{t,absorbant,max}(\nu) \approx I_{max} (1 - \alpha L) \left(1 - \frac{2\sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \alpha(\nu)L\right)$$

En négligeant les termes en $\alpha^2 L^2$, dont la contribution est extrêmement faible, on obtient:

$$\Rightarrow I_{t,absorbant,max}(\nu) \approx I_{max} \left(1 - \frac{1 + \sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \alpha(\nu) L \right)$$

Or si $R_1 \approx 1$ et $R_2 \approx 1$ on a:

$$1 + \sqrt{R_1 R_2} \approx 2\sqrt[4]{R_1 R_2}$$

d'où:

$$\Rightarrow I_{t,absorbant,max}(\nu) \approx I_{max} \left(1 - \frac{2F}{\pi} \alpha(\nu) L \right)$$

On rappelle que dans le cas de la spectroscopie d'absorption simple, c'est à dire où le rayonnement n'effectue qu'un passage dans l'échantillon, et dans le cas d'une absorption faible, l'intensité détectée s'exprime:

$$I_t(\nu) \approx I_0(1 - \alpha(\nu)L)$$

La longueur effective parcourue dans l'absorbant est donc augmentée d'un facteur $2F/\pi$ par l'utilisation d'une cavité de haute finesse par rapport à l'absorption directe. La sensibilité est augmentée d'un même facteur. Cette finesse peut être très élevée, des miroirs diélectriques avec des coefficients de réflexions en intensité supérieurs à 99.99% permettant d'atteindre des finesesses supérieures à 30000 sont aujourd'hui commercialement disponibles pour quelques milliers d'euros, et leur mise en oeuvre permet d'atteindre des longueurs effectives de parcours -bien plus importantes que pour des cuves à passage multiples- de l'ordre de plusieurs dizaines de kilomètres.

Dans l'approche développée ici, nous avons négligé la plupart des effets chromatiques. En pratique, les coefficients de réflexions en intensité des miroirs dépendent de la fréquence du rayonnement considéré. La finesse qui en découle et donc l'augmentation de longueur de parcours procurée par la cavité optique est ainsi différente pour chaque longueur d'onde résonante.

6.2.2 Couplage des modes d'une cavité optique avec ceux d'un peigne de fréquences

Le couplage des modes d'un peigne à ceux d'une cavité optique revêt deux aspects différents. Il concerne en effet, à la fois les modes transverses de propagation dans la cavité mais aussi les modes longitudinaux.

Le premier de ces deux aspects peut se résumer à faire en sorte que le waist du mode de propagation fondamental du faisceau laser (TEM 00) se superpose parfaitement à celui du mode propre fondamental de la cavité. Dans le cas général, cette adaptation est obtenue grâce à un télescope constitué de deux lentilles. Le calcul d'adaptation se réalise, la plupart du temps, au moyen du for-

malisme de l'optique matricielle mais ne permet, toutefois, pas l'obtention d'une solution analytique. Néanmoins des résolutions numériques approchées du problème sont aisément accessibles.

Le couplage des modes longitudinaux est sans aucun doute plus difficile à obtenir. Il consiste dans le domaine fréquentiel à faire coïncider les maxima de la fonction de transmission de la cavité avec les dents du peigne de fréquence ou d'un point de vue temporel équivalent à faire s'additionner les impulsions de manière cohérente dans la cavité optique. Il nécessite de considérer un autre paramètre important d'une cavité de haute finesse à savoir sa dispersion chromatique. En effet, les miroirs diélectriques mais aussi l'échantillon placé à l'intérieur de la cavité introduisent une phase différente pour chaque longueur d'onde à la traversée de la cavité. La conséquence en est une répartition non-uniforme des maxima de transmission de la cavité optique sur l'échelle des fréquences. L'intervalle spectral libre de la cavité prenant en compte ces effets s'exprime [183; 184]:

$$ISL(\nu) = \frac{c}{2L + \frac{c}{\pi} \frac{\partial \phi}{\partial \nu} |_{\nu}}$$

où $\partial \phi / \partial \nu$ est la variation de la phase totale rencontrée par l'onde lors de sa traversée de la cavité en fonction de sa fréquence. Si le fait que les pics de transmission ne soient pas rigoureusement équidistants ne présente pas un problème majeur, pour les techniques de spectroscopie utilisant des lasers continus comme la CW-CRDS et CW-CEAS qui ne sondent qu'un pic de résonance à la fois. C'est en revanche une difficulté plus importante pour les techniques large bande mettant en oeuvre les peignes de fréquences. En effet, les fréquences constitutives d'un peigne de fréquences femtoseconde sont parfaitement équidistantes car principalement créées par mélange à quatre ondes. L'adaptation de ces modes avec les modes propres de la cavité est donc souvent limité à un domaine spectral réduit. Ce couplage est en outre rendu plus difficile avec l'augmentation en finesse de la cavité qui bien qu'elle soit désirable -car elle permet l'augmentation de la longueur d'interaction avec l'échantillon- rend la fonction en transmission de la cavité plus sélective et donc le couplage plus ardu.

Un autre problème découle de la nécessité de maintenir la coïncidence des modes pendant toute la durée nécessaire à la mesure. En effet, la cavité optique joue le rôle d'un filtre fréquentiel très sélectif, transformant un faible bruit de phase en fort bruit d'intensité qui affecte la qualité de la mesure de manière considérable et cela particulièrement en spectroscopie de Fourier. Or, les variations "naturelles" des degrés de liberté du peigne de fréquences non-asservi (décalage fréquentiel porteuse-enveloppe et fréquence de répétition) d'une part et de longueur de la cavité d'autre

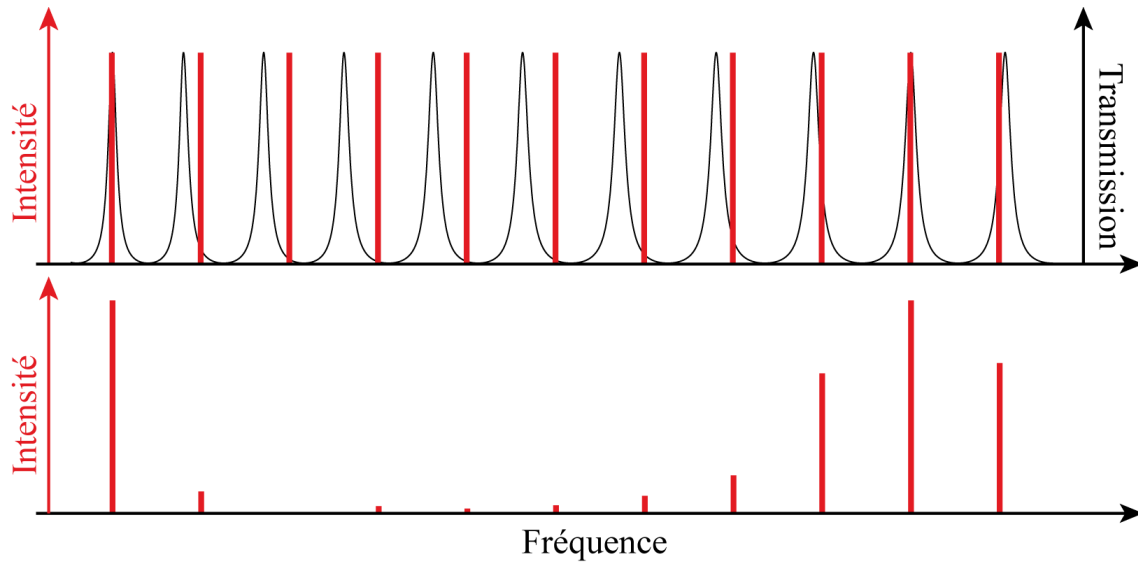


FIGURE 6.3 – Illustration dans le domaine des fréquences du problème d'adaptation de modes longitudinaux posé par la dépendance en fréquence de l'intervalle spectrale libre d'une cavité. En haut: en noir fonction de transmission de la cavité, en rouge peigne de fréquences optiques. En bas: Intensité effectivement transmise à travers la cavité, on remarque que la désadaptation entre les modes du peigne et ceux de la cavité résulte en transmission extrêmement atténuée de certains modes.

part sont inéluctables en dépit de tous les soins qui peuvent être apportés au montage. Elles proviennent de perturbations mécaniques diverses comme les vibrations acoustiques, les variations d'indices et de longueur des matériaux dues aux changements de températures, les courants d'airs et les bruits sismiques et dans le cas du laser seulement du bruit lié au processus même d'amplification. On peut se livrer à une évaluation grossière du degré de stabilité mécanique nécessaire au maintien en phase des modes. Pour cela on considère que le peigne de fréquence est parfaitement stabilisé. Considérant d'autre part, un mode de résonance de la cavité ν_p tel que:

$$\nu_p = \frac{pc}{2L}, \text{ avec: } p \in \mathbb{N}$$

sa largeur à mi hauteur s'exprime:

$$\delta\nu_p = ISL/F$$

Si l'on désire qu'une dent du peigne soit transmise, c'est à dire que sa fréquence demeure comprise entre $\nu_p - \delta\nu_p/2$ et $\nu_p + \delta\nu_p/2$, la longueur de la cavité ne doit donc pas varier de plus de δL avec:

$$\delta L \approx \frac{2ISL.L^2}{Fpc}$$

Pour un peigne émettant autour de $1\mu m$ avec un taux de répétition de 130 MHz et une cavité optique d'une finesse environ 1200 cela représente une instabilité maximale autorisée sur la longueur

de la cavité inférieure à 8×10^{-10} m. Ce qui est, à titre d'ordre de grandeur, à peu près égal au diamètre d'un atome césium. On peut se livrer à un raisonnement identique sur le peigne de fréquence afin d'évaluer la stabilité des deux degrés de liberté du peigne nécessaire au couplage avec la cavité supposée fixe. Chaque fréquence ν_n du peigne se note:

$$\nu_n = f_0 + n \cdot f_{rep}$$

une très faible variation en fréquence égale à la moitié de la largeur d'un pic de résonance se note alors:

$$\begin{aligned} \delta\nu_p &= \delta f_0 + n \cdot \delta f_{rep} \\ \Leftrightarrow \frac{ISL}{F} &= \delta f_0 + n \cdot \delta f_{rep} \end{aligned}$$

Dans les mêmes conditions que précédemment cela signifie le contrôle du taux de répétition à la dizaine de mHz près et celui du décalage fréquentiel porteuse-enveloppe à la centaine de kHz. Compte tenu de la précision des ordres de grandeurs nécessaires, un système d'asservissement des modes du peignes sur ceux de la cavité s'avère donc être indispensable.

6.3 Description de l'expérience

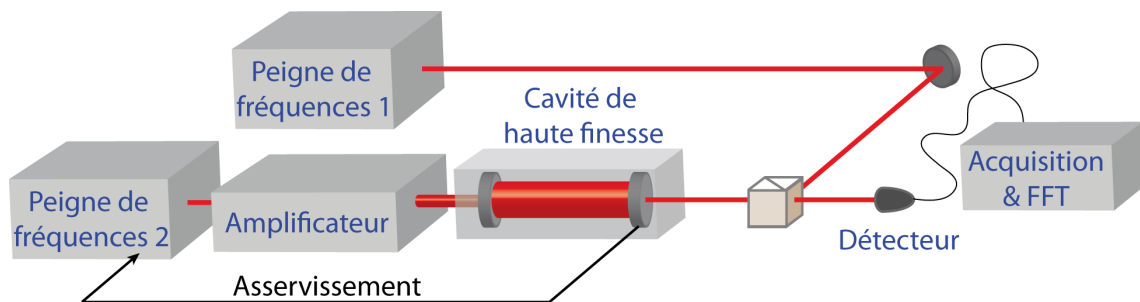


FIGURE 6.4 – Schéma de principe, hautement simplifié, de l'expérience à deux peignes autour de $1 \mu\text{m}$ avec des sources fibrées dopées à l'Ytterbium et une cavité de Haute finesse .

Le schéma simplifié du dispositif expérimental utilisé est représenté par la figure 6.4. On utilise deux oscillateurs femtosecondes basés sur des lasers à fibres dopées à l'ytterbium. L'un d'eux après avoir été amplifié est couplé de manière résonante à une cavité de haute finesse contenant notre échantillon gazeux. La superposition résonante des modes longitudinaux du laser avec ceux de la cavité est maintenue grâce à un asservissement de type Pound-Drever-Hall [185; 186] agissant sur la longueur de la cavité laser. Après recombinaison des deux lasers, grâce à une séparatrice fibrée, le signal temporel de battement est recueilli sur une photodiode rapide puis après filtrage électronique et amplification le signal est enregistré grâce à une carte d'acquisition.

6.3.1 Les sources lasers à fibres dopées à l'ytterbium

Pour ces expériences nous disposons de deux oscillateurs à fibres dopées Yb^{3+} fonctionnant en mode impulsionnel basés sur des cavités en anneau. Le premier, couplé à la cavité de haute finesse, est un prototype de laser commercial "Orange" de marque MenloSystems GmbH. Le second est un oscillateur "artisanal" développé au Max Planck Institut für Quantenoptik (fig:6.6). Le pompage est effectué par une diode laser émettant à 976 nm, où l'ion Ytterbium possède un maximum d'absorption (fig:6.5). Celle-ci couplée à la cavité fibrée grâce à un multiplexeur en longueurs d'ondes. L'absorption de la pompe et l'émission laser se font toutes deux entre sous-niveaux des niveaux d'énergie $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ de l'ion Ytterbium (III) [17] (fig:6.5).

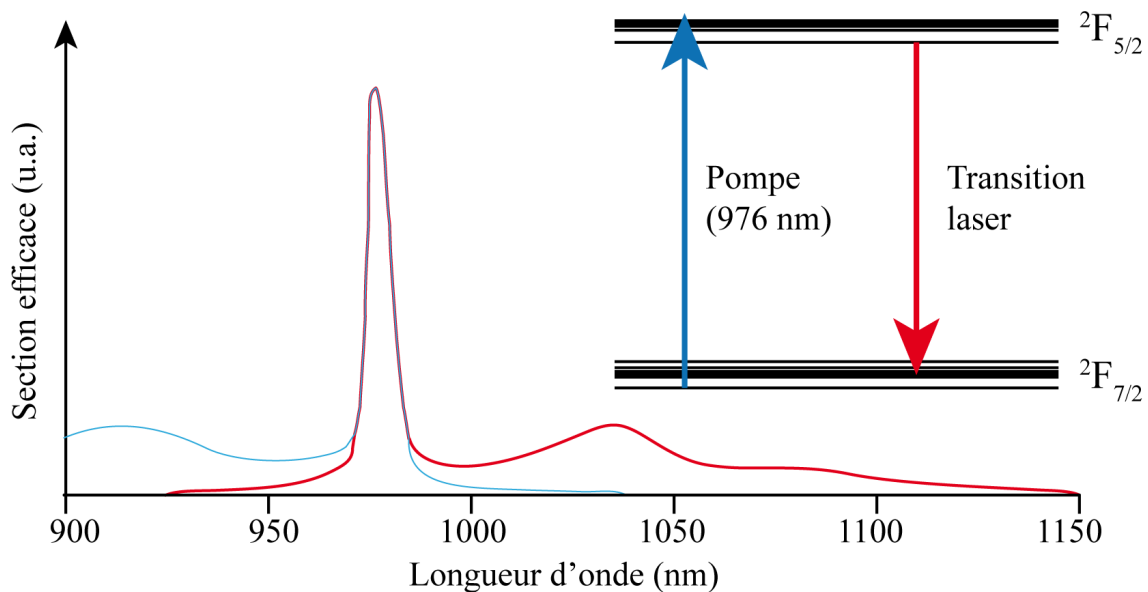


FIGURE 6.5 – Sections efficaces d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) de l'ion Ytterbium (III). L'encadré en haut à droite représente le diagramme d'énergie des transitions mises en jeu. Reproduit d'après [17].

Le verrouillage de modes en phase est obtenu par rotation de polarisation non-linéaire, dont le mécanisme a été décrit dans le chapitre 4. Les deux lasers délivrent des puissances moyennes de 100 mW avec des impulsions étirées (c'est à dire non limitées par transformation de Fourier) de 2.2 ps dans le cas du laser commercial et 1.5 ps pour l'oscillateur non-commercial. Leur fréquence de répétition se situe autour de 130 MHz. A l'intérieur de la cavité du laser commercial un couple de prismes permet l'ajustement manuel de la dispersion et donc le contrôle du décalage fréquentiel porteuse-enveloppe. Cet ajustement de la dispersion est obtenu, dans le cas de l'oscillateur non-commercial, grâce à un couple de réseaux en réflexion (fig: 6.6). Durant l'expérience, seul le taux de répétition du laser couplé à la cavité est contrôlé, les autres degrés de libertés des deux lasers évoluent librement.

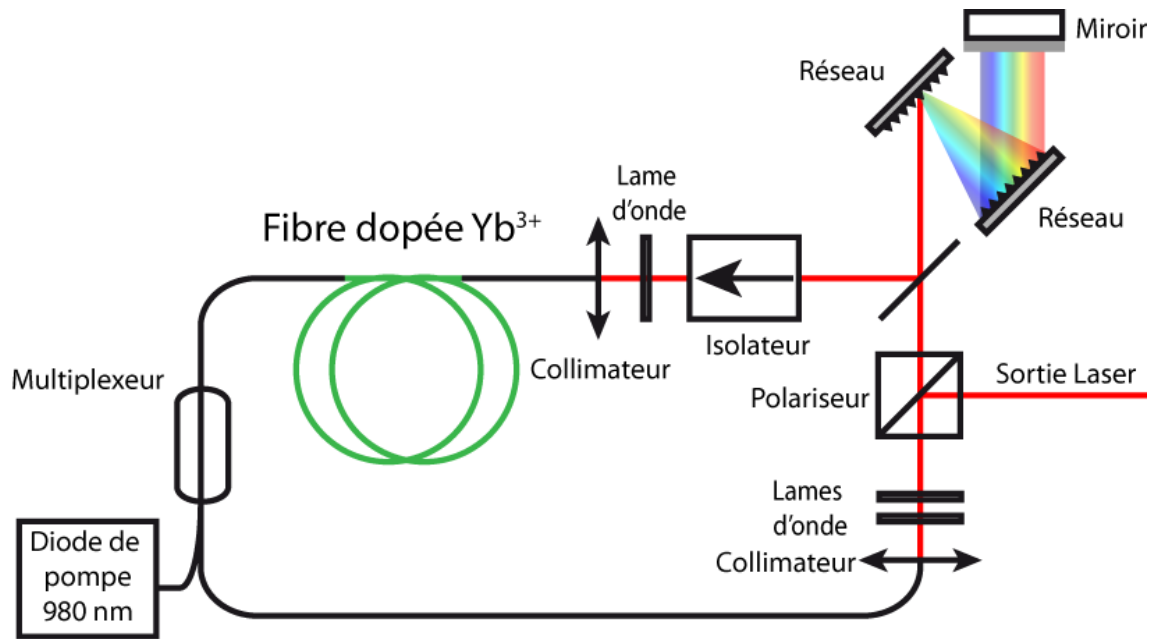


FIGURE 6.6 – Schéma de la cavité laser. Le milieu amplificateur est une fibre dopée aux ions Ytterbium (III). Différents régimes de dispersion sont accessibles par modification de la distance entre les deux réseaux à l'intérieur de la cavité.

6.3.2 L'amplificateur

L'amplificateur permet l'augmentation de la puissance incidente à l'entrée de la cavité de haute finesse. Sa présence n'est due qu'à la destination première d'une partie du dispositif expérimental, consistant à la génération de peignes dans l'XUV et pour laquelle un rayonnement de forte intensité est nécessaire [187]. Il se compose d'une fibre dopée à l'ytterbium, mesurant 3.20 m, pompée par une diode telecom continue émettant à 976 nm et délivrant un maximum de 75 W de puissance optique. Afin que la puissance crête des impulsions ne dépasse pas les seuils d'endommagement des matériaux, les impulsions sont étirés jusqu'à ~ 15 ps avant l'entrée dans l'amplificateur. Cet élargissement temporel est réalisé au moyen de 3 m de fibre, permettant aussi la précompensation de la dispersion du troisième ordre induite par l'amplificateur. En sortie de l'amplificateur, les impulsions sont recompressées au moyen de deux réseaux de diffraction en transmission. Au total l'amplificateur permet d'atteindre plus de 17 W de puissance optique. Une telle puissance optique est inutilement élevée pour cette expérience, aussi la puissance en sortie est ici limitée à environ 1 W.

6.3.3 La cavité de haute finesse

La cavité de haute finesse est constituée de 8 miroirs formant une cavité en anneau (fig:6.7), 6 sont des miroirs plans et 2 des miroirs concaves. Les coefficients de réflexion en intensité des

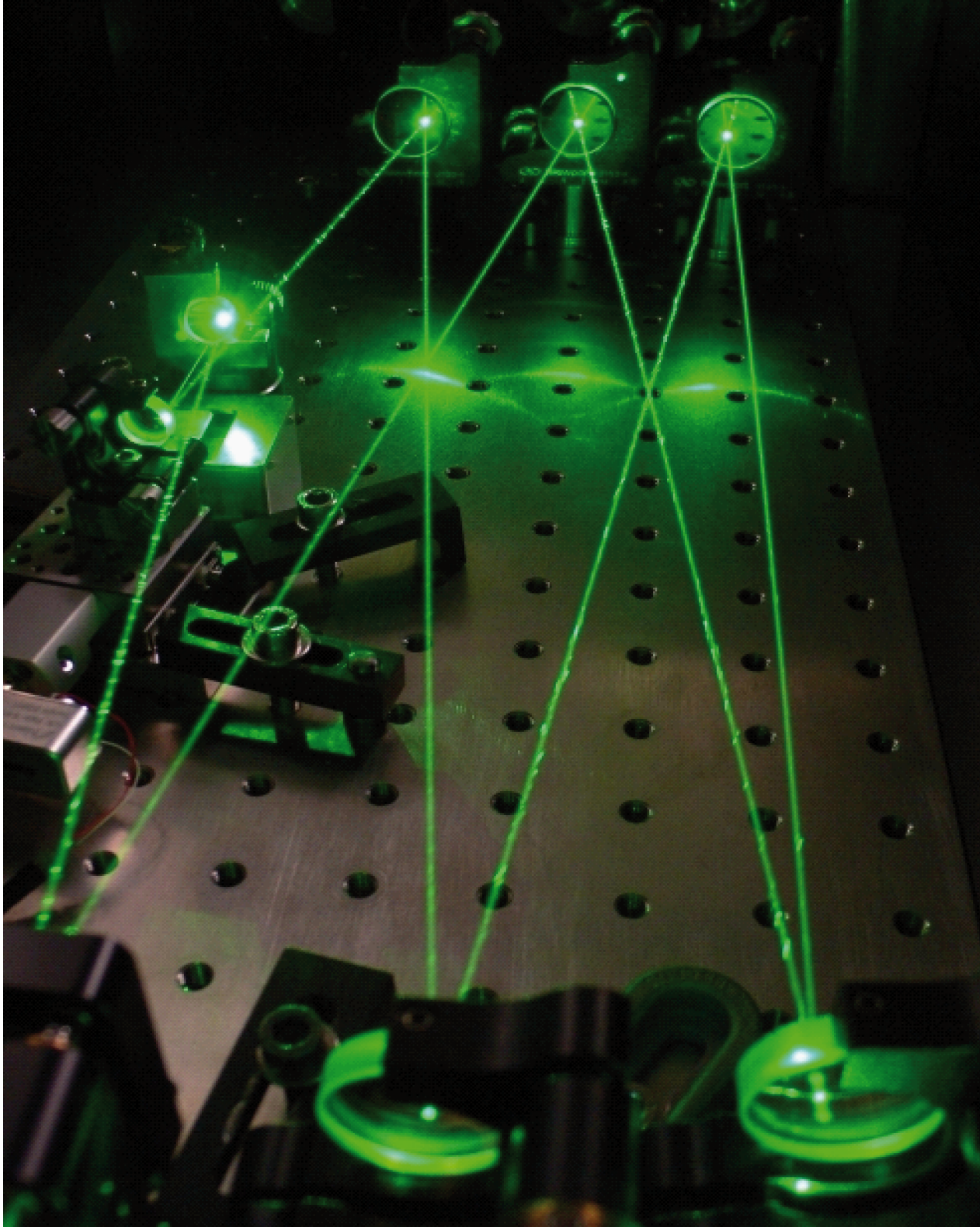


FIGURE 6.7 – Photographie de l'intérieur de la cavité (Le faisceau vert représente le trajet emprunté par le laser amplifié, il est obtenu par doublage de fréquence du laser à ytterbium. Le faisceau laser utilisé à $1\ \mu\text{m}$ est invisible à l'œil nu).

miroirs d'entrée et de sortie sont respectivement de 0.9974 et 0.9986. Les autres miroirs possèdent quant à eux des coefficients de réflexion de 0.9998. Au total, la finesse de la cavité s'élève à environ 1200. La longueur d'un tour de cavité est proche de 230 cm ce qui correspond à un interval spectral libre d'environ 130 MHz. La largeur à mi hauteur des modes de résonance de la cavité est donc proche de 100 kHz. La longueur effective d'interaction entre le laser et l'échantillon est ainsi proche de 880 m (pour une cavité en anneau l'augmentation de longueur effective est F/π et non $2F/\pi$ comme pour une cavité linéaire). La dispersion de vitesse de groupe totale à l'intérieur de la cavité est inférieure à $31\ \text{fs}^2$ sur 20 nm autour de 1040 nm. Avec une telle finesse le maintient en résonance

des modes de la cavité avec ceux du laser est sensible à des variations de longueur de la cavité de haute finesse de l'ordre de l'Ångström et à des variations des degrés de liberté du peigne de fréquences de l'ordre du mHz pour la fréquence de répétition et du kHz pour le décalage fréquentiel porteuse enveloppe ce qui compte tenu des dérives naturels de la longueur de la cavité et des degrés de liberté des lasers nécessite l'utilisation d'une électronique d'asservissement. La cavité est placée à l'intérieur d'une cuve étanche permettant de la placer sous vide ou sous une faible pression de gaz à analyser.

6.3.4 Asservissement des dents du peigne sur les modes de la cavité

Afin de maintenir en coincidence les modes du peigne et de la cavité de haute finesse, on utilise un système d'asservissement reposant sur la technique Pound-Drever-Hall [185]. Cette technique a été mise au point par R.W.P. Drever et J.L. Hall en s'inspirant de techniques micro-ondes développées par Pound. Dans son usage le plus répandu, elle permet d'asservir un laser continu sur une cavité de référence. Dans notre expérience, son but est de permettre l'asservissement du taux de répétition du laser sur l'intervalle spectral libre de la cavité à partir du signal en réflexion de la cavité. Le second degré de liberté du peigne le décalage fréquentiel porteuse-enveloppe étant ajusté de manière à maximiser l'intensité transmise.

Le schéma du dispositif servant à l'asservissement du peigne de fréquences sur la cavité de haute finesse est présenté par la figure (6.8). Le faisceau laser est tout d'abord réfléchi par un miroir monté sur une céramique piezoélectrique qui module sa phase à $\nu_{mod} = 668 \text{ kHz}$. Cette modulation provoque l'apparition de bandes latérales de faible amplitude de chaque côté des fréquences délivrées par le peigne. Ces bandes latérales sont distantes de la fréquence d'origine de 668 kHz. Le champ électrique résultant pour chaque fréquence ν_n du peigne est de la forme:

$$E(t)_{mod} = \sum_{n=0}^{n=+\infty} E_n e^{i(2\pi\nu_n t + M \sin(2\pi\nu_{mod} t))}$$

où E_n est l'amplitude de la dent n du peigne de fréquence du champ incident sur le miroir, M , la profondeur de modulation. Cette profondeur de modulation étant faible, il est possible de développer l'expression précédente en série de fonctions de Bessel au premier ordre

$$E(t)_{mod} = \sum_{n=0}^{n=+\infty} E_n (J_0(M) e^{2i\pi\nu_n t} + J_1(M) e^{2i\pi(\nu_n + \nu_{mod})t} - J_1(M) e^{2i\pi(\nu_n - \nu_{mod})t})$$

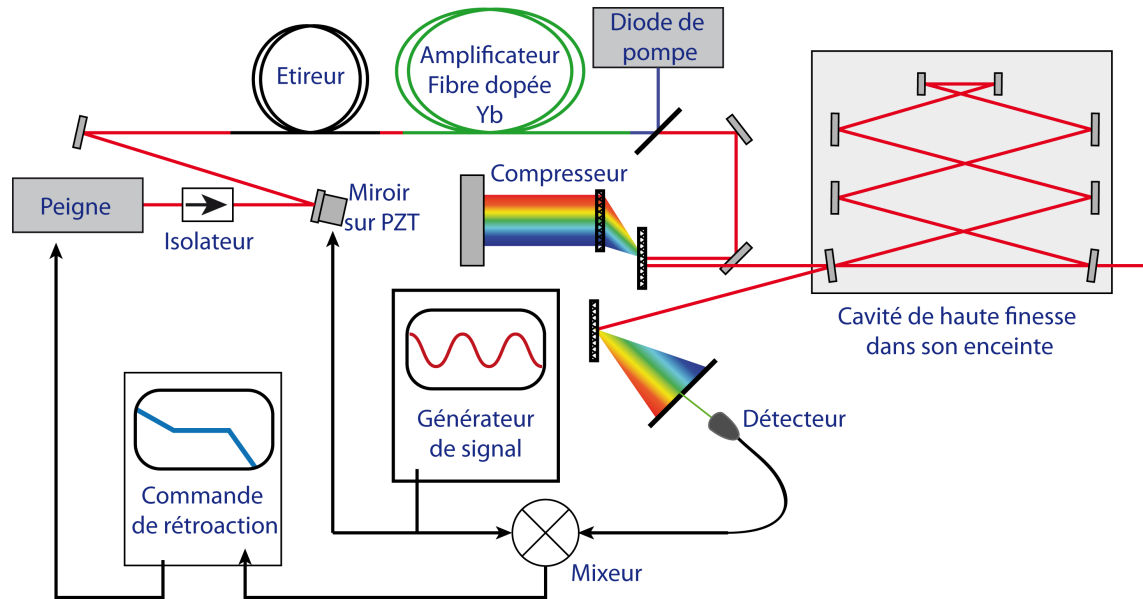


FIGURE 6.8 – Schéma du peigne de fréquence et de son asservissement sur la cavité de haute finesse. La sortie du peigne est modulée en phase par réflexion sur un miroir monté sur une céramique piézo-électrique dont la position est modulée par application d'une tension périodique provenant d'un générateur de fonction. Après amplification, le peigne de fréquence est envoyé dans la cavité de haute finesse. Le signal réfléchi est filtré à l'aide d'un réseau et d'une fente de manière à sélectionner la longueur d'onde centrale sur laquelle se fait l'asservissement. Ce signal est ensuite envoyé sur une photodiode qui produit une tension proportionnelle à l'intensité optique. Un mixeur permet de comparer ce signal à celui délivré par le générateur de fonction de manière à en extraire les termes modulés. Le signal d'erreur ainsi produit est envoyé à un correcteur proportionnel intégrateur qui agit ensuite sur une céramique piézo-électrique à l'intérieur de la cavité laser de manière à maintenir le système en résonance

Après réflexion par la cavité de haute finesse, la champ électrique devient:

$$E(t)_{mod,ref} = \sum_{n=0}^{n=+\infty} E_n (J_0(M)\mathcal{R}(v_n)e^{2i\pi v_n t} + J_1(M)\mathcal{R}(v_n + v_{mod})e^{2i\pi(v_n + v_{mod})t} - J_1(M)\mathcal{R}(v_n - v_{mod})e^{2i\pi(v_n - v_{mod})t})$$

où $\mathcal{R}(v)$ est la fonction de transfert en réflexion de la cavité. Avant de parvenir au détecteur, un réseau et une fente permettent de sélectionner un intervalle de fréquence étroit autour duquel sera centré l'asservissement. Ils permettent aussi l'augmentation du rapport signal à bruit. L'intensité détectée s'apparente alors à celle détectée dans le cas où l'asservissement est réalisé à l'aide d'un

laser continu:

$$\begin{aligned}
 I(t)_{mod,ref} &= I_p |\mathcal{R}(\nu_n)|^2 + I_1 [|\mathcal{R}(\nu_n + \nu_{mod})|^2 + |\mathcal{R}(\nu_n - \nu_{mod})|^2] \\
 &+ 2\sqrt{I_p I_1} \Re\{\mathcal{R}(\nu_n) \mathcal{R}^*(\nu_n + \nu_{mod}) - \mathcal{R}^*(\nu_n) \mathcal{R}(\nu_n - \nu_{mod})\} \cos(2\pi\nu_{mod}t) \\
 &+ 2\sqrt{I_p I_1} \Im\{\mathcal{R}(\nu_n) \mathcal{R}^*(\nu_n + \nu_{mod}) - \mathcal{R}^*(\nu_n) \mathcal{R}(\nu_n - \nu_{mod})\} \sin(2\pi\nu_{mod}t) \\
 &+ \dots
 \end{aligned}$$

où I_p et I_1 correspondent respectivement aux intensités de la fréquence porteuse et des bandes latérales. L'utilisation d'un mixeur permet ensuite d'extraire de ce signal, les termes modulés à la fréquence ν_{mod} et d'obtenir ainsi le signal d'erreur (fig: 6.9) démodulé en quadrature de phase (détection des termes en sinus):

$$\varepsilon = \sqrt{I_p I_1} \Im\{\mathcal{R}(\nu_n) \mathcal{R}^*(\nu_n + \nu_{mod}) - \mathcal{R}^*(\nu_n) \mathcal{R}(\nu_n - \nu_{mod})\}$$

Ce signal d'erreur est envoyé à un correcteur proportionnel intégrateur qui commande une céra-

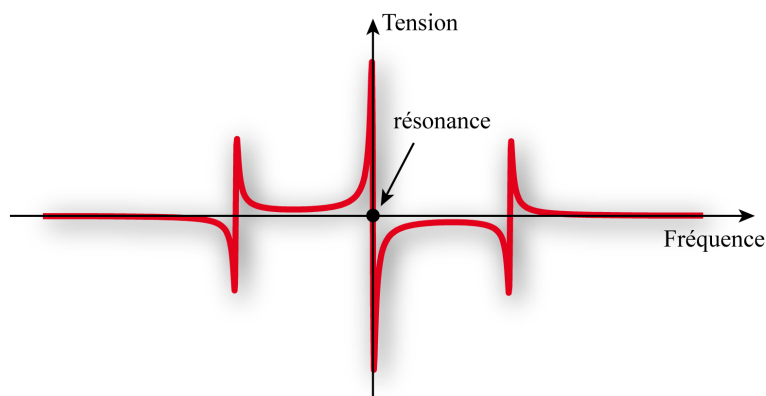


FIGURE 6.9 – Signal caractéristique d'un schéma d'asservissement Pound-Drever-Hall. L'annulation de signal marquée d'un point correspond à la résonance de la fréquence laser considérée avec la cavité, les deux autres annulations correspondent aux résonances des bandes latérales (produites lors de la modulation de la phase du champ) avec la cavité

mique piezo-électrique, de 45 kHz de bande passante, placée dans la cavité. Cette céramique permet l'ajustement de la fréquence de répétition du peigne par modification de la longueur de la cavité, cela afin de maintenir le peigne en résonance avec la cavité en faisant en sorte que $f_{rep} = ISL$. Le second degré de liberté du peigne est ajusté manuellement pour conduire au meilleur couplage par ajustement de la dispersion à l'intérieur de la cavité laser. La figure 6.10 montre le spectre en entrée et en sortie de la cavité. On constate une différence entre les deux spectres. Celle-ci provient du filtrage provoqué par la dispersion intracavité.

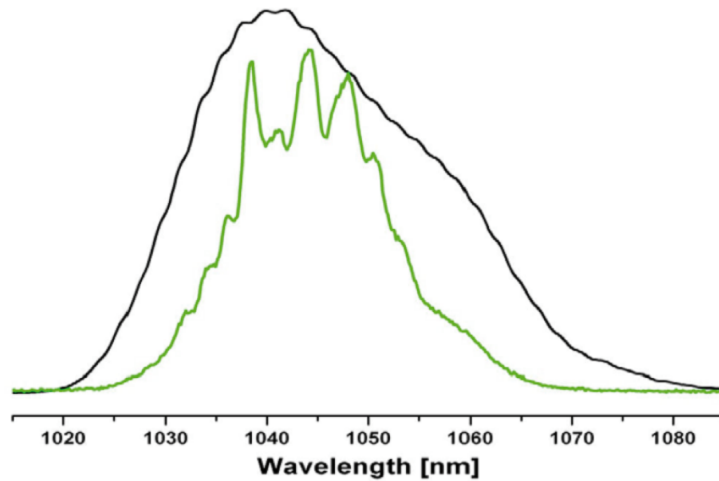


FIGURE 6.10 – Spectres en entrée (noir) et en sortie de la cavité (vert)

6.4 Résultats

Grâce à ce dispositif expérimental, nous avons enregistré des spectres d'acétylène et d'ammoniac. Ces deux composés ont été choisis pour cette première démonstration en raison de leurs transitions dans la région d'émission des peignes de fréquences.

6.4.1 Spectres d'acétylène

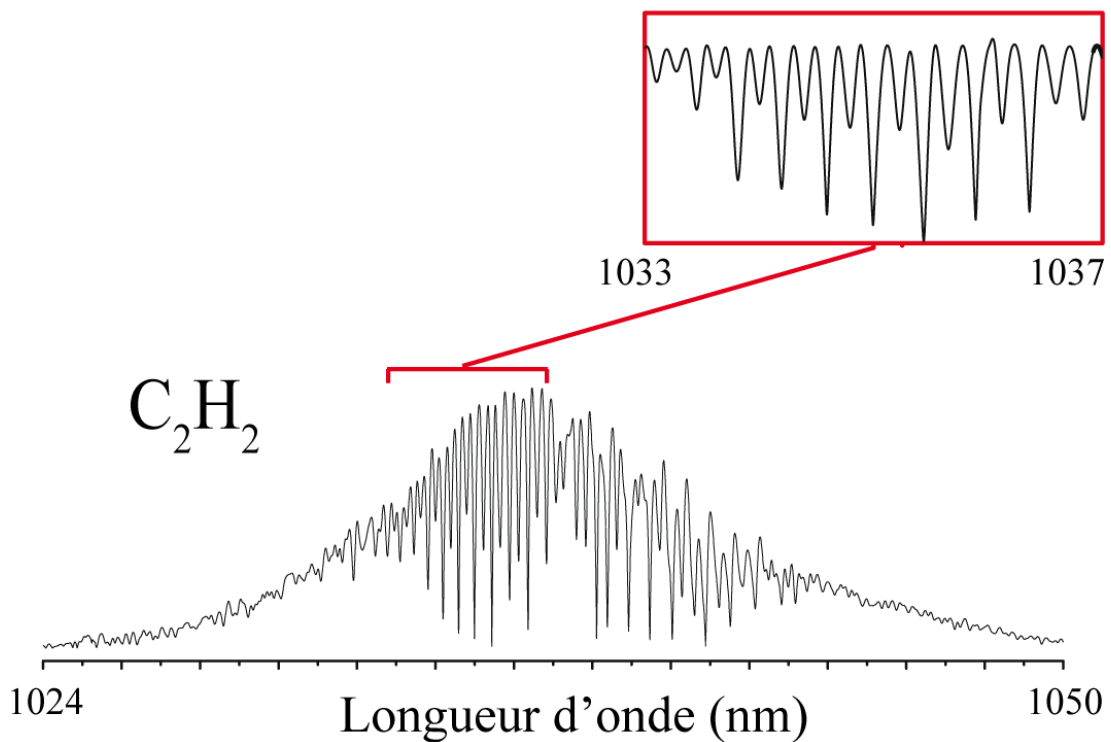


FIGURE 6.11 – Spectre de la bande harmonique $3\nu_3$ d'acétylène réalisé en moins de $23 \mu\text{s}$ et présentant une résolution non-apodisée de 4.5 GHz. La pression de C_2H_2 dans la cavité est de 300 Pa .

La figure 6.11 présente un spectre de la bande de C_2H_2 . La pression d'acétylène en abondance isotopique naturelle dans la cavité de haute finesse est de 300 Pa. Avec une différence de taux de répétition entre les deux lasers de 313 Hz, la limite de résolution non apodisée atteint 4.5 GHz et le nombre d'éléments spectraux 1500, pour un temps d'acquisition de 23 μs . Les raies sont celles de la bande de vibration harmonique $3\nu_3$ centrée à 1037.4 nm [188]. Le rapport signal à bruit, calculé comme le rapport entre le signal le plus intense et l'écart type du bruit, est de l'ordre de 100. La sensibilité procurée par ce rapport signal à bruit et par la longueur d'absorption est d'environ $8 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Le NEA par élément spectral atteint $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

6.4.2 Spectres d'ammoniac

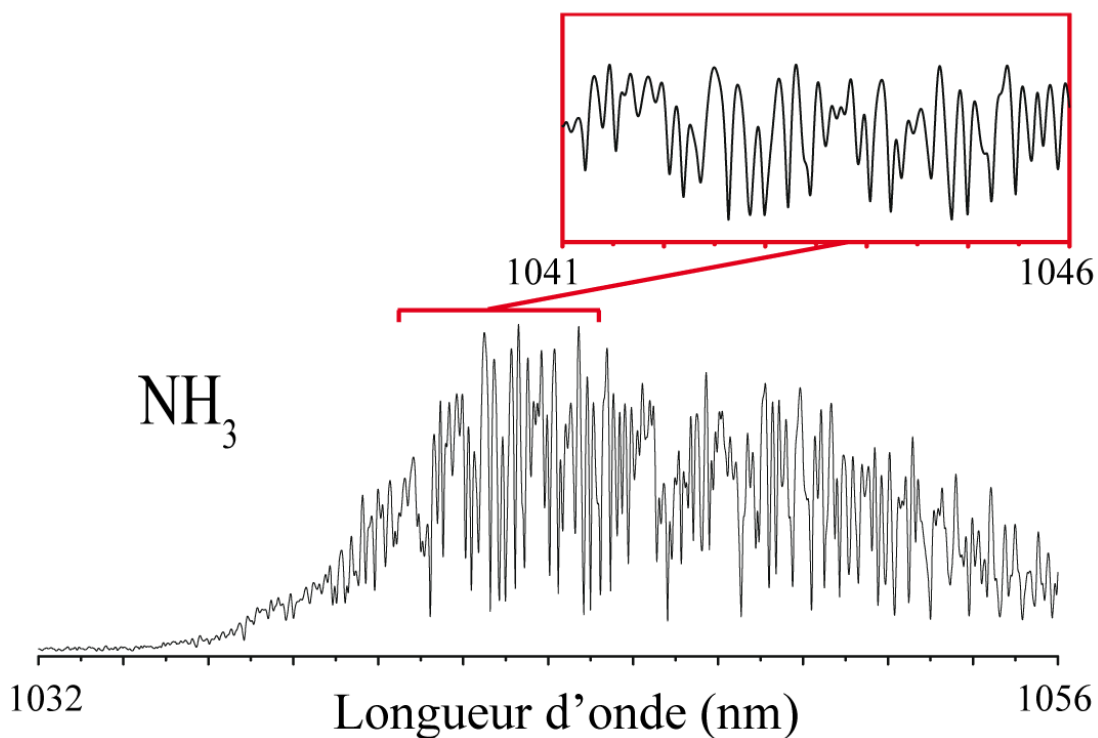


FIGURE 6.12 – Spectre d'ammoniac dans la région de la bande harmonique $3\nu_1$. Le temps d'enregistrement est de 18 μs et le spectre présente une résolution non-apodisée de 4.5 GHz. La pression de C_2H_2 dans la cavité est de 5000 Pa.

La figure 6.12 présente un spectre de l'ammoniac dans la région de la bande harmonique $3\nu_1$. Afin de mieux observer les transitions de cette bande le centre du spectre transmis à travers la cavité a été déplacé autour de 1045 nm par rotation du réseau permettant de définir la fréquence centrale de l'asservissement Pound-Drever-Hall (fig: 6.8). Il en résulte aussi un meilleur rapport signal sur bruit sur le spectre (~ 380). La pression d'ammoniac dans la cavité est de 5000 Pa. Cette pression est plus forte car les transitions observées sont moins intenses que dans le cas de l'acétylène. Avec une différence de taux de répétition entre les deux lasers de 391 Hz le temps d'acquisition du spectre

pour une limite de résolution non apodisée de 4.5 GHz est 18 μs . Conséquence du meilleur rapport signal à bruit, la sensibilité est meilleure que pour l'acétylène et atteint $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, le NEA par élément spectral atteint quant à lui $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

6.5 Discussion

Ces résultats constituent une amélioration de plus de 4 ordres de grandeurs en sensibilité, proportionnelle à l'augmentation de la longueur d'interaction, par rapport aux expériences réalisées à 1.5 μm avec les sources laser à erbium dans une configuration où le faisceau parcourait 70 cm dans l'échantillon (voir chapitre 4). Les deux spectres présentés couvrent un domaine spectral est de l'ordre de 20 nm ce qui est inférieur à l'émission des lasers utilisés. Cette limitation n'est pas liée à la méthode de mesure qui peut potentiellement permettre l'acquisition d'un domaine spectral aussi grand que désiré mais provient de la dispersion des miroirs constituant la cavité qui limite l'étendue spectrale qu'il est possible de coupler de manière résonante.

On peut comparer ces résultats à ceux obtenus par Thorpe et al. [117; 118]. Cette équipe rapporte, en effet, à ce jour, les meilleures performances en spectroscopie par peigne de fréquences couplé à une cavité de haute finesse à la fois en terme de sensibilité mais aussi de largeur spectrale d'analyse. Leur dispositif d'analyse est basé sur un spectromètre à dispersif associé à une matrice de détecteurs et non comme celui décrit ici, sur une détection multi-hétérodyne procuré par un second peigne. Leur spectromètre permet l'enregistrement de séquences spectrales de 25 nm avec une limite de résolution de 800 MHz. Avec leur méthode la sensibilité atteinte culmine à $8 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ en 30 secondes et le NEA par élément spectral à $6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. En terme de sensibilité rapportée à une seconde de temps de mesure et au nombre d'éléments spectraux, la technique rapportée ici présente, ainsi, des performances près d'un ordre de grandeur supérieur à celles rapportée par Thorpe et al avec $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Ceci grâce à un temps d'analyse près d'un million de fois plus rapide. Néanmoins, l'absence de stabilisation active des deux peignes, entraîne, compte tenu de leur dérive naturelle, une dégradation du rapport signal à bruit pour des temps d'acquisition supérieur à quelques dizaines de microsecondes. De sorte qu'une augmentation du temps de mesure ne conduit pas nécessairement à une amélioration de la sensibilité comme c'est le cas couramment. Ainsi, si l'on compare la sensibilité absolue des deux techniques, celle présentée dans ce chapitre fait état d'une sensibilité près de deux ordres de grandeur moins bonne que celle obtenue dans [117] ($3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ contre $8 \sim 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$). Il faut néanmoins noter que notre temps d'acquisition est près d'un million de fois plus bref. Cette sensibilité inférieure s'explique

en premier lieu par une longueur d'interaction avec l'échantillon moins importante. Notre cavité en anneau présente une finesse de près de 1200 alors que la cavité linéaire mise en oeuvre dans [117] a une finesse de près de 30000 permettant une longueur d'interaction effective de près de 14 km ce qui est presque 16 fois supérieur. La seconde raison provient du moins bon rapport signal à bruit. Les spectres obtenus par Thorpe et al. sont, en effet, le résultat de 2000 moyennage réalisés pendant environ 30 s permettant une mesure avec un rapport signal à bruit meilleur que 10000. La largeur spectrale couplée avec la cavité est aussi très inférieure dans notre cas ($\sim 20 \text{ nm}$), à celle obtenu par Thorpe et al. ($\sim 200 \text{ nm}$ dont seulement 25 nm sont exploités simultanément). Celle-ci découle de l'utilisation de miroir à très faibles dispersions et d'un schéma de couplage du peigne sur la cavité différent consistant à moduler légèrement et très rapidement le taux de répétition du peigne autour de la valeur de l'intervalle spectral libre de la cavité. Ce schéma, s'il procure une augmentation de sensibilité moins bonne que celui consistant à coupler la cavité et le peigne de manière permanente, s'avère toutefois plus robuste et permet le couplage de plus larges zones spectrales. Malheureusement, il ne peut pas être mis en oeuvre avec une technique de détection à deux peignes compte tenu des temps très courts d'acquisition et de l'absence de moyennage il ferait apparaître une modulation d'intensité extrêmement importante dans l'interférogramme.

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait état d'une technique de spectroscopie à deux peignes de fréquences par transformation de Fourier exploitant les propriétés des cavités de haute finesse pour augmenter d'un facteur mille la longueur d'interaction avec l'échantillon. Le dispositif présente les meilleures performances en terme de sensibilité jamais obtenues pour une technique de spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences dépassant de plus de 3 ordres de grandeurs les sensibilités accessibles avec une cuve simple passage. Toutefois, quand on le compare avec le dispositif spectrométrique employant des peignes à fibres dopées à l'erbium et une cuve multipassage décrit dans le chapitre 4, le gain en terme de sensibilité n'est plus que d'un ordre de grandeur ($3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ pour la cavité de haute finesse contre $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ pour le dispositif utilisant la cuve de White). Il est donc légitime de se demander si le gain en terme de sensibilité est suffisant pour justifier l'emploi d'un dispositif aussi complexe et sensible aux perturbations en comparaison de la simplicité et de la robustesse procurées par l'utilisation d'une cuve multi-passage, qui en plus de ne nécessiter l'usage d'aucun asservissement ne limite pas la largeur spectrale exploitable. Pour répondre à cette question, il convient au delà de la simple considération des aspects pratiques des deux méthodes (une cavité de haute finesse étant à l'usage

bien plus contraignante qu'une cuve multipassages) de s'intéresser à leurs capacités d'évolution. Ainsi, alors que les longueurs d'interactions obtenus avec la cuve multi-passage, de l'ordre de la centaine de mètres grâce à l'utilisation d'amplificateurs lasers, ne pourraient sans doute pas être augmentés de beaucoup plus qu'un ordre de grandeur (principalement par l'utilisation de meilleurs miroirs), les résultats présentés ici ne sont qu'une démonstration de principe et de nombreux points de l'expérience peuvent encore être améliorés. Il convient aussi de rappeler que le dispositif utilisé pour ces expériences n'a pas été conçu pour être dédié à la spectroscopie d'absorption mais à la génération d'un peigne de fréquences dans l'XUV [187]. L'utilisation d'une cavité optique dédiée de finesse plus élevée pourrait permettre un gain conséquent sur la sensibilité mais requière en contre partie la mise en oeuvre d'une stabilisation du peigne sur la cavité plus robuste et performante. Cette stabilisation du peigne sur la cavité semble actuellement limiter le rapport signal sur bruit accessible en raison du bruit qu'elle introduit dans l'interférogramme.

L'infrarouge proche autour de $1 \mu m$ où ces expériences ont été réalisées constitue évidemment un domaine très intéressant pour le développement de ce genre de techniques très sensibles en raison notamment de la faible intensité des transitions moléculaires. Néanmoins l'infrarouge moyen pourrait tout autant bénéficier d'une telle technique. L'intensité, des transitions plus fortes dans l'infrarouge moyen conjuguée à la sensibilité procurée par l'utilisation d'une cavité de haute finesse pourrait permettre d'atteindre des seuils de détection extrêmement faibles. Ce développement se heurte néanmoins au problème du faible développement actuel des sources peignes de fréquences dans l'infrarouge moyen.

Chapitre 7

SPECTROSCOPIE DE FOURIER À TRÈS HAUTE RÉSOLUTION

7.1 Introduction

Les chapitres précédents étaient consacrés à l'étude des performances de dispositifs de spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences pour des résolutions de l'ordre de la largeur Doppler de raies moléculaires observées à température ambiante (quelques centaines de MHz). Ce chapitre traite de la possibilité d'utiliser cette technique afin de réaliser des spectres à très haute résolution ainsi que des avantages qu'elle procure pour ce type de mesure.

Spécificité de la spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences

En spectroscopie de Fourier réalisée au moyen de l'interféromètre de Michelson, la largeur de raie instrumentale, $\delta\nu$, de la fonction d'appareil qui convolue les profils des raies spectrales observées, dépend essentiellement de D_{max} la différence de marche maximale atteignable:

$$\delta\nu(D_{max}) = \frac{c}{2 * D_{max}}$$

Cette dernière est donc limitée par la course maximale du miroir mobile, qui ne peut atteindre qu'une dizaine de mètres pour les instruments les plus performants, ce qui correspond à des largeurs de raie instrumentales de l'ordre de la dizaine de MHz (quelques 10^{-4} cm^{-1}) [67]. En spectroscopie de Fourier classique il n'est, en général, pas souhaitable de diminuer la largeur de raie instrumentale en deçà de la largeur propre des raies car cela conduit à une détérioration du rapport signal à bruit sur les transitions observées sans conduire à une amélioration de la limite de résolution [189].

En spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences, la largeur de raie instrumentale minimale n'est pas limitée par la course d'un miroir mobile, mais seulement par T , le temps d'acquisition de l'interférogramme dont est réalisée la transformée de Fourier:

$$\delta\nu(T) = \frac{f_{rep,2}}{2\Delta f_{rep} T}$$

Lorsque cette raie instrumentale devient plus étroite que la distance entre deux dents de peigne successives, distantes de $f_{rep,2}$, c'est à dire pour des temps d'enregistrement tels que

$$T \geq 1/(2\Delta f_{rep})$$

on commence à observer la structure en dents de peigne du spectre. Dès lors, la limite de résolution atteinte sur les profils des transitions observées cesse de progresser et demeure limitée par le pas de l'échantillonnage spectral procuré par le peigne de fréquence soit $f_{rep,2}$ (ce chapitre décrit toutefois une méthode permettant de contourner aisément cette limitation). Néanmoins la largeur de raie instrumentale continue de s'étrécir (fig:7.1), sa largeur ultime étant seulement limitée par la largeur intrinsèque des dents du peigne de fréquences. Celle-ci dépend de la stabilité des sources mises en oeuvre et peut-être de l'ordre de quelques mHz [190; 191; 192] voire quelques de quelques μHz pour les peignes de fréquences les mieux stabilisés [193]. Cette particularité inhérente à la méthode procure de nombreux avantages en terme d'exactitude de l'échelle d'énergie, de mesures de profils, de rapport signal à bruit etc.

Nous avons mis au point un instrument permettant d'atteindre d'enregistrer des spectres avec une largeur de raie instrumentale de l'ordre du kHz en quelques secondes. Ce chapitre est constitué de trois parties. La première présente le dispositif expérimental mis en oeuvre pour la spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences à très haute résolution, et en particulier les éléments permettant la stabilisation des degrés de liberté de nos peignes de fréquences. La deuxième partie est consacré à la présentation des résultats obtenus. Enfin dans une troisième partie nous discutons de l'intérêt de telles résolutions pour la spectroscopie optique et nous procéderons à une comparaison des performances de notre instrument avec la littérature

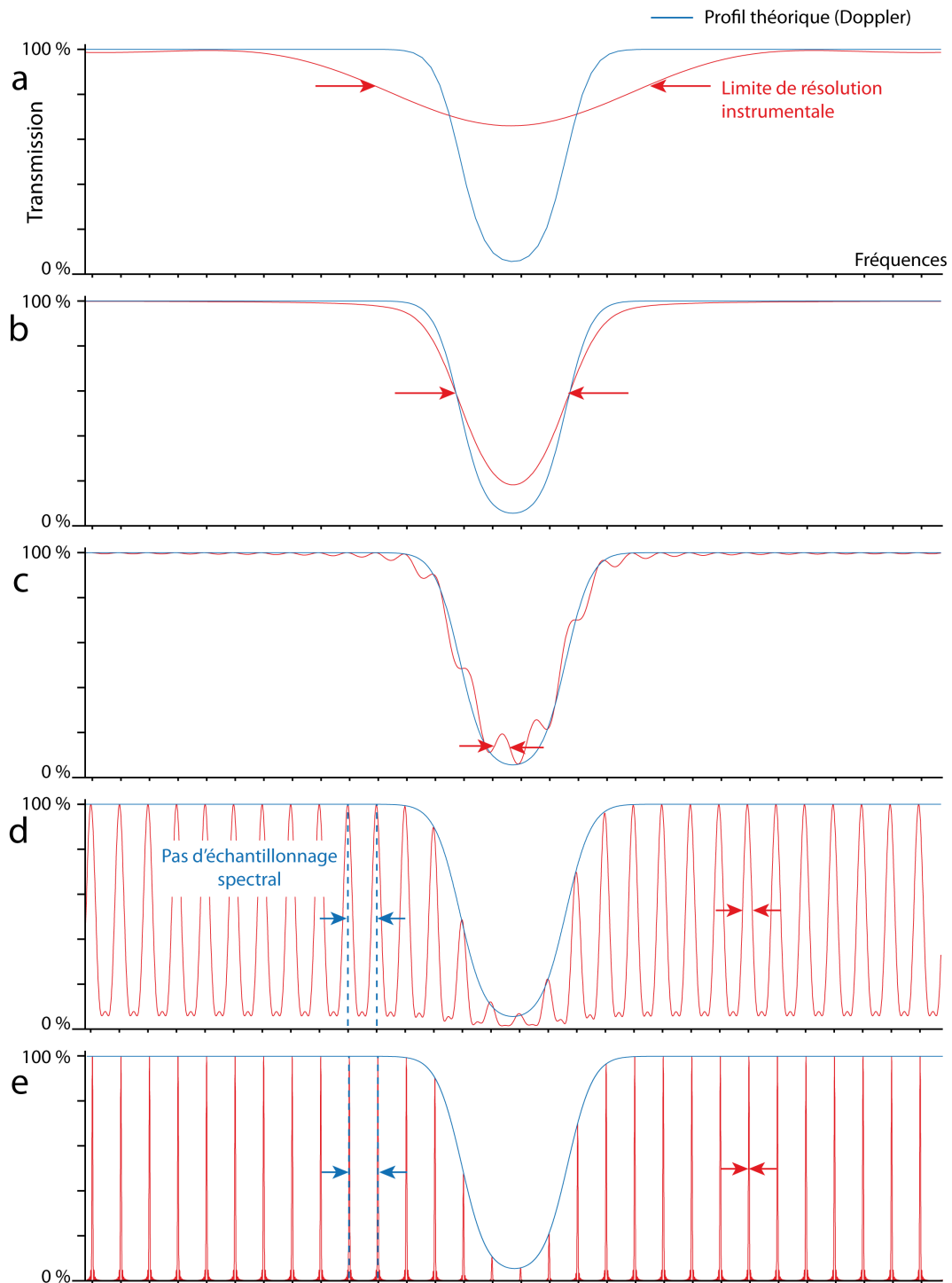


FIGURE 7.1 – De haut en bas: simulation de l'évolution de l'allure d'un profil spectral en fonction de la résolution en spectroscopie de Fourier à deux peignes. a: La limite de résolution est supérieure à la largeur de la transition observée. b: La limite de résolution est de l'ordre de la largeur de la transition observée, néanmoins la fonction d'appareil déforme le profil enregistré par rapport au profil réel. c: La résolution devient suffisante pour deviner la structure en peigne d: Les dents de peigne sont résolus et apparaissent clairement e: Le sommet des dents du peigne décrit parfaitement le profil réel: l'effet de la fonction d'appareil est désormais très faible

7.2 Dispositif expérimental

7.2.1 Vue d'ensemble

Le dispositif expérimental est en grande partie semblable à celui décrit dans le chapitre 4. Il est constitué des deux oscillateurs femtosecondes à fibres dopées à l'erbium. L'expérience se déroulant en espace libre, leurs sorties fibrées sont collimatées au moyen de lentilles de 7.5 mm de focale effective. L'un des deux faisceaux traverse un échantillon gazeux placé à l'intérieur d'une cuve constituée d'une enceinte en inox de 70 cm possédant deux fenêtres en CaF_2 de 1 cm d'épaisseur. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés sur un cube séparateur. Le signal d'interférence temporel est tout d'abord détecté grâce à un photo-détecteur InGaAs puis filtré électroniquement à 50 MHz avant d'être amplifié électroniquement puis numérisé. La différence notable avec le dispositif utilisé dans le chapitre 4 est l'utilisation d'une électronique d'asservissement afin de contrôler et de stabiliser les fréquences de répétition et décalages fréquentiels porteuse-enveloppe des deux peignes utilisés.

7.2.2 Stabilisation des lasers

Dans les expériences décrites dans les chapitres précédents, nous avons fait le choix de ne pas stabiliser les degrés de liberté de nos lasers femtosecondes. Principalement parce que ce type de stabilisation nécessite la mise en oeuvre de boucles de rétroaction électroniques et de ce fait complexifie notablement les dispositifs expérimentaux alors que les stabilités des lasers en mode de fonctionnement libre s'avèrent suffisant pour atteindre des limites de résolutions de l'ordre du GHz avec des rapport signal à bruit de l'ordre de 100 en quelques dizaines de microsecondes. La limite de résolution atteignable étant principalement limité par les variations naturelles de degrés de liberté des deux peignes qui évoluent avec le temps et sont responsables d'erreurs de phase dans les spectres pour des temps d'acquisition plus longs (et donc pour des limites de résolution plus élevées).

Pour des enregistrements plus longs (quelques secondes), permettant d'atteindre des largeurs de raie instrumentales bien plus faibles que pour les expériences précédentes, une stabilisation des deux degrés de liberté de peignes (fréquence de répétition et décalage fréquentiel porteuse/enveloppe) est nécessaire afin de compenser la dérive naturelle des oscillateurs. Celle-ci se traduit par une modification, en cours d'acquisition, de l'intervalle spectral libre optique en terme de position absolue (dérive du décalage porteuse enveloppe) et de largeur (dérive de la fréquence de répétition). Ces dérives nuisent à la qualité des spectres et leur effet est d'autant plus important

que les temps d'acquisition sont longs.

La plupart des modules d'asservissement qui ont été utilisés ont été développés au Max-Planck-Institut für Quantenoptik à Garching. Leur mise en oeuvre ainsi que leur optimisation est le résultat du travail réalisé par Birgitta Bernhardt, doctorante au sein de la division de Spectroscopie Laser dirigée par le Professeur T. W. Hänsch. Cette partie s'attachera surtout à décrire leur principe général ainsi que leur fonctionnement.

7.2.2.1 Asservissement du taux de répétition

Cette partie décrit le principe de l'asservissement de la fréquence de répétition des peignes de fréquences. Durant nos expériences, l'un des peignes est maintenu à une fréquence de répétition fixe de 100 MHz et le second à une fréquence de répétition fixée à $100 \text{ MHz} + \delta$, δ étant la différence de fréquences de répétition des deux peignes, choisie de manière à ce que l'intervalle spectral libre soit légèrement plus large que le spectre optique et permettant ainsi le meilleur compromis entre temps d'acquisition et limite de résolution. Pour nos deux oscillateurs lasers, l'asservissement du taux de répétition consiste en une boucle à verrouillage de phase entre une harmonique du taux de répétition et une référence radio-fréquence extérieure. Au Max Planck Institut für Quantenoptik de Garching, ce signal de référence prend la forme d'un signal 10 MHz délivré par un MASER à hydrogène dont la stabilité relative à une seconde de temps de mesure est de l'ordre de 10^{-13} (soit meilleure que le μHz en fréquence absolue). La qualité de cette référence, et notamment sa stabilité à court terme, est très importante car c'est elle qui, avec la bande passante de l'asservissement, limite de façon ultime la stabilité en fréquence de nos peignes.

Les schémas de principe pour les asservissements des fréquences de répétition des deux lasers sont présentés par les figures 7.2 a et b.

Pour l'asservissement à la fréquence fixe de 100 MHz, la dixième harmonique du signal délivré par la sortie "RF out" de l'oscillateur, correspondant à dix fois le taux de répétition des impulsions ($\approx 1 \text{ GHz}$), est comparée à une référence de fréquence à 1 GHz provenant de la multiplication en fréquence d'un signal à 10 MHz délivré par le MASER à hydrogène. Le choix de la dixième harmonique s'explique par une volonté de réduire au maximum le bruit de phase dont la répartition de puissance est en $1/f^2$. Se placer à une fréquence plus élevée permet de réduire sa contribution. Une autre raison provient du fait que sur les fréquences harmoniques, les instabilités du taux de répétition provoquent des excursions en fréquence plus importantes que pour la fréquence fondamentale, les faibles variations deviennent ainsi plus "visibles". La comparaison des deux signaux à

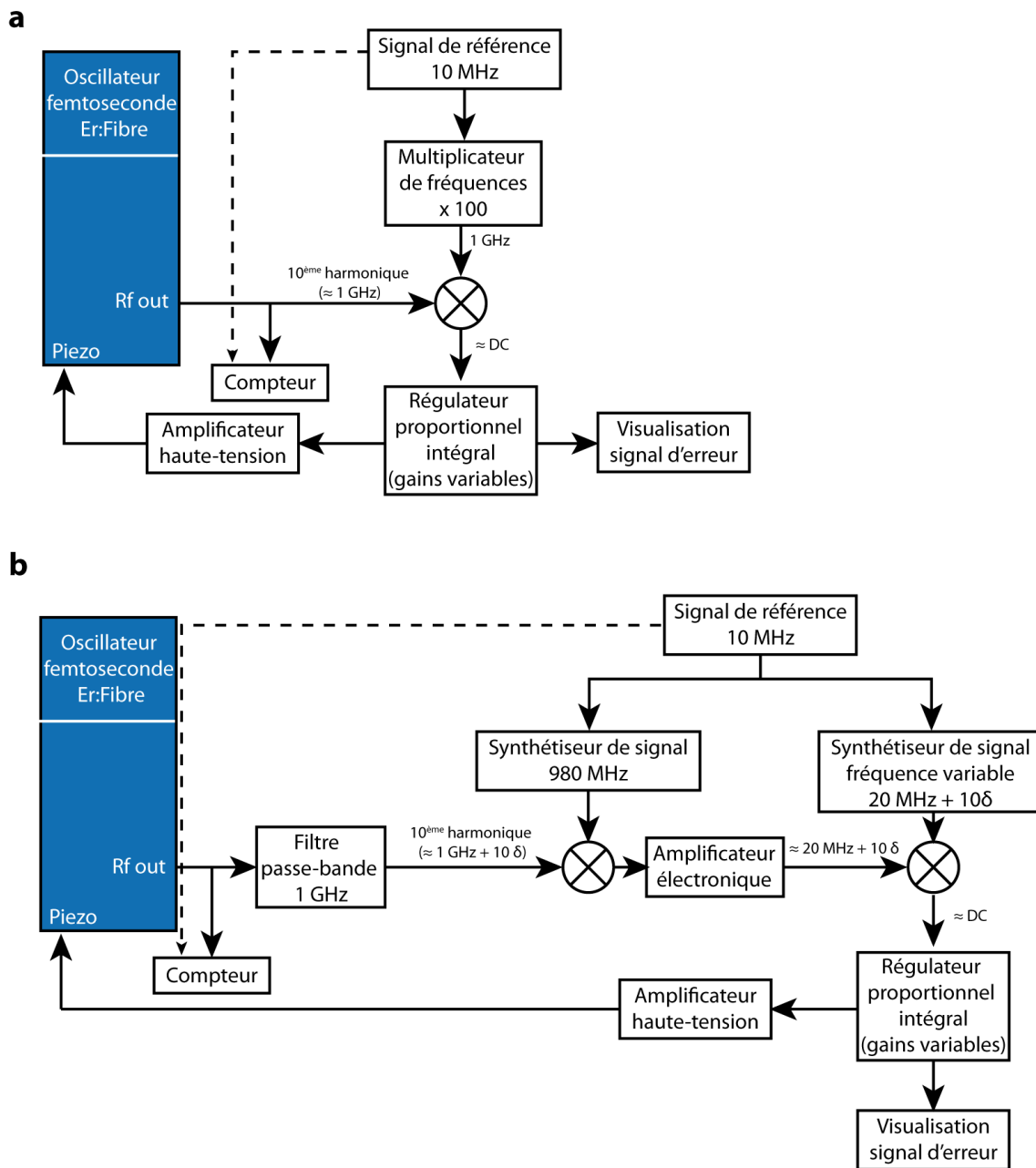


FIGURE 7.2 – Schémas de principe simplifiés des circuits d'asservissement des taux de répétition des deux lasers. La figure du haut montre le schéma pour l'asservissement du laser à la fréquence de répétition fixée de 100 MHz. La figure du bas permet un asservissement du taux de répétition du laser à une fréquence variable

travers un mixeur électronique permet l'obtention d'un signal basse fréquence. Ce signal est filtré en fréquence puis envoyé dans un régulateur proportionnel intégrateur délivrant une tension de contre-réaction. Cette contre réaction est amplifiée à l'aide d'un amplificateur haute tension avant d'agir sur le miroir monté sur cale piezoélectrique de la cavité laser modifiant ainsi sa longueur pour adapter la fréquence de répétition à la consigne de 100 MHz.

Pour l'asservissement de l'autre peigne à la fréquence de répétition $100 \text{ MHz} + \delta$, le principe

est globalement identique mais sa mise en oeuvre diffère car il est nécessaire que l'on puisse agir sur la fréquence de répétition. Le signal de la dixième harmonique du taux de répétition - à $\approx 10 \times 100\text{MHz} + \delta$ soit $\approx 1\text{GHz} + 10\delta$ - est ramené à un signal autour de $20\text{MHz} + 10\delta$ par mixage avec un signal à 980 MHz. Après amplification, il est comparé à un signal de commande généré par un synthétiseur de fonction à fréquence variable à la fréquence exacte $20\text{MHz} + 10\delta$. Le signal généré est ensuite envoyé au contrôleur proportionnel intégrateur qui génère la rétroaction sur la cale piezo-électrique. Pour ajuster la fréquence de répétition du laser on modifie simplement la fréquence délivrée par le générateur à $20\text{MHz} + 10\delta$.

Pour les deux asservissements, la bande passante de la rétroaction est limitée par la vitesse de réponse de la céramique piezo à une dizaine de kHz. L'optimisation de l'asservissement est réalisée en modifiant les gains du régulateur proportionnel intégrateur de manière à observer la meilleure annulation du signal d'erreur. Pour cela on dispose de trois réglages du gain de la boucle d'asservissement: deux réglages de gain basse fréquence (un grossier, un fin), et un réglage pour le gain "hautes fréquences". En règle générale plus le gain est fort et plus l'asservissement gagne en réactivité et en sensibilité, c'est à dire qu'il est plus rapide et peut corriger de très faibles variations de fréquence de répétition. Toutefois il devient aussi moins stable et sa plage de fonctionnement, c'est à dire l'excursion maximale que l'asservissement est capable de compenser avant de "décrocher", est réduite. Ainsi des gains trop forts peuvent amener la tension de contre réaction à osciller autour de la valeur optimale de consigne. La technique pour l'asservissement consiste donc à "accrocher" la fréquence en augmentant la valeur du gain puis à diminuer ce gain jusqu'à obtenir un signal d'erreur, d'amplitude la plus faible possible.

7.2.2.2 Asservissement du décalage porteuse enveloppe

La stabilisation totale des peignes passe aussi par la stabilisation du second degré de liberté du peigne à savoir le décalage porteuse enveloppe, dont la variation entraîne une translation identique de chacune des fréquences constitutives du peigne. Le moyen le plus direct d'effectuer ce contrôle passe par l'utilisation de l'interféromètre $f-2f$ dont le principe a été évoqué dans le chapitre 2. Toutefois, son usage nécessite des peignes couvrant plus d'une octave simultanément, ce qui n'est pas le cas pour nos oscillateurs. Il a donc été nécessaire de développer une technique d'asservissement permettant de stabiliser le décalage en fréquence du peigne. Le principe consiste à utiliser un laser monochromatique de référence sur lequel est asservie une dent du peigne de

fréquences. Cette solution présente l'avantage d'être aussi plus stable que celle de l'interféromètre f-2f car l'asservissement est réalisé directement dans le domaine optique.

En maintenant stable la fréquence de cette dent en même temps que le terme de "respiration" du peigne, on réalise l'asservissement total de notre peigne de fréquences. Le principe de l'asservissement est résumé par la figure 7.3.

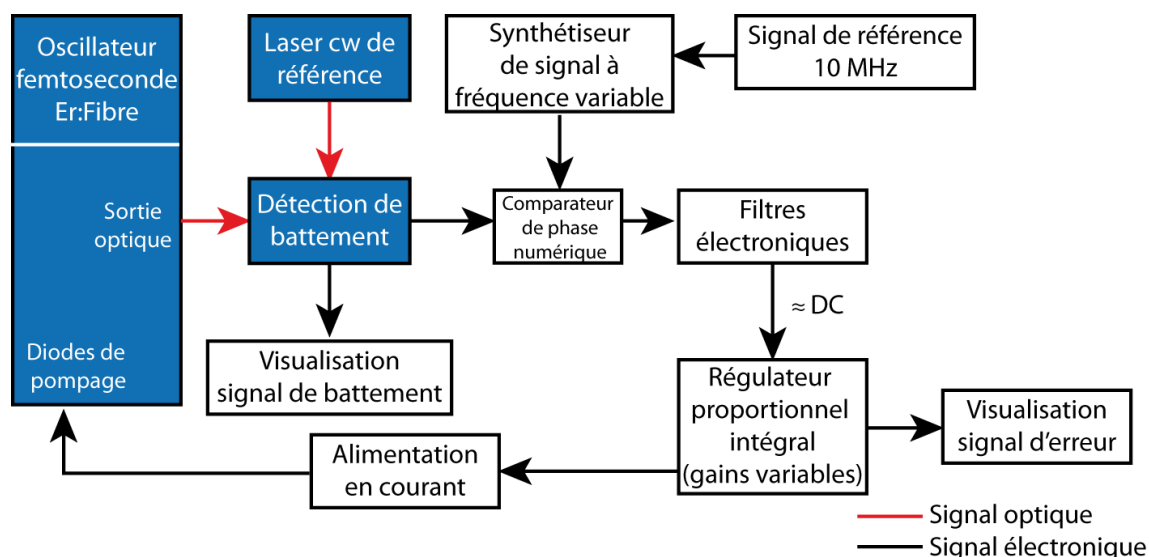


FIGURE 7.3 – Schéma de principe simplifié du dispositif d'asservissement du décalage porteuse enveloppe. Ce dispositif est identique pour chaque laser

Un dispositif optique permet tout d'abord, d'isoler le battement d'une seule dent du peigne avec le laser monofréquence de référence. Le laser monofréquence dont nous disposons est un laser de marque Koheras AdjustiK fonctionnant à 1557.4 nm dont la largeur de raie mesurée via une technique de détection auto-hétérodyne par le constructeur est de l'ordre du kHz (sur une durée d'environ 100 μ s). Il possède une possibilité d'accordabilité lente par modification de sa température de fonctionnement permettant une excursion de 0.5 nm au maximum. Après modification de sa température, le laser met plusieurs minutes à se stabiliser à nouveau, pour éviter cela ce réglage n'est pas modifié et le laser demeure allumé en permanence afin que sa température et donc son fonctionnement demeurent stables au cours du temps. Une céramique piezo électrique placée à l'intérieur de la cavité permet un accord plus rapide sur un domaine limité d'environ 0.05 nm offrant ainsi la possibilité d'asservir la fréquence d'émission du laser sur une transition moléculaire ou un peigne de fréquences de référence. Le signal de battement entre les deux lasers est ensuite comparé à l'aide d'un comparateur de phase numérique à un signal délivré par un synthétiseur de fréquence utilisant le MASER à hydrogène comme signal d'horloge. Le signal résultant est envoyé à un contrôleur proportionnel intégrateur qui commande le courant d'alimentation des diodes

de pompage optique de l'oscillateur femtoseconde modifiant le décalage porteuse-enveloppe. La bande passante de l'asservissement en courant est de l'ordre de la centaine de kHz soit un ordre de grandeur meilleur que pour l'asservissement par action sur la longueur de la cavité. La modification du décalage fréquentiel porteuse-enveloppe du peigne de fréquence est obtenu par ajustement de la fréquence de battement entre le peigne et le laser continu, cela en modifiant simplement la fréquence délivrée par la synthétiseur. En pratique cet asservissement est effectué après celui en fréquence de répétition.

L'optimisation s'effectue en observant le battement entre la dent du peigne sur laquelle est réalisée l'asservissement et le laser continu sur un analyseur de spectre dans le but d'obtenir une répartition spectrale de puissance de battement la plus étroite possible (signe que la position de la dent du peigne de fréquence varie peu par rapport à la fréquence d'émission du laser monofréquence). Les deux peignes sont asservis sur le même laser continu, de sorte que les variations de fréquence de celui-ci se trouvent compensées. Le choix judicieux des fréquences de battement permet de s'assurer que le spectre enregistré se situe toujours au centre de l'intervalle spectral libre. Ainsi la fréquence de battement entre le laser et la dent la plus proche du peigne 1 est de l'ordre de 10.7 MHz tandis que celle-ci est de 38.3 MHz pour le peigne 2. Comme le laser se situe au centre de la zone d'émission des deux lasers femtosecondes, on a l'assurance que la centre de nos spectres se situera toujours à une fréquence $(38.3-10.7=)$ 27.6 MHz ce qui correspond presque au centre de notre intervalle spectral libre radiofréquence.

7.2.2.3 Orthogonalité des moyens de contrôle des deux degrés de liberté

La modification d'un degré de liberté d'un peigne de fréquences par action sur le courant d'alimentation des diodes de pompage optique ou même par modification de la longueur de la cavité indépendamment de l'autre degré de liberté est impossible à réaliser en pratique. En effet, chacun des mécanismes de contrôle affecte les deux degrés de liberté d'un peigne par différents biais: indice de réfraction du milieu, diffusion Raman stimulée, gain spectral, dispersion du troisième ordre, auto-modulation de phase, etc. Les deux degrés de liberté ne peuvent ainsi pas être déco-rellés. Dans un article publié en 2005 N. Newbury et B.R. Washburn [142] décrivent de manière théorique l'influence d'une modification de la longueur de cavité, de la puissance de pompage ou des pertes sur la fréquence de répétition et le décalage fréquentiel porteuse-enveloppe d'un laser fibré fonctionnant en régime solitonique .

La conséquence pratique de ce phénomène réside dans la difficulté à asservir les deux degrés de

libertés simultanément. Puisqu'une modification du courant d'alimentation des diodes de pompage optique entraîne aussi une modification de la fréquence de répétition, il est nécessaire que l'asservissement sur la longueur de la cavité soit assez robuste, rapide et dispose d'une excursion suffisante pour ne pas "décrocher" lors de la fermeture de la seconde bouche de rétro-action.

7.2.2.4 Performances de l'asservissement

Les oscillateurs sont capables de rester totalement asservis durant plusieurs heures à la condition toutefois qu'il ne soient soumis à aucune perturbation environnementale. Les bruits acoustiques, comme les chocs et les vibrations sur la table optique peuvent perturber le fonctionnement des peignes voire entraîner le décrochage des asservissements. Pour ces expériences, les peignes de fréquences sont protégés des perturbations mécaniques et acoustiques grâce au dispositif décrit dans le chapitre 4.

7.3 Spectres à très haute résolution

Dans un premier temps nous avons augmenté notre temps d'acquisition de quelques dizaines de microsecondes à environ 3.36 secondes. L'interférogramme comporte alors environ 537 millions de points, et plus de 730 maxima d'intensité correspondant à la superposition temporelle des impulsions des deux lasers, (cette superposition se produit avec une périodicité qui est l'inverse de leur différence de taux de répétition (220 Hz)). Le spectre obtenu après transformation de Fourier est représenté par la figure 7.4. Ce spectre apparaît noir lorsqu'on le regarde dans son ensemble, en raison des plus de 130000 dents individuelles qui le composent. La limite de résolution instrumentale apodisée, c'est à dire la largeur de raie de la fonction instrumentale, atteinte sur ce spectre est d'environ 420 kHz correspondant à la largeur mesurée des dents du peigne.

Afin d'augmenter encore la résolution il devient nécessaire de restreindre l'intervalle spectral libre de notre interféromètre car le système d'acquisition ne nous permet pas d'enregistrer plus de 537 millions de points en une seule acquisition (à nombre d'éléments spectraux constant la limite de résolution est inversement proportionnel à l'intervalle spectral libre). Pour cela, la fréquence d'échantillonnage de notre carte d'acquisition est amenée à 90 MHz et la différence de taux de répétition entre nos deux lasers est augmentée à 17946 Hz, procurant un domaine spectral d'analyse potentiel d'environ 2 nm. Afin d'éviter tout phénomène de repliement qui pourrait apparaître, la largeur spectrale des lasers est réduite à 1 nm par utilisation de filtres de Bragg fibrées, dont les transmissions sont centrés à 1542.5 nm, en sortie des lasers. Compte tenu de la très faible puis-

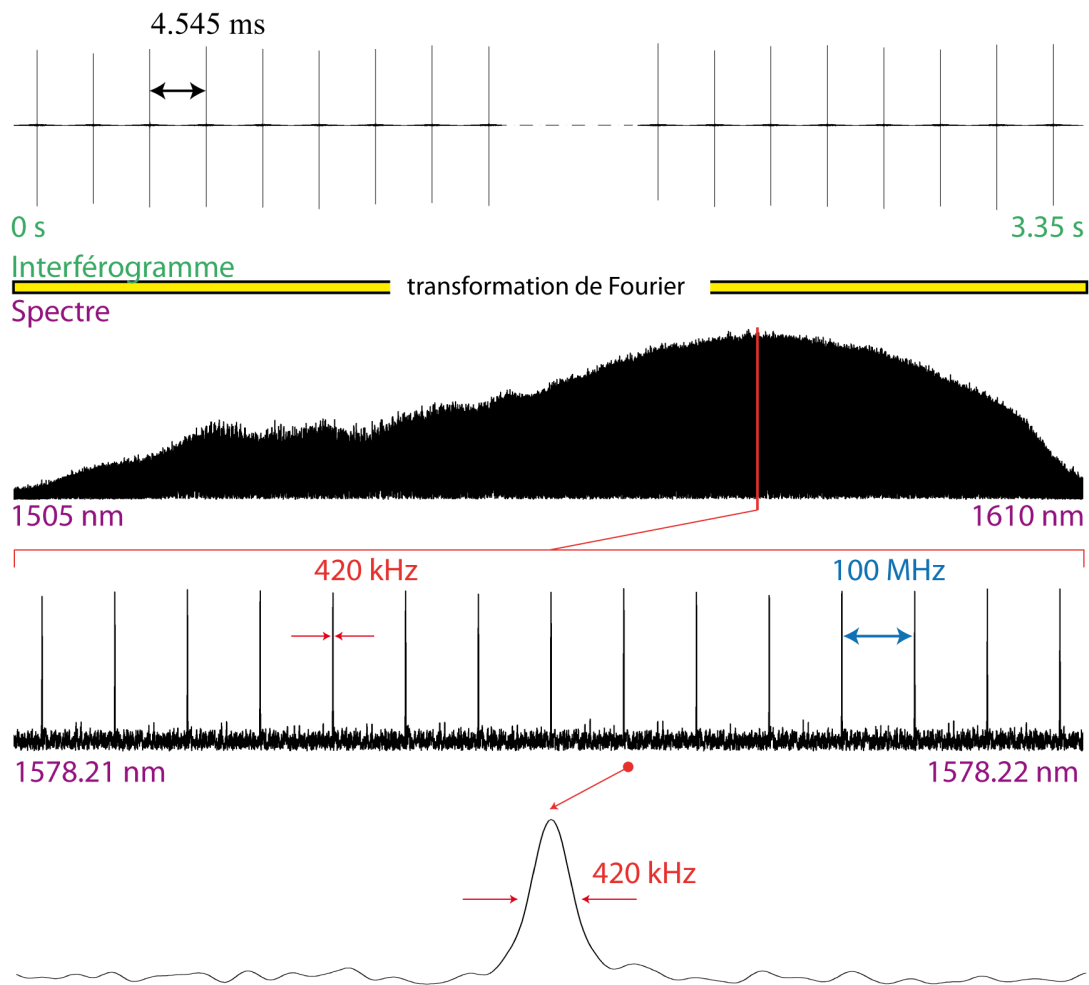


FIGURE 7.4 – *En haut*: L'interférogramme long de 3.36 secondes; *En dessous* vue sur la totalité du spectre, le spectre apparaît noir car il est constitué de dizaines de milliers de dents individuelles. La partie en rouge dans le spectre est agrandie afin de pouvoir discerner la structure ne peigne. *En bas*: gros plan sur une dent du peigne la largeur de la dent de 420 kHz correspond à la limite de résolution instrumentale non apodisée.

sance transmise au travers des filtres de Bragg fibrés (tout au plus une centaine de μW), nous avons du remplacer notre photodétecteur par un dispositif plus sensible, une photodiode à avalanche. La photodiode à avalanche fait preuve d'une sensibilité au maximum 500 fois plus importante que notre précédent photodétecteur (25000 V/W au lieu de 50 V/W) en contrepartie elle montre un comportement très sensible aux excès de puissance, qui se traduisent par une réponse non linéaire. Le spectre obtenu est présenté en figure: 7.5). Sa limite de résolution instrumentale apodisée mesurée comme la largeur d'une dent de peigne est de 2.3 kHz.

Actuellement, l'expérience est limitée en terme de limite de résolution atteignable par la quantité d'échantillon que notre dispositif est capable d'acquérir, ce qui influe directement sur la durée maximale d'acquisition. Cette limitation est de l'ordre d'un peu plus demi-milliard d'échantillon

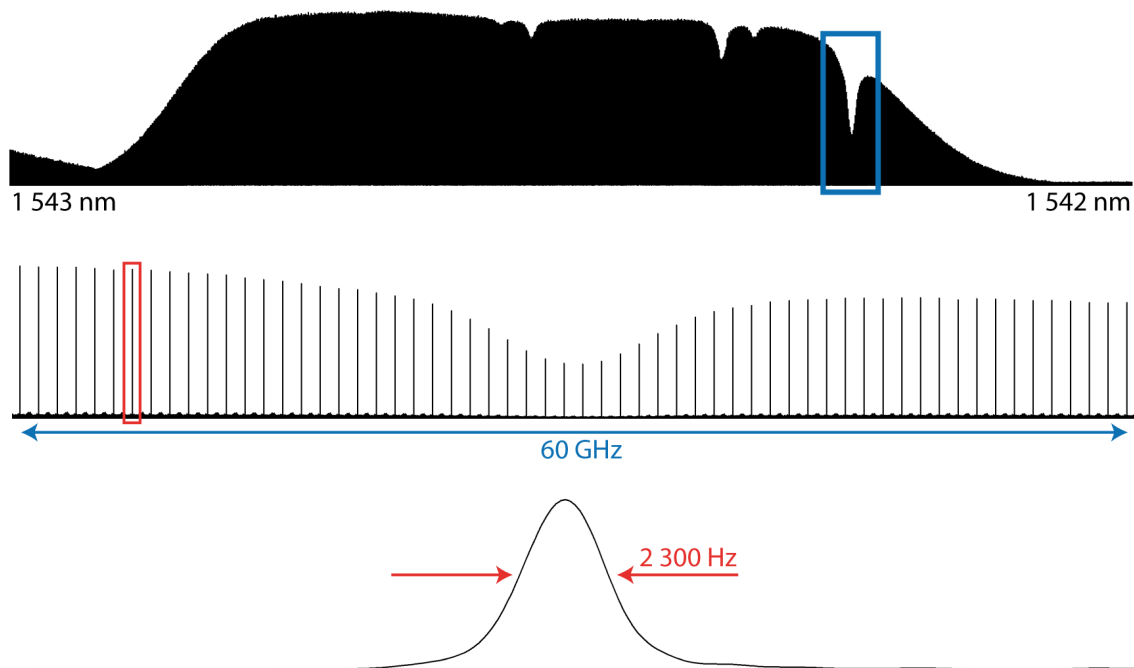


FIGURE 7.5 – En haut: Vue globale du spectre. Comme précédemment le spectre apparaît noir en raison de la densité des dents du peigne qui le compose (plus de 1200 dents). On distingue 5 profils d'absorption sur le fond noir correspondant à des transitions ro-vibrationnelles de la molécule de C_2H_2 . Au milieu: Gros plan (correspondant à l'encadré bleu sur le spectre du haut) sur la raie P(27) de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de C_2H_2 . En bas: Zoom sur une raie.

spectraux, ce qui correspond à la capacité de la mémoire vive (RAM) du PC d'acquisition (1 à 2 giga-octets).

7.4 Intérêts de Spectres à très haute résolution

7.4.1 Intérêt pour la mesure de paramètres spectroscopiques

Rappelons encore une fois que la limite de résolution instrumentale ne s'applique qu'à l'observation des dents de peignes, le spectre moléculaire demeure toujours échantillonné à la fréquence de répétition des dents soit en l'occurrence 100 MHz.

Des largeurs de raie instrumentales quelques centaines de kHz à quelques kHz sont tout à fait impossibles à obtenir avec des spectromètres par transformation de Fourier traditionnels. Elles nécessitent, en effet, pour une résolution de 420 kHz de pouvoir mesurer un interférogramme avec une différence de marche maximale de plus 1.4 km en 3.35 secondes soit une vitesse de miroir mobile supérieure à 200 m.s^{-1} et une différence de marche de plus 130 km en 6 secondes soit un miroir mobile se déplaçant à plus de 10000 m.s^{-1} pour un spectre à limite de résolution

instrumentale 2.3 kHz. La spectroscopie d'absorption par lasers accordables est la seule technique à même d'atteindre des performances de cet ordre en terme de limite de résolution. Néanmoins l'accordabilité limitée des sources utilisées restreint de façon drastique le domaine spectral qu'il est possible de sonder, le limitant à quelques transitions, la technique de spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences, n'étant quant à elle limitée que par la largeur spectrale de l'émission des oscillateurs employés.

L'un des intérêts majeurs de pouvoir observer avec précision la structure en peigne constitutive du peigne est qu'elle procure un moyen simple et rapide d'auto-étalonnage en fréquence du spectre. En spectroscopie de Fourier classique, l'exactitude de l'échelle des nombre d'ondes, c'est à dire des fréquences, peut atteindre près de 10^{-9} mais nécessite l'utilisation de raies étalons afin d'étalonner l'échelle a posteriori [194]. En spectroscopie de Fourier à deux peignes, la position des dents du peigne peut être connue avec une précision absolue dépendant de la stabilité des lasers utilisés et cela sur tout l'intervalle spectral étudié.

Le second intérêt de telles limites résolutions instrumentales est la réduction de l'effet de la fonction d'appareil sur les profils de raies étudiés. En effet, avec l'augmentation de la taille de l'interférogramme et donc la diminution de la limite de résolution, la fonction d'appareil est rendue plus étroite. Comme cette fonction convolue le spectre réel son effet diminue avec la limite de résolution, rendant ainsi possible l'observation de profils où les effets de nature instrumental sont extrêmement faibles.

7.4.1.1 Qualité de l'échelle de fréquence

Afin de pouvoir juger, de façon pratique, de la qualité de l'échelle de fréquence, la linéarité de l'écart entre dents du peigne a été mesurée (fig: 7.6). On constate tout d'abord l'absence d'évolution chromatique, l'écart en fréquence entre dents de peigne successive restant constant sur la totalité de l'étendue spectrale. La distribution de l'écart entre dents suit une loi normale autour de 100000000.0025 Hz avec un écart type σ de 1.5 Hz ce qui signifie en pratique une exactitude relative de l'échelle des fréquences de l'ordre de 8×10^{-15} .

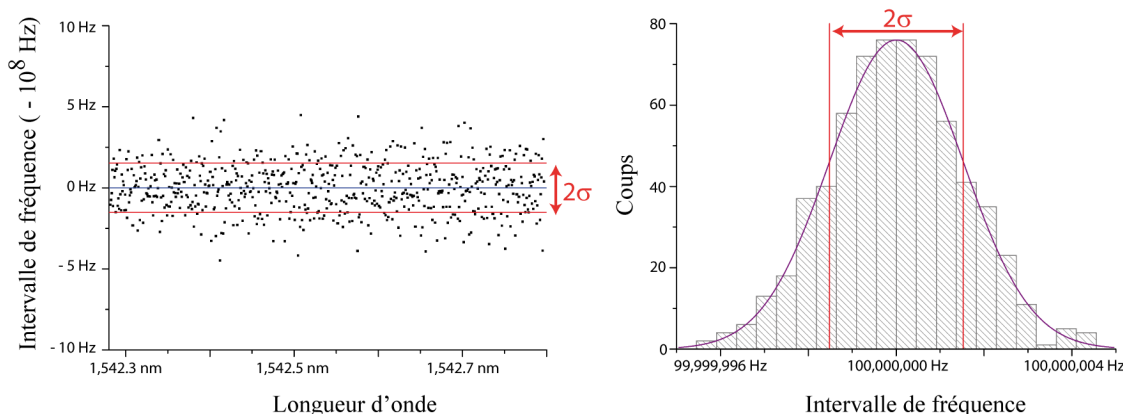


FIGURE 7.6 – À gauche: Mesure de l'écart en fréquence entre deux dents successives d'un spectre à limite de résolution instrumentale de 2.3 kHz en fonction de la position dans le spectre. À droite: distribution de l'écart en fréquence. La distribution suit une loi normale de moyenne 100000000.0025 Hz et d'écart type $\sigma = 1.5$ Hz.

7.4.1.2 Mesure de paramètres spectroscopiques sur deux transitions rotationnelles de l'acétylène

Nous avons désiré mettre à profit cette exactitude -près d'un million de fois meilleure que celle procurée par les spectromètres de Fourier basés sur l'interféromètre de Michelson-, ainsi que la qualité de la fonction d'appareil instrumentale, pour réaliser la mesure de paramètres spectroscopiques de raies de l'acétylène. Pour cela nous avons enregistré plusieurs spectres à très haute résolution (6 kHz) pour des pressions de gaz croissantes de 1570 à 19750 Pa, mesurée à l'aide d'une jauge capacitive Baratron, les autres conditions expérimentales étant conservées.

L'augmentation de la pression influe de deux manières sur les profils de raies, provoquant d'une part un élargissement due à la diminution de durée de vie des états radiatifs de la molécule par collision et d'autre part un déplacement dont l'importance est proportionnelle à la pression [195]. Un autre spectre est enregistré simultanément et dans les mêmes conditions sur une voie ne contenant pas d'absorbant. Pour les deux spectres seule l'information spectrale portée par les dents du peigne est conservée, cela permet de réduire significativement la quantité de données et facilite leur manipulation. Le rapport du spectre avec absorbant et du spectre sans absorbant est effectué afin d'accéder au profils de raies débarrassés des contributions de la ligne de base de l'instrument. Un profil de Voigt, résultat de la convolution d'un profil Doppler et d'un profil collisionnel, adapté à ces pression intermédiaires, est superposé au profils expérimentaux:

$$f(\nu - \nu_0) = SpL \frac{\Delta\nu_{Col}}{\Delta\nu_{Doppler}^2} \frac{\ln 2}{\pi\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{\frac{\Delta\nu_{Col}^2 \ln 2}{\Delta\nu_{Doppler}^2} + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{Doppler}} \sqrt{\ln 2} - y\right)^2} dy$$

S étant l'intensité de la transition, ν_0 sa fréquence, p la pression du gaz, L la longueur d'absorption, $\Delta\nu_{Col}$ et $\Delta\nu_{Doppler}$ respectivement les demi-largeurs à mi-hauteur pour un profil de raie collisionnel et Doppler. Un algorithme itératif modifie alors les paramètres de manière à réduire au maximum l'écart quadratique moyen (ajustement par la méthode des moindres carrés). Les paramètres non contraints du profil sont l'intensité, la fréquence, et la largeur due aux effets collisionnels. La largeur due à l'effet Doppler est contrainte dans l'expression du profil, sa valeur étant calculée suivant la formule:

$$\Delta\nu_{Doppler} = \nu_0 \sqrt{8 \log 2 \frac{kT}{Mc^2}}$$

où k la constante de Boltzmann, T la température, M la masse de la molécule et c, la célérité de la lumière. La figure 7.7 montre l'évolution du profil de la raie P(27) de la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ de C_2H_2 en fonction de la pression d'acétylène ainsi que le déplacement par rapport à la position de la raie à pression nulle en fonction de la pression.

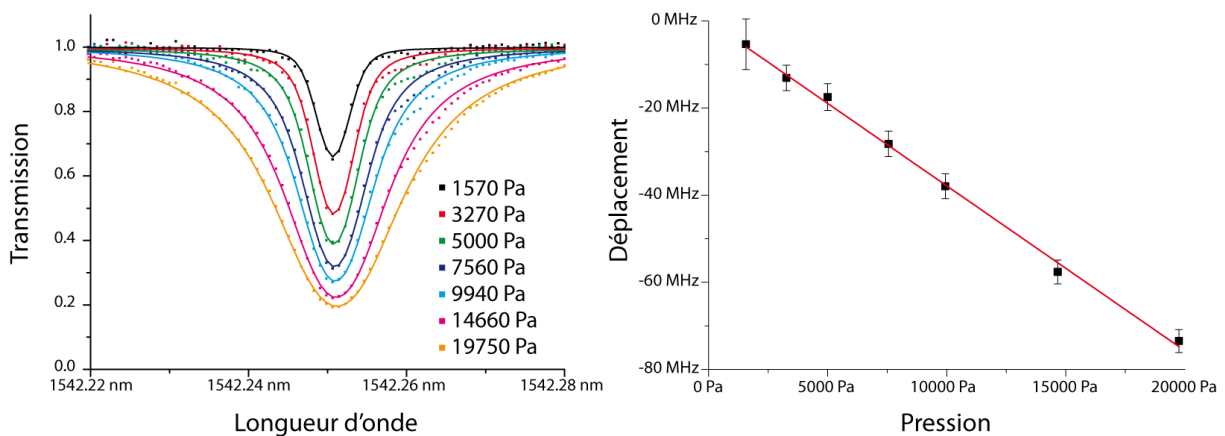


FIGURE 7.7 – À gauche: Profils expérimentaux (points) et profils de Voigt ajustés sur les points expérimentaux (traits pleins) pour différentes pressions de la raie P(27) de la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ de C_2H_2 . À droite: déplacement de la position de la raie en fonction de la pression de gaz, par rapport à la position extrapolée à pression nulle.

Les paramètres spectroscopiques extraits des profils ajustés sont résumés dans le tableau 7.1. On constate que les résultats concernant la position extrapolée à pression nulle sont en bon accord avec ceux obtenus d'une part par Madej et al [196] par une technique de spectroscopie en absorption saturée pour la $P_e(27)$ de la bande $\nu_1 + \nu_3$ et ceux obtenus par Kou et al. [197] par spectroscopie de Fourier traditionnelle pour la $P_f(18)$ de la bande $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4^1 - \nu_4^1$. Les incertitudes sur les positions des raies sont essentiellement due à la largeur importante des profils mesurés. Même dans ces conditions, l'exactitude relative égale les meilleurs résultats accessibles en spectroscopie de Fourier traditionnelle. L'intensité, résultant de la moyenne des intensités obtenues pour

chaque spectre ne diffère quant à elle que d'environ 1 % des mesures produites par El Hachtouki et al. [145] par spectroscopie de Fourier. Les coefficients d'auto-déplacement et d'auto-élargissement par pression n'ont quant à eux à notre connaissance jamais été mesurés sur ces raies. Étant donné la grande dépendance rotationnelle de ces paramètres il est malheureusement impossible de comparer nos résultats à ceux obtenus pour d'autres raies des mêmes bandes de l'acétylène [198].

Raie	$P_e(27)$	$P_f(18)$
Bande	$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4^1 - \nu_4^1$
Position (kHz)	194 386 331 596 (1200)	194 371 742 354 (2500)
Position (kHz) [Ref]	194 386 332 183.6 (2.0) [196]	194 371 743 042 (9000) [197]
Différence (kHz)	-688	-688
Intensité ($cm.molcule^{-1}$)	$8.183(88) \times 10^{-22}$	$2.630(67) \times 10^{-22}$
Intensité ($cm.molcule^{-1}$) [145]	$8.105 (162) \times 10^{-22}$	$2.665 (53) \times 10^{-22}$
Écart relatif (%)	0.96	1.2
Coefficient d'auto-déplacement par pression (kHz/Pa)	-3.2 (1)	-2.3 (3)
Coefficient d'auto-élargissement par pression(kHz/Pa)	71 (2)	96 (2)

TABLE 7.1 – Paramètres spectroscopiques déduits des profils ajustés sur les résultats expérimentaux et comparaison avec les données de la littérature (quand disponibles)

7.4.2 Intérêt du point de vue du rapport signal à bruit

En spectroscopie d'absorption par transformation de Fourier classique, l'amélioration de la largeur de raie instrumentale au delà de la largeur intrinsèque des raies d'absorption sondées, conduit à la diminution du rapport signal à bruit dans les même proportions [199; 189]. En effet, au delà de cette limite de résolution instrumentale, les contributions spectrales d'intérêt spectroscopiques, dont les amplitudes, sur l'interférogramme, décroissent presque exponentiellement avec la différence de marche, deviennent même plus faibles que les perturbations, et chaque point de l'interférogramme au delà de cette limite de résolution ne contribue plus au spectre que par une augmentation du bruit. Cela implique en pratique, une limite de résolution, correspondant à la largeur des transitions mesurées, au delà de laquelle la sensibilité de la mesure est dégradée. En spectroscopie de Fourier à deux peignes, la diminution de la limite de résolution instrumentale en dessous de la fréquence de répétition du peigne, transforme la nature du spectre enregistré. Le spectre devient alors un spectre d'émission composé de raies discrètes extrêmement fines (les dents du peigne de fréquences) ayant subit une atténuation à la traversée du milieu d'analyse. Ce changement amène aussi une propriété intéressante de la spectroscopie d'émission à savoir l'augmentation du rapport

signal à bruit avec l'amélioration de la résolution. L'interférogramme périodique peut, en effet, être vu comme une somme discrètes de contributions sinusoidales d'amplitudes déterminées, composantes de Fourier du spectre. L'augmentation du temps de mesure de l'interférogramme, fait croire l'amplitude de ces fréquences spécifiques dans le spectre.

7.4.2.1 Intérêt du point de vue des non-linéarités de détection

En spectroscopie par transformation de Fourier classique les effets non linéaires sont la principale cause d'erreur systématique sur la mesure d'intensité [159]. En effet, en fonction des paramètres de l'acquisition, ces nouvelles fréquences créées par les effets non-linéaires, peuvent se superposer au spectre "linéaire" entraînant une distorsion de la ligne de base de l'enveloppe spectrale. Ce qui provoque une erreur dans la mesure de l'intensité des raies d'absorption. En spectroscopie de Fourier à deux peignes les non-linéarités de détection/acquisition entraînent l'enregistrement d'un interférogramme perturbé. Cet interférogramme "non-linéaire" peut s'exprimer alors sous la forme d'un polynôme d'ordre n .

$$I_{nonlinéaire}(t) = I_{linéaire}(t) + \sum_{n=2}^{n=+\infty} C_n I_{linéaire}^n(t)$$

où les C_n sont les coefficients réels qui pondèrent l'importance des termes non-linéaires d'ordre $(n-1)$ de l'interférogramme. En pratique les termes d'indice les plus faibles prédominent la plupart du temps. Si on considère la seule non linéarité d'ordre 1, l'interférogramme en fonction du temps peut s'écrire:

$$I_{nonlinéaire}(t) = I_{linéaire}(t) + C_1 I_{linéaire}^2(t)$$

D'un point de vue spectrale la non linéarité provoque l'apparition d'un terme produit de convolution du spectre par lui même:

$$B_{nonlinéaire}(v) = B_{linéaire}(v) + C_1 B_{linéaire}(v) * B_{linéaire}(v)$$

où $B_{linéaire}(v)$ représente la densité spectrale de puissance de $I_{linéaire}(t)$ et $*$ représente le produit de convolution classique. L'interférogramme étant périodique, il peut se mettre sous la forme d'une somme de ses composantes de Fourier, on obtient ainsi une autre formulation de l'inter-

férogramme non linéaire:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{nonlinéaire}}(t) &\propto \sum_{n=1}^{n=+\infty} 2A_{1,n}A_{2,n}e^{-\delta(v_n)} \cos(2\pi(\Delta f_0 + n\Delta f_{\text{rep}}t) - \phi(n)) \\
 + 2C_1 \sum_{n=1}^{n=+\infty} \sum_{m=1}^{m=+\infty} A e^{-\delta(v_n)-\delta(v_m)} \cos(2\pi(n\Delta f_{\text{rep}}t) - (\phi(n) - \phi(m))) \\
 + 2C_1 \sum_{n=1}^{n=+\infty} \sum_{m=1}^{m=+\infty} A e^{-\delta(v_n)-\delta(v_m)} \cos(2\pi(2(\Delta f_0 + n\Delta f_{\text{rep}}) + m\Delta f_{\text{rep}})t - (\phi(n) + \phi(m))) \\
 + \text{termes modulés à la fréquence nulle}
 \end{aligned}$$

avec A le produit des amplitudes des composantes de Fourier de chaque peigne, correspondant à l'amplitude du champ électrique produit par une dent d'un peigne de fréquence $A_{1,n}$, $A_{2,n}$, $A_{1,m}$ et $A_{2,m}$. $\phi(n)$ et $\delta(v_m)$ respectivement le déphasage et l'atténuation rencontrées par le peigne lors de la traversée de l'échantillon. Le premier terme est l'expression de l'interférogramme classique sans non linéarités. Le deuxième se traduit dans le spectre par des dents de fréquences harmoniques distantes de Δf_{rep} autour de la fréquence nulle. Enfin le troisième terme constitue un ensemble de dents distantes les unes des autres de Δf_{rep} situé à des fréquences doubles de celles du spectre. L'effet d'une détection non linéaire d'ordre 1 est illustré par la figure 7.8. Ainsi en spectroscopie de

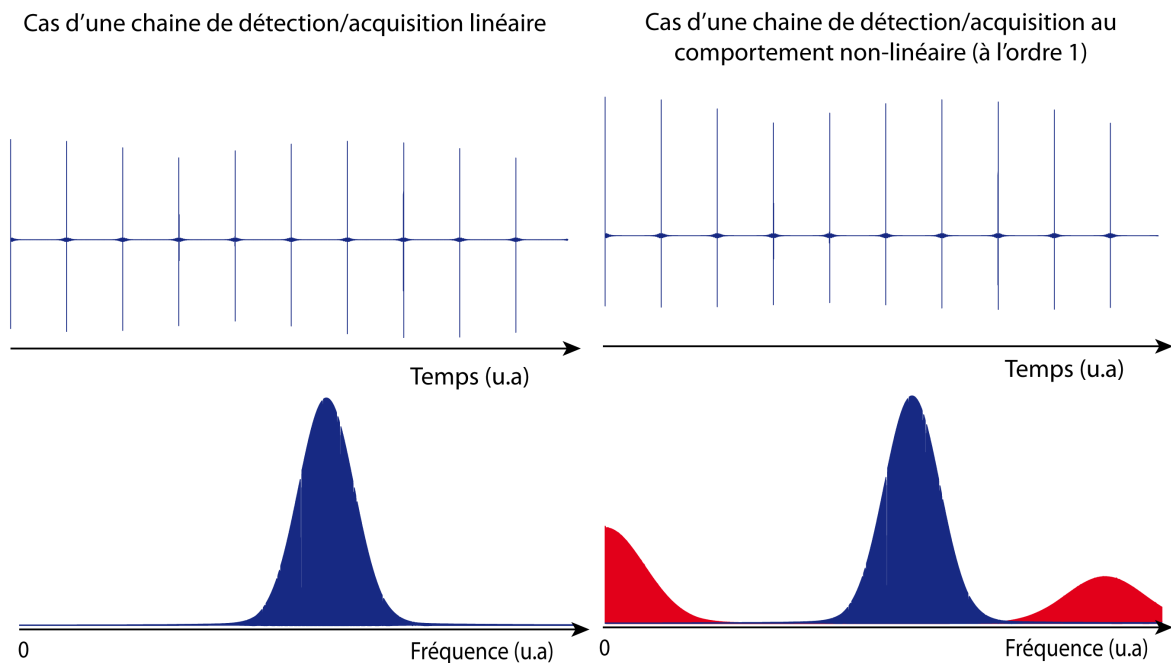


FIGURE 7.8 – Simulation illustrant de l'effet d'une détection non linéaire sur l'interférogramme et le spectre. On constate par rapport au cas linéaire: une dissymétrisation de l'interférogramme par rapport au niveau moyen et dans le spectre l'apparition de dents (en rouge) autour de la fréquence nulle et au double de la fréquence du spectre (ici ces fréquences sont repliées en raison de l'échantillonnage). En fonction des paramètres d'enregistrement, ces nouvelles fréquences peuvent se mêler à celles du spectre. Cet effet n'est la plupart du temps pas gênant en spectroscopie de Fourier à deux peignes, sauf si ces nouvelles dents se superposent exactement à celles du spectres.

Fourier à deux peignes, les nouvelles dents créées par les non-linéarités d'ordre 1 ne se superposent au spectre "linéaire" que dans le cas où $\Delta f_0 = 0$. Il suffit donc de choisir judicieusement les décalages fréquentiels porteuse-enveloppe des deux peignes pour éviter ce cas particulier. Toutefois, si la technique s'avère insensible aux effets non-linéaires d'ordre 1, les effets non-linéaires d'ordre 2 affectent toujours le spectre puisque les signaux créés se superposent aux fréquences originales du spectre linéaire. Néanmoins considérant que ces effets sont d'une importance bien inférieure aux effets d'ordre 1, la technique à deux peigne permet potentiellement une mesure absolue d'intensité meilleure que la spectroscopie de Fourier classique.

7.4.3 Intérêt du point de vue des contraintes liées à l'échantillonnage

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 3, le choix de paramètres expérimentaux inadéquat (fréquence d'échantillonnage ou différence de fréquence de répétition entre les deux peignes) peut entraîner un sous échantillonnage de certaines des fréquences du spectre au regard du critère de Nyquist-Shannon. Ce sous-échantillonnage conduit à l'apparition d'un phénomène de repliement spectral. Ce repliement est tout à fait problématique en spectroscopie de Fourier traditionnelle puisque la partie du spectre, située dans la zone du repliement est totalement brouillée par la superposition d'informations se situant à fréquences différentes dans le domaine optique.

La très haute résolution accessible en spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences, permettant d'observer la structure discrète de l'information spectroscopique permet de s'affranchir des contraintes liées à l'échantillonnage. Ainsi lorsqu'un repliement se produit sur un des bords de l'intervalle spectral, les informations spectrales sous échantillonnées se replient dans l'intervalle spectral libre. Toutefois, en raison de la structure discrète de l'information spectroscopique ces informations, se superposent rarement au reste du spectre mais s'entrelacent avec celles de la partie du spectre convenablement échantillonnée. En connaissant le taux de répétition qui sépare deux dents on peut ainsi facilement séparer les informations spectroscopiques et reconstituer l'échelle des fréquences pour la totalité du spectre, sans perdre d'information. Le principe est illustré par la figure 7.9.

Cette particularité a plusieurs avantages. Elle permet tout d'abord d'utiliser des peignes avec des différences de fréquences de répétition arbitraires. Elle permet également de ne pas avoir à se préoccuper des contraintes liées à l'échantillonnage et au respect du critère de Nyquist-Shannon. De plus, d'un point de vue pratique le sous échantillonnage va pouvoir permettre l'utilisation d'un dispositif de détection et d'acquisition plus lent, doté d'une meilleure dynamique de mesure amé-

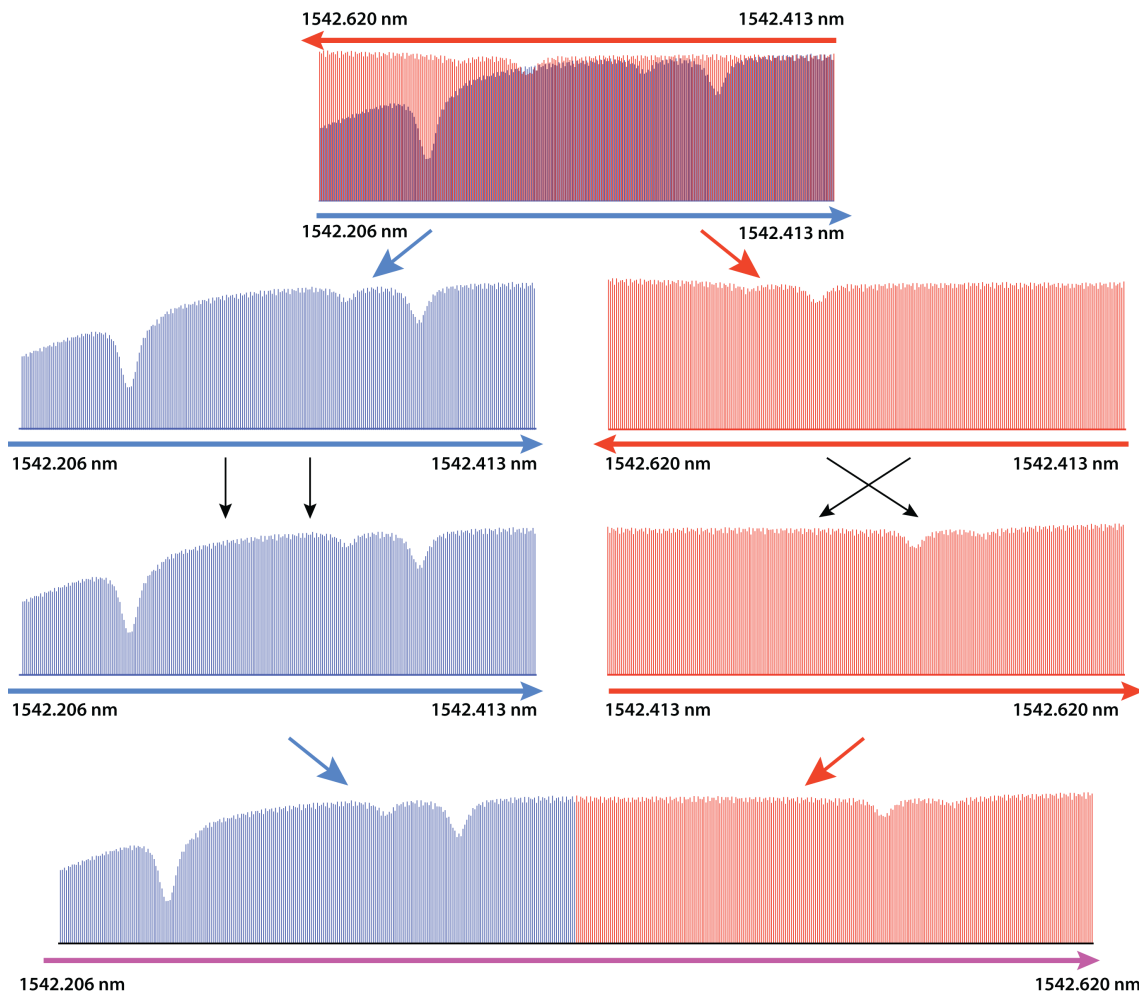


FIGURE 7.9 – En haut: spectre expérimental enregistré à très haute résolution dans des conditions d'échantillonnage introduisant un repliement. Le spectre contient entrelacées, des informations spectrales se rapportant à deux échelles de fréquences différentes (en rouge et en bleu). La structure discrète du spectre permet de démêler les informations liées à l'une et à l'autre des deux échelles pour reconstituer le spectre dans sa globalité (en bas).

liorant ainsi la sensibilité de la technique. Et cela tout en conservant une même différence de fréquence entre les deux peignes et donc un même temps total d'acquisition.

7.4.4 Augmentation de l'échantillonnage spectral par entrelacement

La très haute résolution atteinte sur un seul spectre ne s'applique véritablement qu'au dents du peigne de fréquences. Même si sa mise en oeuvre permet de réduire considérablement les effets de fonction d'appareil sur les transitions moléculaires observées, d'améliorer le rapport signal à bruit et de bénéficier d'une échelle de fréquence de qualité métrologique, le signal d'intérêt spectroscopique, c'est à dire les raies d'absorption, demeure à une résolution égale à l'échantillonnage procurée par les dents de peigne soit la fréquence de répétition. Si cela ne pose pas de problèmes dans le cas de raies dont la largeur est plusieurs fois supérieure à cette fréquence, cela est en re-

vanche un problème de taille dans le cas où les transitions observées sont plus étroites que l'écart entre deux dents du peigne, par exemple dans le cas de l'étude de molécules froides. Dans ce cas, le risque est qu'une transition qui se situe entre deux dents ne soit tout simplement pas détectée ou que l'échantillonnage des dents de peigne se révèle insuffisant pour la mesure des paramètres spectroscopique de la transition.

Cette limitation ne se révèle en aucun cas être une limitation de nature fondamentale, la méthode d'entrelacement permet d'augmenter la limite de résolution effective atteinte sur les raies d'absorption mesurée. Elle consiste à acquérir plusieurs spectres consécutivement pour lesquels les dents du peigne interrogeant l'échantillon ne se situent pas à la même fréquence de sorte à combler l'écart entre dents. En pratique cela est obtenu en modifiant l'un et/ou l'autre des degrés de liberté du peigne entre deux acquisitions successives. Pour des raisons de commodité à la fois au niveau pratique et de l'interprétation il est certainement plus simple de ne jouer que sur un seul des deux paramètres. La modification de la fréquence de répétition semble la moins judicieuse des solutions pour plusieurs raisons. Tout d'abord, un changement de la fréquence de répétition entraîne un changement de l'écart entre dents d'un spectre à l'autre, de sorte que l'échantillonnage spectral subit une évolution chromatique et n'est donc pas uniforme sur la totalité du spectre. La seconde raison tient à la méthode employée pour asservir le décalage fréquentiel porteuse enveloppe, en maintenant une dent du peigne à une fréquence optique fixe délivrée par un laser continu de référence. Cette méthode ne nous permet qu'une lecture indirecte du décalage fréquentiel à l'origine du peigne (le reste de la division euclidienne de la fréquence de la dent par la fréquence de répétition). Un changement dans la fréquence de répétition nécessite donc de modifier la fréquence de cette dent de peigne de manière à maintenir le décalage à l'origine constant ce qui ajoute une difficulté à l'expérience puisqu'elle nécessite de jouer simultanément sur les deux asservissements.

Une solution consiste à maintenir le taux de répétition fixe tandis que le décalage porteuse enveloppe est modifié. Cette solution présente l'avantage de permettre un échantillonnage régulier du spectre puisque toutes les dents sont décalées d'une même quantité, et de ne nécessiter de jouer que sur un seul asservissement. Compte tenu des schémas d'asservissement, ce décalage peut-être obtenu de deux façons: en modifiant la fréquence délivrée par le synthétiseur de fréquence ou en changeant la fréquence d'émission du laser de référence. La première solution s'avère plus compliquée en raison de la présence de filtres électroniques passe bande très sélectifs dans le circuit d'asservissement qui nécessiteraient alors d'être changés pour chaque acquisition. La seconde so-

lution est donc celle que nous avons mis en oeuvre.

Entre chaque acquisition la fréquence d'émission du laser continu est modifiée. Sa fréquence d'émission est contrôlée et mesurée de manière absolue par rapport à la référence de fréquence optique délivrée par le peigne de fréquences lui-même référencé sur un MASER à hydrogène. L'ajustement se fait en changeant la tension aux bornes de la céramique piézo-électrique présente dans la cavité. Cette modification se fait sans arrêter les asservissements, le changement de fréquence doit donc se faire lentement pour éviter tout décrochage. Comme les deux peignes sont asservis sur le laser continu, on provoque leur décalage simultané, l'écart entre fréquences de répétition et l'écart entre décalage fréquentiel porteuse enveloppe restent donc identiques pour chacun des spectres. Les battements se situent à des fréquences identiques, chacun des spectre est étalonné à posteriori de manière absolue en tenant compte du décalage du laser continue. Le résultat de ces mesures est représenté par la figure 7.10.

7.4.5 Limites pratiques portant sur notre système d'acquisition

La méthode de l'entrelacement peut potentiellement permettre d'atteindre un échantillonnage aussi serré que souhaité, la seule limite étant la résolution liée à la largeur des dents de peigne. Un autre aspect limitant, quoi que moins fondamental est la quantité de données que ce type d'expérience est susceptible de produire. Ainsi un spectre à limite de résolution 2 kHz sur environ 1 nm représente en l'état actuel de l'expérience plus d'un demi milliard d'éléments spectraux. Le passage d'un échantillonnage spectral de 100 MHz à la limite théorique imposée par la résolution de 2 kHz nécessite l'acquisition de plus de 50000 spectres. Sans évoquer le problème du temps d'acquisition et de traitement considérable que cela représente (avec un ordinateur de bureau standard une transformation de Fourier à plus de 500 millions de points représente plusieurs heures de calcul), la quantité de données à elle seule atteint un total de plus de 50 téra-octets.

Une solution pourrait consister à additionner les interférogramme (c'est à dire spectres, la transformation de Fourier étant une opération linéaire) au fur et à mesure de leurs acquisitions, cette solution présente néanmoins l'inconvénient notable de détériorer le rapport signal à bruit en racine carrée du nombre de spectres additionnés. De plus elle ne pourrait pas être mise en oeuvre avec la méthode choisie puisque les battements se situent à des fréquences identiques pour chaque spectre qui sont ensuite recalés a posteriori. Une autre solution consiste à ne conserver que l'information contenue par les dents du peigne réduisant ainsi de manière considérable la quantité de données après transformation de Fourier.

En utilisant un système de flux continu (streaming) vers un ensemble de disques durs agré-

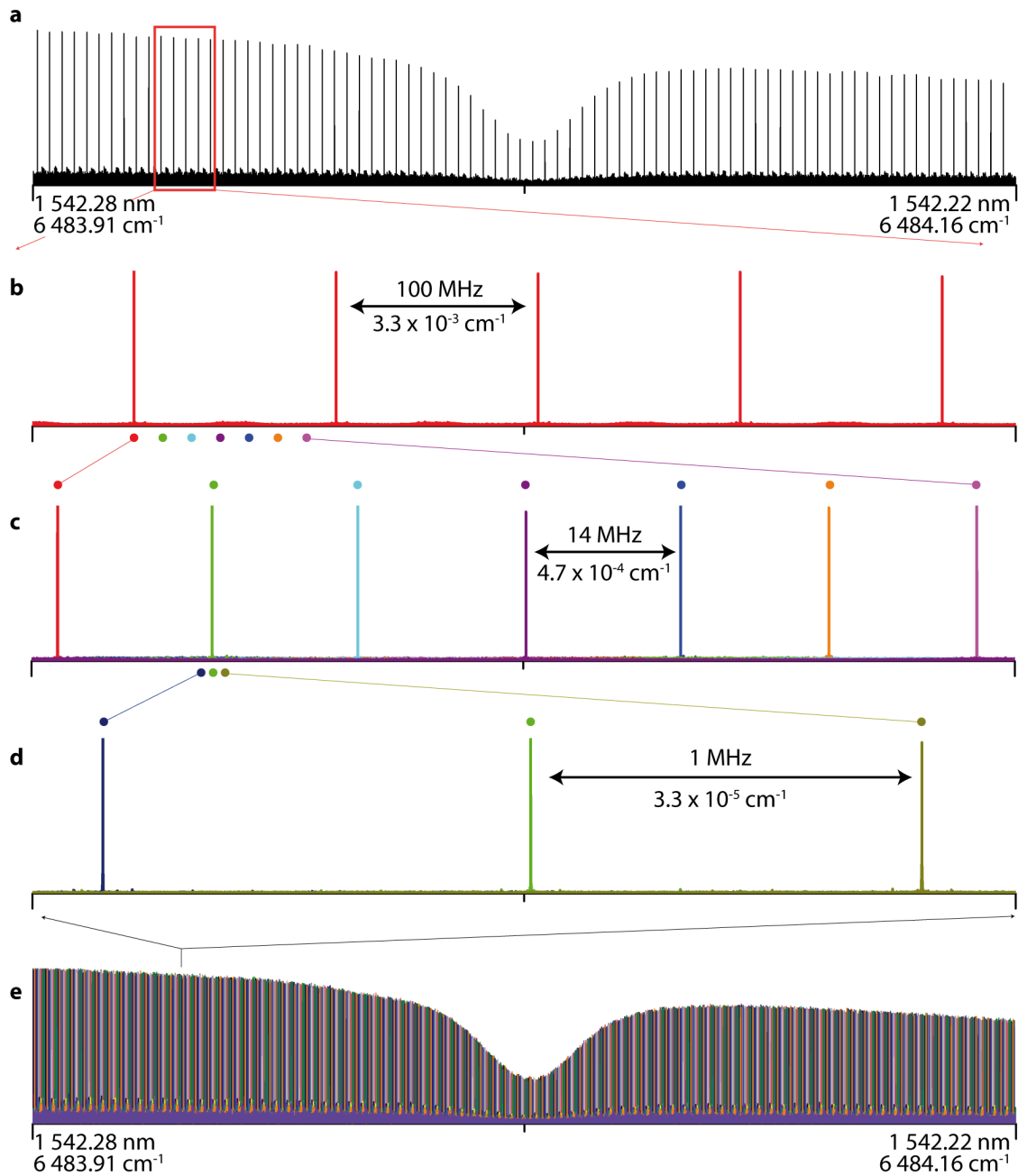


FIGURE 7.10 – Illustration de la méthode d'entrelacement. **a**: portion de 7 GHz d'un spectre autour de la raie $P_e(27)$ de C_2H_2 la résolution effective sur le profil de raie est de 100 MHz soit la fréquence de répétition du peigne qui interroge l'échantillon. **b**: Gros plan sur la zone entourée en rouge. **c**: Amélioration de la limite de résolution à 14 MHz par superposition de spectres possédant des dents aux endroits repérés par des points de couleur. **d**: La résolution est désormais de 1 MHz soit une augmentation d'un facteur 100 par rapport à la résolution d'origine. **e**: Spectre final résultant de l'entrelacement, on voit nettement que la limite de résolution sur le profil a été améliorée par rapport au spectre a.

gés, il serait théoriquement possible d'acquérir plusieurs téra-octets de données correspondant à des durées d'acquisition de quelques dizaines de minutes. Avec de tels temps d'acquisition il est théoriquement possible d'atteindre des largeurs de raies instrumentales de l'ordre du Hz pour un

domaine spectral d'analyse de 1 nm ou de quelques centaines de Hz si l'on désire conserver le domaine spectral d'analyse procuré par les lasers d'environ 100 nm.

7.5 Conclusion

7.5.1 Comparaison par rapport aux expériences de la littérature

La seule expérience de ce type a été rapportée en 2008 par Coddington et al. [11] avec des peignes à fibres dopées à l'erbium. Leur dispositif permet l'acquisition simultanée d'un domaine spectral de 3 nm en 3 à 5 secondes avec une largeur de raie instrumentale de 100 kHz. La largeur de raie instrumentale atteinte par notre dispositif, d'environ 2 kHz en 6 secondes, uniquement limitée par notre capacité d'enregistrement, est améliorée de presque deux ordre de grandeur par rapport aux performances rapportées par cette équipe. Le domaine spectral d'analyse d'environ 1 nm, pour cette résolution est de l'ordre de celui permis par le dispositif de Coddington et al. (environ 3 nm). Toutefois, l'utilisation de filtres de Bragg fibrés, au lieu de filtres à réseaux de diffraction ajustables, ne nous permet pas de faire varier le domaine d'analyse afin d'observer la totalité de l'émission de nos peignes de fréquences. La comparaison des dispositifs fait apparaître que la technique de stabilisation des degrés de libertés des peignes de fréquence mis en oeuvre dans [11] est bien plus complexe que celle rapportée ici. Elle emploie deux lasers continus dont l'un d'une largeur de raie de quelques Hz est asservi à une cavité de très haute finesse et dont l'autre est asservi à un peigne de fréquence autoréférencé, une telle complexité rend difficile l'emploi de tels dispositifs hors des laboratoires de métrologie.

7.5.2 Résumé des avantages

Ce chapitre décrit les résultats obtenus en spectroscopie de Fourier à deux peignes pour des limites de résolution extrêmes, bien au delà des meilleurs performances accessibles en spectroscopie de Fourier lorsqu'elle est pratiquée avec l'interféromètre de Michelson. Les avantages procurés par cette très grande résolution sur les dents de peignes constituant notre information spectroscopique sont nombreux:

- une limite de résolution instrumentale ultimement limitée par la stabilité des oscillateurs lasers utilisés, qui peut permettra d'atteindre des largeurs de raies instrumentales de l'ordre du mHz, rendant possible la mesure de transitions optiques extrêmement fines.
- une fonction d'appareil très étroite, permettant la description précise des profils de raie "naturels".

- un auto-étalonnage absolu en fréquences du spectre de qualité métrologique procuré par la structure discrète du peigne de fréquence sur tout le domaine d'acquisition. Cet auto-étalonnage pourrait potentiellement atteindre une inexactitude relative de 10^{-18} par l'utilisation de peignes référencés sur une horloge atomique optique.
- une insensibilité aux non-linéarités d'ordre 1 de la chaîne de détection/acquisition permettant potentiellement une amélioration des mesures d'intensité par rapport à la spectroscopie de Fourier traditionnelle.
- une suppression des contraintes liées à l'échantillonnage temporel du signal interférométrique.
- une amélioration du rapport signal à bruit avec la résolution, c'est à dire le temps de mesure.
- la possibilité d'améliorer l'échantillonnage spectral procuré par le peigne de fréquence par une technique d'entrelacement, jusqu'à atteindre la limite de résolution instrumentale.
- une largeur spectrale d'analyse simultanée de l'ordre de la centaine de nm, bien supérieure à celle atteignable avec les techniques à très haute résolution (de l'ordre du kHz ou en deçà) mettant en oeuvre des lasers accordables.

Toutes ces caractéristiques situent actuellement cette technique de spectroscopie de Fourier par peigne de fréquences à très haute résolution à la convergence de la spectroscopie par laser accordable de haute précision et de la spectroscopie de Fourier traditionnelle.

Chapitre 8

CONCLUSION

La spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences, est une technique de spectroscopie large bande. Son principe est basé sur l'utilisation de deux sources lasers peignes de fréquences possédant des fréquences de répétition légèrement différentes. L'interférence de ces deux peignes produit un signal radio-fréquence temporel dont l'analyse harmonique effectuée au moyen de la transformation de Fourier permet d'obtenir une représentation fréquentielle: le spectre. Contrairement à la spectroscopie de Fourier basée sur l'interféromètre de Michelson cette technique ne requiert l'usage d'aucune partie mobile.

Son développement répond à de nouveaux enjeux à la fois fondamentaux et appliqués auxquels les méthodes de spectroscopies traditionnelles c'est à dire principalement, la spectroscopie de Fourier réalisée avec l'interféromètre de Michelson éclairé en lumière blanche et les méthodes utilisant des lasers accordables, peinent à répondre de manière satisfaisante. La raison en est qu'aucune de ces méthodes ne permet d'analyser un vaste domaine spectral dans des temps très courts avec de très bonnes sensibilités, limites de résolutions et une grande exactitude.

Ce chapitre rappelle, dans une première partie, les résultats et performances atteints par les différents dispositifs de spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences employés au cours des trois dernières années. Puis dans une seconde partie sont exposées quelques perspectives de développement de la méthode à court et long termes.

8.1 Résumé des résultats obtenus

8.1.1 Spectroscopie de Fourier en temps réel

Durant les trois années de cette thèse, la spectroscopie de Fourier à deux peignes a pu être mise en oeuvre avec succès dans différents domaines de longueurs d'ondes de l'infrarouge proche et moyen grâce à l'utilisation de plusieurs sources lasers femtosecondes aux caractéristiques très différentes. Tous ces dispositifs présentent toutefois la caractéristique commune de produire des spectres à des résolutions de l'ordre de quelques GHz sur des domaines spectraux de plusieurs

dizaines de nm en quelques dizaines de microsecondes. Le tableau suivant (tab: 8.1) résume les performances atteintes avec chacun des dispositifs employés

8.1.2 Spectroscopie de Fourier à très haute résolution

La spectroscopie de Fourier par peigne de fréquences ne connaît pas les limitations mécaniques de la spectroscopie de Fourier réalisée avec l'interféromètre de Michelson. En particulier, la largeur de raie instrumentale n'est pas contrainte par la course maximale d'un miroir mobile mais dépend seulement de la durée consacrée à l'acquisition (et ultimement de la stabilité des peignes de fréquences employés).

Au cours d'expériences avec deux peignes de fréquences à fibres dopées à l'erbium dont les deux degrés de liberté sont stabilisés il a été possible d'atteindre, en seulement 6 secondes, une limite de résolution instrumentale sur les dents du peigne de l'ordre du kHz, uniquement limité par les capacités de notre système d'acquisition.

La largeur de raie instrumentale, extrêmement étroite, laisse ainsi apparaître la structure en dents de peigne de fréquences du spectre sur laquelle s'inscrivent les raies d'absorption moléculaires (larges de plusieurs centaines de MHz). Une telle limite de résolution instrumentale, presque un million de fois meilleure que celles atteintes par les spectromètres de Fourier commerciaux, procure des avantages importants: on peut en effet utiliser les dents du peigne comme référence pour auto-étalonner les spectres. L'exactitude de cette échelle est près de 1 million de fois meilleure qu'avec les spectromètres de Fourier classique et atteint une incertitude relative de 8×10^{-15} . Afin de démontrer la viabilité de la technique dans le cadre de mesure, nous avons effectué des mesures de paramètres spectroscopiques (intensité, déplacement et élargissement par pression) de deux raies de l'acétylène. Ces résultats se sont avérés tout à fait en accord avec ceux de la littérature obtenus par les méthodes les plus exactes. L'incertitude sur la position des raies de 1.2 et 2.5 MHz (limité par la largeur de raie observées) est de l'ordre des meilleures performances atteintes en spectroscopie de Fourier. Quant à l'intensité elle ne diffère que de 1 % des meilleures mesures accessibles dans la littérature.

La structure en peigne sur laquelle s'inscrivent les raies d'absorption limite la résolution avec laquelle il est possible d'observer les signatures moléculaires. Ce peigne échantillonne le spectre et l'écart entre deux dents du peigne est égale à sa fréquence de répétition. Pour notre dispositif cette fréquence est de 100 MHz. Nous avons toutefois développé une méthode permettant d'augmenter cet échantillonnage spectral. Cette méthode consiste à acquérir consécutivement des spectres

Type de Laser	Domaine d'émission	Longueur de parcours dans l'échantillon	Système de détection	Limite de résolution (GHz)	Temps d'acquisition (μs)	Sensibilité (cm^{-1})	Sensibilité par seconde et par élément spectral ($cm^{-1} \cdot Hz^{-1/2}$)
Erbium:Fibre	1490 nm - 1610 nm	70 cm (cuve simple passage)	monodétecteur	6	53	1×10^{-4}	2×10^{-8}
Erbium:Fibre	1490 nm - 1610 nm	70 cm (cuve simple passage)	détecteur différentiel	6	55	1.2×10^{-5}	1.8×10^{-9}
Erbium:Fibre & amplificateur	1490 nm - 1610 nm	96 m (cuve de White)	monodétecteur	3.6	63	2×10^{-7}	5×10^{-11}
Ytterbium:Fibre & amplificateur	1020 nm - 1080 nm	880 m (cavité de HF)	monodétecteur	4.5	~ 20	3×10^{-8}	3×10^{-12}
Céramique Cr^{2+} :ZnSe	2360 nm - 2520 nm	70 cm (cuve simple passage)	monodétecteur	12	10	3×10^{-4}	4×10^{-8}

TABLE 8.1 – Résumé des performances pour les différents spectromètres de Fourier à deux peignes mis en oeuvre dans ce travail

pour lesquels les degrés de liberté du peigne de fréquences sont différent. Cette méthode permet en théorie d'augmenter l'échantillonnage spectral jusqu'à une limite imposé par la largeur des dents de peigne nous a permis d'améliorer de 2 ordres de grandeur l'échantillonnage spectral jusqu'à 1 MHz.

8.2 Perspectives

Bien qu'elle puisse être réalisée à partir de diverses sources lasers femtosecondes comme l'attestent les résultats présentés dans ces pages, la plupart de ces sources émettent dans l'infrarouge proche. Or l'infrarouge moyen en raison des transitions moléculaires fondamentales intenses qu'il recèle est le domaine de fréquence de prédilection de la plupart des applications de détection de traces de gaz comme de la spectroscopie fondamentale. Les premières expériences dans l'infrarouge moyen réalisées avec des lasers femtosecondes $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ont permis l'acquisition de spectres dans la gamme spectrale comprise entre 2360 et 2520 nm, ces sources pourraient potentiellement permettre à l'avenir un domaine spectral d'analyse de plus de 1000 nm autour de 2.5 μm . Bien que large, ce domaine spectral est loin de couvrir l'ensemble de l'infrarouge moyen entre 2 et 20 μm , les développements actuels à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay concernent donc la mise au point de sources utilisant la conversion de fréquences non linéaires pour émettre plus loin dans l'infrarouge moyen afin d'étendre la couverture de la méthode.

Un autre problème rencontré actuellement par la technique concerne la stabilité des sources employées. En effet, si les degrés de liberté des deux peignes dérivent de façon notable au cours de l'enregistrement d'un interférogramme, à cause des conditions expérimentales fluctuantes ou d'un défaut de stabilité des sources elles-mêmes, on peut voir apparaître sur le spectre des erreurs de phase. Ces erreurs sont analogues à celles obtenues en spectroscopie de Fourier classique lorsque l'échantillonnage de l'interférogramme ne s'effectue pas régulièrement au cours de la variation de la différence de marche (par exemple, si la vitesse du miroir mobile change avec le temps alors que la fréquence d'échantillonnage reste fixe). Pour des spectres acquis en quelques microsecondes, il est difficile de mettre au point des techniques d'asservissement des degrés de libertés assez rapides pour être véritablement efficaces en raison de la bande passante limité des dispositifs de retro-action. De plus, ces dispositifs d'asservissements sont souvent lourds à mettre en oeuvre et compliquent considérablement le dispositif. En spectroscopie de Fourier classique pour obtenir un échantillonnage régulier lors de l'exploration de la différence de marche en dépit des variations de la vitesse du miroir mobile on utilise fréquemment un laser He-Ne qui, inclus dans un dispositif

spectroscopique secondaire permet de repérer avec précision la position du miroir mobile pour déclencher l'acquisition des points de façon appropriée. De façon analogue en spectroscopie à deux peignes, il est possible de créer un signal d'horloge à partir des deux peignes permettant de compenser simultanément les dérives des degrés de libertés survenus entre deux points successifs de l'interférogramme. Cette méthode outre sa relative simplicité de mise en oeuvre permet de compenser avec une extrême réactivité les dérives à court terme des peignes de fréquences. Cette technique est aussi l'objet des développements actuels en cours à l'institut des Sciences Moléculaires d'Orsay.

Un autre défi est l'application de cette méthode à l'analyse spectroscopiques de sources incohérentes. Cet aspect pour l'instant encore peu exploré [200] est pourtant essentiel pour les applications de mesures spectroscopiques à très longues distances en astrophysique et dans le domaine de la physique atmosphérique.

Les domaines d'application de la spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences concernent bien entendu tous ceux qui exploitent déjà le spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson, où elle permettra une amélioration conséquente des caractéristiques instrumentales, mais aussi la plupart des applications de la spectroscopie par laser accordable, où l'étendue spectral de son domaine d'analyse simultanée permettra une exploration bien plus vaste que ne le permettent les dispositifs actuels tout en permettant de bénéficier de l'exactitude procuré par l'auto-étalonnage sur les dents du peigne. La réduction du coût des peignes de fréquences optiques, conséquence logique du développement de nouvelles sources produites par les techniques de l'industrie des semi-conducteurs et des économies d'échelles que cela implique, devrait, à plus long terme, permettre la dissémination de la technique à grande échelle. La taille réduite de ces peignes, ainsi que la robustesse de la technique qui ne n'utilise aucune partie mobile devrait ainsi à l'avenir permettre de coupler cette dernières à des dispositifs de type Lab-on-chip ou des dispositif miniatures d'analyse embarqués dont elle devrait ainsi singulièrement augmenter les capacités opérationnelles pour des applications en médecine, défense, biologie, sécurité industrielle. Les caractéristiques instrumentales uniques et les performances sans précédents offertes par la spectroscopie de Fourier à deux peigne devraient aussi permettre le développement de nouvelles approches dans les domaines de l'imagerie hyperspectrale, de la micro-spectroscopie où les lasers devraient permettre l'obtention d'excellentes résolutions à la fois spatiale, temporelle et spectrale.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Th. UDEM, R. HOLZWARTH et T. W. HÄNSCH : Optical frequency metrology. *Nature*, 416:233–237, 2002.
- [2] P. DEL'HAYE, T. HERR, E. GAVARTIN, R. HOLZWARTH et T. J. KIPPENBERG : Octave Spanning Frequency Comb on a Chip. *arXiv:0912.4890*, 2009.
- [3] H. SCHNATZ, J. STENGER, B. LIPPHARDT, N. HAVERKAMP et C. O. WEISS : *Optical frequency measurement using frequency multiplication and frequency combs*. Femtosecond Optical Frequency Comb Technology: Principle, Operation, and Applications. Springer, New York, 2005.
- [4] E.R. CROSSON, P. HAAR, G.A. MARCUS, H.A. SCHWETTMAN, B.A. PALDUS, T.G. SPENCE et R.N. ZARE : Pulse-stacked cavity ring-down spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 70(1):4–10, 1999.
- [5] M.J. THORPE, K.D. MOLL, R.J. JONES, B. SAFDI et J. YE : Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection. *Science*, 311(5767):1595–1599, 2006.
- [6] S. A. DIDDAMS, L. HOLLBERG et V. MBELE : Molecular fingerprinting with the resolved modes of a femtosecond laser frequency comb. *Nature*, 445:627–630, 2007.
- [7] J. MANDON, G. GUELACHVILI et N. PICQUÉ : Fourier transform spectroscopy with a laser frequency comb. *Nature Photonics*, 3:99–102, 2009.
- [8] S. KASSI, K. DIDRICHE, C. LAUZIN, X DE GHELLINCK D'ELSEGHEM VAERNEWIJCKB, A. RIZOPOULOS et M. HERMAN : Demonstration of cavity enhanced FTIR spectroscopy using a femtosecond laser absorption source. *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(1):142–145, 2010.
- [9] F. KEILMANN, C. GOHLE et R. HOLZWARTH : Time-domain mid-infrared frequency-comb spectrometer. *Optics Letters*, 29(13):1542–1544, 2004.
- [10] A. SCHLIESSER, M. BREHM, F. KEILMANN et D. van der WEIDE : Frequency-comb infrared spectrometer for rapid, remote chemical sensing. *Optics Express*, 13(22):9029–9038, 2005.
- [11] I. CODDINGTON, W. C. SWANN et N. R. NEWBURY : Coherent Multiheterodyne Spectroscopy Using Stabilized Optical Frequency Combs. *Physical Review Letters*, 100(1):013902(1–4), 2008.
- [12] E. DESURVIRE : *Erbium-doped fiber amplifiers : principles and applications* . Wiley, New York, New York, 1994.
- [13] MenloSystems GmbH. *Rapport de test du 07/03/2008 sur les oscillateurs de type C-Fiber A, numéro de série SN060+LH106 et SN058+LH107, Martinsried (Allemagne)*, 2008.
- [14] R. D. HUDSON : *Infrared system engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1969.
- [15] E. SOROKIN, S. NAUMOV et I.T. SOROKINA : Ultrabroadband infrared solid-state lasers. *IEEE, Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 11(3):690–712, 2005.
- [16] A. SENNAROGLU : *Solide-State Lasers and Applications*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007.
- [17] M.J.F. DIGONNET : *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers - Second Edition, Revised and Expanded*. Marcel Dekker, Inc, New York, 2001.
- [18] P. CONNES : Of Fourier, Pasteur, and sundry others. *Applied Optics*, 17(9):1318–1321, 1978.

- [19] P. CONNES : Pierre Jacquinot and the Beginnings of Fourier-Transform Spectrometry. *Journal de Physique II*, 2(4):565–571, 1992.
- [20] P. FELLGETT : The nature and origin of multiplex Fourier spectrometry. *Notes & Records of the Royal Society*, 60:91–93, 2006.
- [21] P. PICQUÉ et G. GUELACHVILI : La spectroscopie par transformation de Fourier. *Photoniques*, (29):32–35, 2007.
- [22] P. COX, P. J. HUGGINS, J.-P. MAILLARD, E. HABART, C. MORISSET, R. BACHILLER et T. FORVEILLE : High resolution near-infrared spectro-imaging of NGC7027. *Astronomy & Astrophysics*, 384(2):603–619, 2002.
- [23] V. A. KRASHNOPOLSKY, J. P. MAILLARD et T. C. OWEN : Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *ICARUS*, 172(2):537–547, 2004.
- [24] S. L. HAAS, R. MÜLLER, A. FERNANDES, K. DZEYK-BOYCHEVA, S. WÜRL, J. HOHMANN, S. HEMBERGER, E. ELMAS, M. BRÜCKMANN, P. BUGERT et J. BACKHAUS : Spectroscopic Diagnosis of Myocardial Infarction and Heart Failure by Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Serum Samples. *Applied Spectroscopy*, 64(3):262–267, 2010.
- [25] L.P. CHOO, D. L. WETZEL, W. C. HALLIDAY, M. JACKSON, S. M. LEVINE et H. H. MANTSCH : In situ characterization of beta-amyloid in Alzheimer’s diseased tissue by synchrotron Fourier transform infrared Microspectroscopy. *Biophysical Journal*, 71(4):1672–1679, 1996.
- [26] J. KNEIPP, P. LASCH, E. BALDAUF, M. BEEKES et D. NAUMANN : Detection of pathological molecular alterations in scrapie-infected hamster brain by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. *Biochimica & Biophysica Acta - Molecular Basis of Disease*, 1501(2-3):189–199, 2000.
- [27] N. SINELLI, S. BARZAGHI, C. GIARDINA et T. M. P. CATTANEO : A preliminary study using Fourier transform near infrared spectroscopy to monitor the shelf-life of packed industrial ricotta cheese. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 13(5):293–300, 2005.
- [28] V. DIXIT, J. C. TEWARI, B. K. CHO et J. M. K. IRUDAYARAJ : Identification and quantification of industrial grade glycerol adulteration in red wine with Fourier transform infrared spectroscopy using chemometrics and artificial neural networks. *Applied Spectroscopy*, 59(12):1553–1561, 2005.
- [29] D. F. LECLERC : *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Pulp and Paper Industry*, pages 17–24.
- [30] R. HAUS, K. SCHAFFER, W. BAUTZER, J. HELAND, H. MOSEBACH, H. BITTNER et T. EISENMANN : Mobile Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy Monitoring of Air-Pollution. *Applied Optics*, 33(24):5682–5689, 1994.
- [31] ZH HUANG et JD WANG : Remote sensing detection of atmospheric pollutants by Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 22(2):235–238, 2002.
- [32] J. HELAND et K. SCHAFFER : Analysis of aircraft exhausts with Fourier-transform infrared emission spectroscopy. *Applied Optics*, 36(21):4922–4931, 1997.
- [33] A. A. MICHELSON : *Light waves and their uses*. The Decennial Publications, Second Series, Volume III. The University of Chicago Press, Chicago, 1903.
- [34] S. SCHILLER : Spectrometry with frequency combs. *Optics Letters*, 27(9):766–768, 2002.
- [35] J. MANDON : *Spectroscopie de Fourier par Peignes de Fréquences Femtosecondes*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud - Numéro d’ordre: 9669, 2009.
- [36] M. R. MOLDOVER, J. P. M. TRUSLER, T. J. EDWARDS, J. B. MEHL et R. S. DAVIS : Measurement of the Universal Gas Constant-R using a Spherical Acoustic Resonator. *Physical Review Letters*, 60(4):249–252, 1988.

- [37] M. GUINET : *Première détermination de la constante de Boltzmann par une méthode optique*. Thèse de doctorat, Université de Paris 13 - Numéro d'ordre: 2006PA132029, 2006.
- [38] C. DAUSSY, M. GUINET, A. AMY-KLEIN, K. DJERROUD, Y. HERMIER, S. BRIAUDEAU, Ch. J. BORDE et C. CHARDONNET : Direct determination of the Boltzmann constant by an optical method. *Physical Review Letters*, 98(25), 2007.
- [39] K. DJERROUD, C. DAUSSY, O. LOPEZ, A. AMY-KLEIN, S. BRIAUDEAU, Y. HERMIER et C. CHARDONNET : Towards an optical measurement of the Boltzmann constant at the 10^{-5} level. *Annales de Physique*, 32(2-3):175–178, 2007. 10th Colloquium on Lasers and Quantum Optics (COLOQ 10), Grenoble, FRANCE, JUL 02-05, 2007.
- [40] P. W. ANDERSON : Pressure Broadening in the Microwave and Infra-Red Regions. *Physical Review*, 76(5):647–661, 1949.
- [41] R. H. DICKE : The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines. *Physical Review*, 89(2):472–473, 1953.
- [42] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË : *Mécanique Quantique*. Hermann, Paris, 1973.
- [43] H. S. GREEN : A Generalized Method of Field Quantization. *Physical Review*, 90(2):270–273, 1953.
- [44] R. N. MOHAPATRA : Infinite Statistics and a Possible Small Violation of the Pauli Principle. *Physics Letters B*, 242(3-4):407–411, 1990.
- [45] O. W. GREENBERG : Particles with small violations of Fermi or Bose statistics. *Physical Review D*, 43(12): 4111–4120, 1991.
- [46] G. MODUGNO et M. MODUGNO : Testing the symmetrization postulate on molecules with three identical nuclei. *Physical Review A*, 62(2), 2000.
- [47] M. ZISKIND : *Spectroscopie infrarouge à ultra haute résolution appliquée à l'étude de symétries fondamentales dans les molécules polyatomiques : recherche d'un effet de violation de parité et test du postulat de symétrisation*. Thèse de doctorat, Université de Paris 13, 2001.
- [48] J. T. KIEHL et K. E. TRENBERTH : Earth's annual global mean energy budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(2):197–208, 1997.
- [49] J.-M. HARTMANN, C. BOULET et D. ROBERT : *Collisional Effects on Molecular Spectra : Laboratory experiments and models, consequences for applications*. The Decennial Publications, Second Series, Volume III. Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [50] W. M. ELSASSER : Mean Absorption and Equivalent Absorption Coefficient of a Band Spectrum. *Physical Review*, 54(2):126–129, 1938.
- [51] R. H. TIPPING et Q. MA : Theory of the water vapor continuum and validations. *Atmos. Res.*, 36(1-2):69–94, 1995.
- [52] Y. SCRIBANO et C. LEFORESTIER : Contribution of water dimer absorption to the millimeter and far infrared atmospheric water continuum. *Journal of Chemical Physics*, 126(23), 2007.
- [53] W.Y. ZHONG, J.D. HAIGH, D. BELMILOUD, R. SCHERMAUL et J. TENNYSON : The impact of new water vapour spectral line parameters on the calculation of atmospheric absorption. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127(575, Sp. Iss. A):1615–1626, 2001.
- [54] I. V. PTASHNIK : Evaluation of suitable spectral intervals for near-IR laboratory detection of water vapour continuum absorption. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 108(1):146–160, 2007.
- [55] I. V. PTASHNIK et K.P. SHINE : Calculation of solar radiative fluxes in the atmosphere: the effect of updates in spectroscopic data. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 16(3):251–255, 2003.

- [56] I. V. PTASHNIK : Evidence for the contribution of water dimers to the near-IR water vapour self-continuum. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109(5):831–852, 2008.
- [57] D. J. PAYNTER, I. V. PTASHNIK, K. P. SHINE, K. M. SMITH, R. MCPHEAT et R. G. WILLIAMS : Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200-8000 cm⁻¹ region between 293 K and 351 K. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114, 2009.
- [58] W. MIEKISCH, J. K. SCHUBERT et G. F. E. NOELDEGE-SCHOMBURG : Diagnostic potential of breath analysis - focus on volatile organic compounds. *Clinica Chimica Acta*, 347(1-2):25–39, 2004.
- [59] B. BUSZEWSKI, M. KESY, To. LIGOR et A. AMANN : Human exhaled air analytics: Biomarkers of diseases. *Biomedical Chromatography*, 21(6):553–566, 2007.
- [60] M. PHILLIPS, J. HERRERA, S. KRISHNAN, M. ZAIN, J. GREENBERG et R. N. CATANEO : Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *Journal of chromatography B*, 729(1-2):75–88, 1999.
- [61] J. CONNES : Recherches sur la spectroscopie par transformation de Fourier. *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 40:45–79, 116–140, 171–190, 231–265, 1961.
- [62] P. L. RICHARDS : High-Resolution Fourier Transform Spectroscopy in the Far-Infrared. *Journal of the Optical Society of America*, 54(12):1474–1484, 1964.
- [63] M.-Y. ALLOUT, J.-Y. MANDIN, V. DANA, N. PICQUÉ et G. GUELACHVILI : FTS generalized apparatus function. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60:979–987, 1998.
- [64] Ernest V. LOEWENSTEIN : The History and Current Status of Fourier Transform Spectroscopy. *Applied Optics*, 5(5):845–854, 1966.
- [65] H. A. GEBBIE : Fourier Transform versus Grating Spectroscopy. *Applied Optics*, 8(3):501–501, 1969.
- [66] P. FELLGETT : Les principes généraux des méthodes nouvelles en spectroscopie interférentielle - À propos de la théorie du spectromètre interférentiel multiplex. *Journal de Physique et le Radium*, 19(3): 187–191, 1958.
- [67] G. GUELACHVILI : Near infrared wide-band spectroscopy with 27 MHz resolution. *Applied Optics*, 16(8):2097–2101, 1977.
- [68] N. PICQUÉ et G. GUELACHVILI : High-Information Time-Resolved Fourier Transform Spectroscopy at Work. *Applied Optics*, 39(22):3984–3990, 2000.
- [69] A. KASTLER : Atomes à l'intérieur d'un Interféromètre Perot-Fabry. *Applied Optics*, 1(1):17–24, 1962.
- [70] A. O'KEEFE et D. A. G. DEACON : Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments*, 59(12):2544–2551, 1988.
- [71] K. K. LEHMANN : Ring-down cavity spectroscopy using continuous wave excitation for trace species detection, 1996.
- [72] D. ROMANINI, A. A. KACHANOV, N. SADEGHI et F. STOECKEL : CW cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 264(3-4):316 – 322, 1997.
- [73] B. A. PALDUS, J. S. HARRIS, J. MARTIN, J. XIE et R. N. ZARE : Laser diode cavity ring-down spectroscopy using acousto-optic modulator stabilization. *Journal of Applied Physics*, 82(7):3199–3204, 1997.
- [74] G. BERDEN, R. PEETERS et G. MEIJER : Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(4):565–607, 2000.
- [75] R. ENGELN, G. BERDEN, R. PEETERS et G. MEIJER : Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 69(11):3763–3769, 1998.

- [76] R. PEETERS, G. BERDEN, A. APITULEY et G. MEIJER : Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Applied Physics B - Lasers and Optics*, 71(2):231–236, 2000.
- [77] T. G. SPENCE, C. C. HARB, B. A. PALDUS, R. N. ZARE, B. WILLKE et R. L. BYER : A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme. *Review of Scientific Instruments*, 71(2):347–353, 2000.
- [78] D. S. BAER, J. B. PAUL, M. GUPTA et A. O’KEEFE : Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Applied Physics B*, 75:261–265, 2002.
- [79] J. YE, L.-S. MA et J. L. HALL : Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, 15(1):6–15, 1998.
- [80] C. RULLIÈRE : *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 2004.
- [81] J. REICHERT, R. HOLZWARTH, Th. UDEM et T. W. HÄNSCH : Measuring the frequency of light with mode-locked lasers. *Optics Communications*, 172(1-6):59 – 68, 1999.
- [82] R. HOLZWARTH, Th. UDEM, T. W. HÄNSCH, J. C. KNIGHT, W. J. WADSWORTH et P. St. J. RUSSELL : Optical Frequency Synthesizer for Precision Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 85(11):2264–2267, 2000.
- [83] M. KOUROGI, K. NAKAGAWA et M. OHTSU : Wide-span optical frequency comb generator for accurate optical frequency difference measurement. *IEEE, Journal of Quantum Electronics*, 29(10):2693–2701, 1993.
- [84] Th. UDEM, J. REICHERT, R. HOLZWARTH et T. W. HÄNSCH : Absolute Optical Frequency Measurement of the Cesium D₁ Line with a Mode-Locked Laser. *Physical Review Letters*, 82(18):3568–3571, 1999.
- [85] A. ONAE, T. IKEGAMI, K. SUGIYAMA, F.-L. HONG, K. MINOSHIMA, H. MATSUMOTO, K. NAKAGAWA, M. YOSHIDA et S. HARADA : Optical frequency link between an acetylene stabilized laser at 1542 nm and an Rb stabilized laser at 778 nm using a two-color mode-locked fiber laser. *Optics Communications*, 183(1-4):181 – 187, 2000.
- [86] C. GOHLE, Th. UDEM, M. HERRMANN, J. RAUSCHENBERGER, R. HOLZWARTH, H. A. SCHUESSLER, F. KRAUSZ et T. W. HÄNSCH : A frequency comb in the extreme ultraviolet. *Nature*, 436:234–237, 2005.
- [87] S. M. FOREMAN, D. J. JONES et J. YE : Flexible and rapidly configurable femtosecond pulse generation in the mid-IR. *Optics Letters*, 28(5):370–372, 2003.
- [88] P. DEL’HAYE, A. SCHLIESSER, O. ARCIZET, T. WILKEN, R. HOLZWARTH et T. J. KIPPENBERG : Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator. *Nature*, 450:1214–1217, 2007.
- [89] P. DEL’HAYE, O. ARCIZET, A. SCHLIESSER, T. WILKEN, R. HOLZWARTH et T. J. KIPPENBERG : Full stabilization of a frequency comb generated in a monolithic microcavity. In *2008 Conference on Lasers and Electro-Optics & Quantum Electronics and Laser Science Conference and Laser Science Conference, Vols 1-9*, pages 1564–1565, 2008.
- [90] J. C. KNIGHT, G. CHEUNG, F. JACQUES et T. A. BIRKS : Phase-matched excitation of whispering-gallery-mode resonances by a fiber taper. *Optics Letters*, 22(15):1129–1131, 1997.
- [91] B. MIN et K. YANG, L. and Vahala : Controlled transition between parametric and Raman oscillations in ultrahigh-Q silica toroidal microcavities. *Applied Physics Letters*, 87(18), 2005.
- [92] X. LIU, R. M. OSGOOD JR, Y. A. VLASOV et W. M. J. GREEN : Mid-infrared optical parametric amplifier using silicon nanophotonic waveguides. *arXiv:1001.1533*, 2010.
- [93] J. N. ECKSTEIN, A. I. FERGUSON et T. W. HÄNSCH : High-Resolution Two-Photon Spectroscopy with Picosecond Light Pulses. *Physical Review Letters*, 40(13):847–850, 1978.

- [94] DE SPENCE, PN KEAN et W SIBBETT : 60-Fsec Pulse Generation from a Self-Mode-Locked Ti-Sapphire Laser. *Optics Letters*, 16(1):42–44, 1991.
- [95] P. St. J. RUSSELL : Photonic Crystal Fibers. *Science*, 299:358–362, 2003.
- [96] R. ELL, U. MORGNER, F. X. KÄRTNER, J. G. FUJIMOTO, E. P. IPPEN, V. SCHEUER, G. ANGELOW, T. TSCHUDI, M. J. LEDERER, A. BOIKO et B. LUTHER-DAVIES : Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 26(6):373–375, 2001.
- [97] T. M. FORTIER, David J. JONES et S. T. CUNDIFF : Phase stabilization of an octave-spanning Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 28(22):2198–2200, 2003.
- [98] L. MATOS, D. KLEPPNER, O. KUZUCU, T. R. SCHIBLI, J. KIM, E. P. IPPEN et F. X. KAERTNER : Direct frequency comb generation from an octave-spanning, prismless Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 29(14):1683–1685, 2004.
- [99] T. M. FORTIER, A. BARTELS et S. A. DIDDAMS : Octave-spanning Ti:sapphire laser with a repetition rate >1 GHz for optical frequency measurements and comparisons. *Optics Letters*, 31(7):1011–1013, 2006.
- [100] DJ JONES, SA DIDDAMS, JK RANKA, A STENTZ, RS WINDELER, JL HALL et ST CUNDIFF : Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis. *Science*, 288(5466):635–639, 2000.
- [101] S. A. DIDDAMS, D. J. JONES, J. YE, S. T. CUNDIFF, J. L. HALL, J. K. RANKA, R. S. WINDELER, R. HOLZWARATH, Th. UDEM et T. W. HÄNSCH : Direct Link between Microwave and Optical Frequencies with a 300 THz Femtosecond Laser Comb. *Physical Review Letters*, 84(22):5102–5105, 2000.
- [102] S. WEYERS, B. LIPPHARDT et H. SCHNATZ : Reaching the quantum limit in a fountain clock using a microwave oscillator phase locked to an ultrastable laser. *Physical Review A*, 79(3):031803, 2009.
- [103] C. W. CHOU, D. B. HUME, J. C. J. KOELEMEN, D. J. WINELAND et T. ROSEN BAND : Frequency Comparison of Two High-Accuracy Al⁺ Optical Clocks. *Physical Review Letters*, 104(7), 2010.
- [104] T. ROSEN BAND, D. B. HUME, P. O. SCHMIDT, C. W. CHOU, A. BRUSCH, L. LORINI, W. H. OSKAY, R. E. DRULLINGER, T. M. FORTIER, J. E. STALNAKER, S. A. DIDDAMS, W. C. SWANN, N. R. NEWBURY, W. M. ITANO, D. J. WINELAND et J. C. BERGQUIST : Frequency ratio of Al⁺ and Hg⁺ single-ion optical clocks; Metrology at the 17th decimal place. *Science*, 319(5871):1808–1812, 2008.
- [105] T. STEINMETZ, T. WILKEN, C. ARAUJO-HAUCK, R. HOLZWARATH, T. W. HAENSCH, L. PASQUINI, A. MANESCAU, S. D’ODORICO, M. T. MURPHY, T. KENTISCHER, W. SCHMIDT et T. UDEM : Laser frequency combs for astronomical observations. *Science*, 321(5894):1335–1337, 2008.
- [106] C. H. LI, A. J. BENEDICK, P. FENDEL, A. G. GLENDAY, F. X. KARTNER, D. F. PHILLIPS, D. SASSELOV, A. SZENTGYORGYI et R. L. WALSWORTH : A laser frequency comb that enables radial velocity measurements with a precision of 1 *cm.s*⁻¹. *Nature*, 452(7187):610–612, 2008.
- [107] S. HYUN, Y.-J. KIM, Y. KIM, J. JIN et S.-W. KIM : Absolute length measurement with the frequency comb of a femtosecond laser. *Measurement Science & Technology*, 20(9), 2009.
- [108] V. R. SUPRADEEPA, Daniel E. LEAIRD et Andrew M. WEINER : Single shot amplitude and phase characterization of optical arbitrary waveforms. *Optics Express*, 17(16):14434–14443, 2009.
- [109] A. BALTUSKA, T. UDEM, M. UIBERACKER, M. HENTSCHEL, E. GOULIELMAKIS, C. GOHLE, R. HOLZWARATH, V. S. YAKOVIEV, A. SCRINZI, T. W. HANSCH et F. KRAUSZ : Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature*, 421(6923):611–615, 2003.
- [110] P. B. CORKUM et F. KRAUSZ : Attosecond science. *Nature Physics*, 3(6):381–387, 2007.
- [111] P AGOSTINI et LF DIMAURO : The physics of attosecond light pulses. *Reports on Progress in Physics*, 67(6):813–855, 2004.

- [112] P. TZALLAS, D. CHARALAMBIDIS, N. A. PAPADOGIANNIS, K. WITTE et G. D. TSAKIRIS : Direct observation of attosecond light bunching. *Nature*, 426(6964):267–271, 2003.
- [113] T. GHERMAN et D. ROMANINI : Mode-locked Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy. *Optics Express*, 10(19):1033–1042, 2002.
- [114] M. J. THORPE, D. D. HUDSON, K. D. MOLL, J. LASRI et J. YE : Cavity-ringdown molecular spectroscopy based on an optical frequency comb at 1.45–1.65 μm . *Optics Letters*, 32(3):307–309, 2007.
- [115] M. SHIRASAKI : Large angular dispersion by a virtually imaged phased array and its application to a wavelength demultiplexer. *Optics Letters*, 21(5):366–368, 1996.
- [116] M. SHIRASAKI : Virtually imaged phased array. *Fujitsu Scientific & Technical Journal*, 35(1):113–125, 1999.
- [117] M. J. THORPE et J. YE : Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy. *Applied Physics B*, 91(3):397–414, 2008.
- [118] M. J. THORPE, D. BALSLEV-CLAUSEN, M. S. KIRCHNER et J. YE : Cavity-enhanced optical frequency combspectroscopy: application to human breath analysis. *Optics Express*, 16(4):2387–2397, 2008.
- [119] J. MANDON, G. GUELACHVILI, N. PICQUÉ, F. DRUON et P. GEORGES : Femtosecond laser Fourier transform absorption spectroscopy. *Optics Letters*, 32(12):1677–1679, 2007.
- [120] J. MANDON, E. SOROKIN, I. T. SOROKINA, G. GUELACHVILI et N. PICQUÉ : Supercontinua for high-resolution absorption multiplex infrared spectroscopy. *Optics Letters*, 33(3):285–287, 2008.
- [121] G. C. BJORKLUND, M. D. LEVENSON, W. LENTH et C. ORTIZ : Frequency modulation (FM) spectroscopy. *Applied Physics B*, 32(3):145–152, 1983.
- [122] J. R. BIRCH : Dispersive Fourier transform spectroscopy. *Microchimica Acta*, 93:105–122, 1987.
- [123] Richard G. BREWER et R. L. SHOEMAKER : Photo Echo and Optical Nutation in Molecules. *Physical Review Letters*, 27(10):631–634, 1971.
- [124] R. G. BREWER et R. L. SHOEMAKER : Optical Free Induction Decay. *Physical Review A*, 6(6):2001–2007, 1972.
- [125] T. YASUI, E. SANEYOSHI et T. ARAKI : Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition. *Applied Physics Letters*, 87(6):061101(1–3), 2005.
- [126] T. YASUI, Y. KABETANI, E. SANEYOSHI, S. YOKOYAMA et T. ARAKI : Terahertz frequency comb by multifrequency-heterodyning photoconductive detection for high-accuracy, high-resolution terahertz spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 88(24):241104(1–3), 2006.
- [127] I. CODDINGTON, W. C. SWANN et N. R. NEWBURY : Coherent Dual Comb Spectroscopy at High Signal to Noise. *arXiv:1001.3865*, 2010.
- [128] P. GIACCARI, J.-D. DESCHÊNES, P. SAUCIER, J. GENEST et P. TREMBLAY : Active Fourier-transform spectroscopy combining the direct RF beating of two fiber-based mode-locked lasers with a novel referencing method. *Optics Express*, 16(6):4347–4365, 2008.
- [129] J. STONE et C. A. BURRUS : Neodymium-Doped Fiber Lasers: Room Temperature cw Operation with an Injection Laser Pump. *Applied Optics*, 13(6):1256–1258, 1974.
- [130] G. R. SIMPSON : Continuous Sun-Pumped Room Temperature Glass Laser Operation. *Applied Optics*, 3(6):783–784, 1964.
- [131] R.J. MEARS, L. REEKIE, S.B. POOLE et D.N. PAYNE : Low-threshold tunable CW and Q-switched fibre laser operating at 1.55 μm . *Electronics Letters*, 22(3):159–160, 1986.

- [132] J. RAUSCHENBERGER, T. FORTIER, Da. JONES, J. YE et S. CUNDIFF : Control of the frequency comb from a modelocked Erbium-doped fiber laser. *Optics Express*, 10(24):1404–1410, 2002.
- [133] E. BENKLER, H. TELLE, A. ZACH et F. TAUSER : Circumvention of noise contributions in fiber laser based frequency combs. *Optics Express*, 13(15):5662–5668, 2005.
- [134] J. J. MCFERRAN, W. C. SWANN, B. R. WASHBURN et N. R. NEWBURY : Elimination of pump-induced frequency jitter on fiber-laser frequency combs. *Optics Letters*, 31(13):1997–1999, 2006.
- [135] T. R. SCHIBLI, K. MINOSHIMA, F.-L. HONG, H. INABA, A. ONAE, H. MATSUMOTO, I. HARTL et M. E. FERMAN : Frequency metrology with a turnkey all-fiber system. *Optics Letters*, 29(21):2467–2469, 2004.
- [136] N. R. NEWBURY et W. C. SWANN : Low-noise fiber-laser frequency combs. *Journal of the Optical Society of America B*, 24(8):1756–1770, 2007.
- [137] M. HOFER, M. E. FERMAN, F. HABERL, M. H. OBER et A. J. SCHMIDT : Mode locking with cross-phase and self-phase modulation. *Optics Letters*, 16(7):502–504, 1991.
- [138] V.J. MATSAS, T.P. NEWSON et M.N. ZERVAS : Self-starting passively mode-locked fibre ring laser exploiting nonlinear polarisation switching. *Optics Communications*, 92(1-3):61 – 66, 1992.
- [139] K. TAMURA, H. A. HAUS et E. P. IPPEN : Self-Starting Additive Pulse Mode-Locked Erbium Fiber Ring Laser. *Electronics Letters*, 28(24):2226–2228, 1992.
- [140] N. HAVERKAMP, H. HUNDERTMARK, C. FALLNICH et H.R. TELLE : Frequency stabilization of mode-locked Erbium fiber lasers using pump power control. *Applied Physics B - Lasers and optics*, 78(3-4):321–324, 2004.
- [141] H. HUNDERTMARK, D. WANDT, C. FALLNICH, N. HAVERKAMP et H. TELLE : Phase-locked carrier-envelope-offset frequency at 1560 nm. *Optics Express*, 12(5):770–775, 2004.
- [142] N. R. NEWBURY et B. R. WASHBURN : Theory of the Frequency Comb Output From a Femtosecond Fiber Laser. *IEEE, Journal of Quantum Electronics*, 41(11):1388–1402, 2005.
- [143] Rudolf Rost Sperrholz GMBH : Baryvam: caractéristiques techniques. http://www.rudolf-rost.de/en/w_baryvam.htm.
- [144] C.S. EDWARDS, G.P. BARWOOD, H.S. MARGOLIS, P. GILL et W.R.C. ROWLEY : High-precision frequency measurements of the $\nu_1 + \nu_3$ combination band of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ in the 1.5 μm region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 234(1):143 – 148, 2005.
- [145] R. EL HACHTOUKI et J. VANDER AUWERA : Absolute Line Intensities in Acetylene: The 1.5- μm Region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 216(2):355–362, 2002.
- [146] K. NAKAGAWA, M. de LABACHELERIE, Y. AWAJI et M. KOUROGI : Accurate optical frequency atlas of the 1.5- μm bands of acetylene. *Journal of the Optical Society of America B*, 13(12):2708–2714, 1996.
- [147] W. C. SWANN et S. L. GILBERT : Pressure-induced shift and broadening of 1510–1540-nm acetylene wavelength calibration lines. *Journal of the Optical Society of America B*, 17(7):1263–1270, 2000.
- [148] T. J. QUINN : Practical realization of the definition of the metre, including recommended radiations of other optical frequency standards (2001). *Metrologia*, 40(2):103, 2003.
- [149] C. ALAMICHEL, R. ASSOUS et F. LEGAY : Mesure de la Dispersion dans les Raies d’Absorption Infrarouge des Gaz. Appareillage et Corrections Instrumentales. *Applied Optics*, 2(5):495–501, 1963.
- [150] J. E. CHAMBERLAIN, J. E. GIBBS et H.A.GEBBIE : Refractometry in the far infrared using a two-beam interferometer. *Nature*, 198:874–875, 1963.
- [151] U HOHM et K KERL : A Michelson twin interferometer for precise measurements of the refractive-index of gases between 100K and 1300K. *Measurement Science & Technology*, 1(4):329–336, 1990.

- [152] P. W. ROSENKRANZ : Interference coefficients for overlapping oxygen lines in air. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 39(4):287 – 297, 1988.
- [153] J.U. WHITE : Long Optical Paths of Large Aperture. *Journal of the Optical Society of America*, 32(5):285–285, 1942.
- [154] J. U. WHITE : Very long optical paths in air. *Journal of the Optical Society of America*, 66(5):411–416, 1976.
- [155] D. HERRIOTT, H. KOGELNIK et R. KOMPFFNER : Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers. *Applied Optics*, 3(4):523–526, 1964.
- [156] D. R. HERRIOTT et H. J. SCHULTE : Folded Optical Delay Lines. *Applied Optics*, 4(8):883–889, 1965.
- [157] I. COLEMAN : Reduction of interferogram dynamic range by analog multiplication. *Journal of the Optical Society of America*, 56(7):AD7₂ – – AD7₂, 1966.
- [158] F. PETER : Spectromètre interférentiel multiplex pour mesures infra-rouges sur les étoiles. *Journal de Physique et le Radium*, 19(3):237–240, 1958.
- [159] G. GUELACHVILI : Distortion free interferograms in Fourier transform spectroscopy with nonlinear detectors. *Applied Optics*, 25(24):4644–4648, 1986.
- [160] I. COLEMAN : Complementary inputs in Fourier spectrometry for trace analysis. *Journal of the Optical Society of America*, 56(2):AD24–AD24, 1966.
- [161] Pacific Northwest National LABORATORY : Vapor phase infrared spectral library. nwir.pnl.gov/,.
- [162] P. MADDALONI, P. MALARA, G. GAGLIARDI et P. De NATALE : Mid-infrared fibre-based optical comb. *New Journal of Physics*, 8(11):262, 2006.
- [163] FL. ADLER, K. C. COSSEL, M. J. THORPE, I. HARTL, M. E. FERMANN et J. YE : Phase-stabilized, 1.5 W frequency comb at 2.8–4.8 μm . *Optics Letters*, 34(9):1330–1332, 2009.
- [164] R. C. SHARP, D. E. SPOCK, N. PAN et J. ELLIOT : 190-fs passively mode-locked thulium fiber laser with a low threshold. *Optics Letters*, 21(12):881–883, 1996.
- [165] M. A. SOLODYANKIN, E. D. OBRAZTSOVA, A. S. LOBACH, A. I. CHERNOV, A. V. TAUSENEV, V. I. KONOV et E. M. DIANOV : Mode-locked 1.93 μm thulium fiber laser with a carbon nanotube absorber. *Optics Letters*, 33(12):1336–1338, 2008.
- [166] I. THOMANN, A. BARTELS, K. L. CORWIN, N. R. NEWBURY, L. HOLLBERG, Scott A. DIDDAMS, J. W. NICHOLSON et M. F. YAN : 420-MHz Cr:forsterite femtosecond ring laser and continuum generation in the 1-2- μm range. *Optics Letters*, 28(15):1368–1370, 2003.
- [167] E. SOROKIN, I. T. SOROKINA, J. MANDON, G. GUELACHVILI et N. PICQUE : Sensitive multiplex spectroscopy in the molecular fingerprint 2.4 μm region with a $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ femtosecond laser. *Optics Express*, 15:16540–16545, 2007.
- [168] L.D. DELOACH, R.H. PAGE, G.D. WILKE, S.A. PAYNE et W.F. KRUPKE : Transition metal-doped zinc chalcogenides: Spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media. *IEEE, Journal of Quantum Electronics*, 32(6):885–895, 1996.
- [169] R.H. PAGE, K.I. SCHAFFERS, L.D. DELOACH, G.D. WILKE, F.D. PATEL, J.B. TASSANO, S.A. PAYNE, W.F. KRUPKE, K.T. CHEN et A. BURGER : Cr^{2+} -doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers. *IEEE, Journal of Quantum Electronics*, 33(4):609–619, 1997.
- [170] E. SOROKIN : Solid-state materials for few-cycle pulse generation and amplification. In *Few-cycle laser pulse generation and its applications*, volume 95 de *Topics in Applied Physics*, pages 3–71. Springer-Verlag, Berlin,, 2004.

- [171] I. S. MOSKALEV, V. V. FEDOROV et S. B. MIROV : Tunable, single-frequency, and multi-watt continuous-wave Cr^{2+} : ZnSe lasers. *Optics Express*, 16(6):4145–4153, 2008.
- [172] I. T. SOROKINA, E. SOROKIN, A. Di LIETO, M. TONELLI, R. H. PAGE et K. I. SCHAFFERS : Efficient broadly tunable continuous-wave Cr^{2+} : ZnSe laser. *Journal of the Optical Society of America B*, 18(7):926–930, 2001.
- [173] I. T. SOROKINA, E. SOROKIN et T. CARRIG : Femtosecond Pulse Generation from a SESAM Mode-Locked Cr:ZnSe Laser. In *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies*, numéro CMQ2. Optical Society of America, 2006.
- [174] M. Natali CIZMECIYAN, Huseyin CANKAYA, Adnan KURT et Alphan SENNAROGLU : Kerr-lens mode-locked femtosecond Cr^{2+} : ZnSe laser at 2420 nm. *Optics Letters*, 34(20):3056–3058, 2009.
- [175] E. SOROKIN et I.T. SOROKINA : Ultrashort-pulsed Kerr-lens modelocked Cr:ZnSe laser. In *CLEO/Europe and EQEC 2009 Conference Digest*, pages CF1–3. Optical Society of America, 2009.
- [176] D.M. KANE : Astigmatism compensation in off-axis laser resonators with two or more coupled foci. *Optics Communications*, 71(3-4):113–118, 1989.
- [177] R. MELLISH, P. M. W. FRENCH, J. R. TAYLOR, P. J. DELFYETT et LT FLOREZ : Self-Starting Ti:Sapphire Laser with Intracavity Multiquantum-Well Absorber. *Electronics Letters*, 29(10):894–896, 1993.
- [178] U. KELLER, K. J. WEINGARTEN, F. X. KARTNER, D. KOPF, B. BRAUN, I. D. JUNG, R. FLUCK, C. HONNINGER, N. MATUSCHEK et J. A. DERAU : Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAM's) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2(3):435–453, 1996.
- [179] E. SOROKIN et I. T. SOROKINA : Femtosecond Operation and Random Quasi-Phase-Matched Self-Doubling of Ceramic Cr:ZnSe Laser. In *Conference on Lasers and Electro-Optics*, page CTuGG2. Optical Society of America, 2010.
- [180] I. T. SOROKINA et K. L. VODOPYANOV : *Solide-State Mid-Infrared Laser Sources*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York, 2003.
- [181] J. MANDON, G. GUELACHVILLI, I. T. SOROKINA, E. SOROKIN, V. L. KALASHNIKOV, T. W. HÄNSCH et N. PICQUÉ : Cavity-enhanced dispersion spectroscopy. En préparation, 2009.
- [182] M. J. THORPE, F. ADLER, K. C. COSSEL, M. H. G. de MIRANDA et J. YE : Tomography of a supersonically cooled molecular jet using cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 468(1-3):1–8, 2009.
- [183] R. G. DEVOE, C. FABRE, K. JUNGSMANN, J. HOFFNAGLE et R. G. BREWER : Precision optical-frequency-difference measurements. *Physical Review A*, 37(5):1802–1805, 1988.
- [184] M. THORPE, R. JONES, K. MOLL, J. YE et R. LALEZARI : Precise measurements of optical cavity dispersion and mirror coating properties via femtosecond combs. *Optics Express*, 13(3):882–888, 2005.
- [185] R. W. P. DREVER, J. L. HALL, F. V. KOWALSKI, J. HOUGH, G. M. FORD, A. J. MUNLEY et H. WARD : Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 31:97–105, 1983. 10.1007/BF00702605.
- [186] E. D. BLACK : An introduction to Pound-Drever-Hall laser frequency stabilization. *American Journal of Physics*, 69(1):79–87, 2001.
- [187] B. BERNHARDT, A. OZAWA, R. HOLZWARTH, T. UDEM, I. PUPEZA, J. RAUSCHENBERGER, F. KRAUSZ, T. W. HÄNSCH, Y. KOBAYASHI et D. HÖFLING : Frequency Comb Generation in the XUV Regime Using a Yb-Fiber Laser and Amplifier System. In *Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference*, page CMN3. Optical Society of America, 2009.

- [188] M. HERMAN, T. R. HUET et M. VERVLOET : Spectroscopy and Vibrational Couplings in the $3\nu_3$ Region of Acetylene. *Molecular Physics*, 66(2):333–353, 1989.
- [189] S. P. DAVIS, M. C. ABRAMS et J. W. BRAULT : *Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press, San Diego, 2001.
- [190] T. R. SCHIBLI, I. HARTL, D. C. YOST, M. J. MARTIN, A. MARCINKEVICIUS, M. E. FERMAN et J. YE : Optical frequency comb with submillihertz linewidth and more than 10 W average power. *Nature Photonics*, 2(6):355–359, 2008.
- [191] Y. KIM, S. KIM, Y.-J. KIM, H. HUSSEIN et S.-W. KIM : Er-doped fiber frequency comb with mHz relative linewidth. *Optics Express*, 17(14):11972–11977, 2009.
- [192] Y. NAKAJIMA, H. INABA, K. HOSAKA, K. MINOSHIMA, A. ONAE, M. YASUDA, T. KOHNO, S. KAWATO, T. KOBAYASHI, T. KATSUYAMA et F. L. HONG : A multi-branch, fiber-based frequency comb with millihertz-level relative linewidths using an intra-cavity electro-optic modulator. *Optics Express*, 18(2):1667–1676, 2010.
- [193] M. J. MARTIN, S. M. FOREMAN, T. R. SCHIBLI et J. YE : Testing ultrafast mode-locking at microhertz relative optical linewidth. *Optics Express*, 17(2):558–568, 2009.
- [194] G. GUELACHVILI : *Spectrométrie de Fourier, sous vide, à 100000 points. Application à la mesure absolue de nombres d'ondes et à une nouvelle détermination de c*. Thèse d'État Université Paris-sud, Orsay, 1973.
- [195] P. F. BERNATH : *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [196] A. A. MADEJ, A. J. ALCOCK, A. CZAJKOWSKI, J. E. BERNARD et S. CHEPUROV : Accurate absolute reference frequencies from 1511 to 1545 nm of the $\nu_1 + \nu_3$ band of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ determined with laser frequency comb interval measurements. *Journal of the Optical Society of America B*, 23(10):2200–2208, 2006.
- [197] Q. KOU, G. GUELACHVILI, M. ABBOUTI TEMSAMANI et M. HERMAN : The absorption spectrum of C_2H_2 around $\nu_1 + \nu_3$: energy standards in the 1.5 μm region and vibrational clustering. *Canadian Journal of Physics*, 72(11-12):1241–1250, 1994.
- [198] P. MINUTOLO, C. CORSI, F. D'AMATO et M. DE ROSA : Self- and foreign-broadening and shift coefficients for C_2H_2 lines at 1.54 μm . *The European Physical Journal D*, 17(2):175–179, 2001.
- [199] P. R. GRIFFITHS et J. A. de HASETH : *Fourier Transform Infrared Spectrometry, Second Edition*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007.
- [200] F. R. GIORGETTA, I. CODDINGTON, E. BAUMANN, W. C. SWANN et N. R. NEWBURY : Dual Frequency Comb Sampling of a Quasi-Thermal Incoherent Light Source. In *Conference on Lasers and Electro-Optics*, page CTuS3. Optical Society of America, 2010.

Titre INTERFÉROMÉTRIE AVEC DES LASERS FEMTOSECONDES INFRAROUGES

Résumé En plus de 40 ans d'existence, la spectroscopie de Fourier, basée sur l'interféromètre de Michelson, a permis des progrès considérables dans notre connaissance de la structure des atomes et des molécules s'imposant peu à peu comme un outil de base pour le diagnostic optique. Aujourd'hui, dépasser ses performances en terme de limite de résolution, rapidité, sensibilité et exactitude permettrait de répondre à de nouveaux enjeux. Cette thèse porte sur le développement expérimental de la spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences femtosecondes. Deux peignes de fréquences, lasers composés de centaines de milliers de raies fines dont la position est parfaitement contrôlée, sondent l'échantillon et la transformation de Fourier de leurs interférences temporelles fournit le spectre. Trois dispositifs basés sur des lasers femtosecondes à fibres dopées (à $1\ \mu\text{m}$ et $1.5\ \mu\text{m}$) ou à solides (à $2.4\ \mu\text{m}$) illustrent les performances de la méthode. Par comparaison à la spectroscopie de Fourier traditionnelle, les temps de mesure ont été réduits de la seconde à la microseconde, pour des spectres de molécules en phase gazeuse couvrant une centaine de nanomètres à des limites de résolution du GHz. La sensibilité atteint celle des spectromètres par laser accordable les plus performants grâce à des méthodes de détection différentielle ou d'utilisation de cavités multipassages ou résonnantes. Augmenter le temps de mesure et résoudre les raies individuelles du peigne permet une spectroscopie de précision à large bande spectrale, car la fréquence absolue de chaque raie de peigne peut être connue avec l'exactitude d'une horloge atomique.

Mots-clés Spectroscopie de Fourier, Laser femtoseconde infrarouge, Peigne de fréquences femtoseconde, Spectroscopie de Fourier à deux peignes, Spectroscopie laser

Title FEMTOSECOND INFRARED LASERS INTERFEROMETRY

Abstract For four decades, Fourier transform spectroscopy has greatly improved our atoms and molecules structures knowledges, and thus became a widely used tool for optical diagnosis. However, today it is useful to overcome some of its limitations in order to address new challenges. This thesis is about experimental development concerning frequency comb fourier transform spectroscopy. Two frequency combs, made of thousands of very narrow frequency lines perfectly known and controlled, are probing an absorbing sample. The fourier transform of their temporal interference pattern provides the optical spectrum. Three devices based on fiber doped lasers (emitting at $1\ \mu\text{m}$ and $1.5\ \mu\text{m}$) and solid lasers (at $2.4\ \mu\text{m}$) are used to demonstrate the method advantages. Compared to traditional Fourier transform spectroscopy the recording time has shrunk by one million for the acquisition of spectra spreading on a hundred of nanometers at GHz resolution. Using multipass cells of differential detection devices, the sensitivity reached is comparable to that provided by the most efficient laser based methods. Increasing the resolution allows for clear observation of the comb individual tooth which position can be measured with the accuracy of an atomic clock, providing thus a simple and accurate method for auto calibrated spectra.

Keywords Fourier transform spectroscopy, Femtosecond frequency combs, Dual-comb spectroscopy, Multi-heterodyne spectroscopy