



**HAL**  
open science

# Etude et détection de polluants atmosphériques dans le domaine THz

Damien Bigourd

► **To cite this version:**

Damien Bigourd. Etude et détection de polluants atmosphériques dans le domaine THz. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2006. Français. NNT: . tel-00120948

**HAL Id: tel-00120948**

**<https://theses.hal.science/tel-00120948>**

Submitted on 19 Dec 2006

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

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

# Thèse

présentée à

**l' Université du Littoral Côte d'Opale**

Laboratoire de Physico-Chimie de l' Atmosphère

par

**Damien BIGOURD**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

Discipline : PHYSIQUE

## **Etude et détection de polluants atmosphériques dans le domaine THz**

### **Jury**

|                      |  |  |
|----------------------|--|--|
| Rapporteurs :        | M. Vervloet<br>P. Mounaix                                  | Directeur de Recherche CNRS, Université de Paris XI<br>Chargé de Recherche CNRS, Université de Bordeaux I  |
| Examineurs :         | J. Demaison<br>R. Bocquet<br>J.F. Lampin<br>C. Elichegaray | Directeur de Recherche CNRS, Université des Sciences et<br>Technologies de Lille<br>Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale<br>Chargé de Recherche CNRS, Institut d'Electronique de<br>Microélectronique et de Nanotechnologie<br>Ingénieur, ADEME |
| Directeur de thèse : | G. Mouret<br>W. Chen                                       | Maître de conférence, Université du Littoral Côte d'Opale<br>Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale   |

Soutenue le 25 octobre 2006



# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de Dunkerque dirigé par M. Robin Bocquet. Je tiens en premier lieu à remercier tout particulièrement M. Gaël Mouret, "mon chef". Je te remercie pour ta patience, ton calme, ton encadrement, nos nombreuses et fructueuses discussions . . . Je te suis très reconnaissant pour le temps que tu as passé avec et pour moi.

Je remercie également M. Weidong Chen, d'avoir été mon directeur de thèse, pour toutes ces petites tapes sur l'épaule et pour ces phrases "ben, t'es déjà là".

Je remercie M. Robin Bocquet d'avoir accepté d'être dans mon jury et d'avoir suivi ma thèse pendant ces trois années.

Merci à M. Michel Vervloet et M. Patrick Mounaix, rapporteurs de ce mémoire, de m'avoir fait profiter de leur lecture critique, me permettant de perfectionner ce manuscrit grâce à leurs remarques.

Merci également à M. Jean Demaison et à M. Jean François Lampin d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Merci également à Jean François pour les discussions en optoélectronique.

Merci à M. Christian Elichegaray, ingénieur de l'ADEME, d'avoir suivi mon travail pendant toute la durée de la thèse.

Merci aux autres personnes de l'équipe THz : Frank, Arnaud, Eric pour les idées, les manips, la bonne humeur. Merci à Eric pour tes heures de manip avec moi dans la bonne humeur en associant la science et l'humour.

Merci à Julien, Hélène, Céline, et Patrick pour leur présence, leur écoute, leur amitié, les fous rires, les Beer Time, les carnivals . . . Merci pour tout. Sans vous, cette thèse aurait été beaucoup plus difficile et moins amusante. J'ai énormément de souvenir avec vous. Bon courage Céline pour la fin de thèse. Merci également aux autres thésards (et ancien thésards) : Sophie, Stéphane, Sylvain, Zena, les thésards du Geodal (trop nombreux pour les citer tous), et tous les autres thésards de la MREI 1.

Merci aux autres membres du laboratoire : Pascal (pour tes conseils et tes coups de main pour La-Tex), Eugène, Mariana, PRZ, Agnès, David, Maria, Hervé, Marc, Guillaume, Boris, Dimetri, Liliane, Julien (celui aux cheveux courts). Tous, vous avez contribué à la bonne ambiance dans le labo.

Merci à l'équipe du CCM : Fabrice, Abiba, Dorothée et Agnès de m'avoir initié aux techniques de chimie me "rendant plus intelligent qu'un autre physicien" et de m'avoir libéré de la MREI1.

Merci également à Chantal, Virginie, Marie Lise, Francis, toujours prêts à nous rendre service.

Merci à mes parents, Claire, Dani, Anne et Quentin pour m'avoir soutenu lors de la thèse, pour m'avoir écouté alors que je vous ennuyais avec mes histoires de sciences, pour m'avoir changé les idées lors de moments un peu plus fatigants. Merci également au reste de ma famille : grands parents, oncles, tantes, cousins, cousines.

Merci aux oubliés de ces remerciements, je pense également à vous.

Encore merci à tous.

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale</b>  | <b>9</b>  |
| <b>I Développement des bancs expérimentaux</b>  | <b>15</b> |
| <b>1 Spectroscopie THz résolue en temps</b>   | <b>17</b> |
| 1.1 Introduction  | 17        |
| 1.2 Emission THz large bande  | 19        |
| 1.2.1 Expression analytique du champ THz  | 19        |
| 1.2.1.1 Champ proche  | 20        |
| 1.2.1.2 Champ lointain  | 22        |
| 1.2.2 L'Arséniure de Gallium épitaxié à Basse Température (AsGa-BT)                               | 24        |
| 1.2.3 Description des dispositifs émetteurs   | 26        |
| 1.3 Système de détection  | 27        |
| 1.3.1 Détecteur de puissance  | 27        |
| 1.3.2 Détecteur cohérent  | 28        |
| 1.3.2.1 Échantillonnage photoconductif  | 28        |
| 1.3.2.2 Échantillonnage électro-optique   | 31        |
| 1.3.2.3 Comparaison des détections photoconductive et électro-optique                             | 37        |
| 1.4 Caractérisation des antennes  | 38        |
| 1.4.1 Puissance estimée   | 38        |
| 1.4.1.1 Antennes dipôles (espace inter-électrode = 5 $\mu\text{m}$ )                              | 38        |
| 1.4.1.2 Antennes à larges ouvertures (espace inter-électrode = 5mm) : un rayonnement plus intense | 41        |
| 1.4.2 Spectre-TDS   | 43        |
| 1.4.2.1 Antenne dipôle-Antenne dipôle   | 43        |
| 1.4.2.2 Antenne large ouverture-Détection électro-optique   | 45        |
| 1.4.2.3 Comparaison des formes temporelles et spectres enregistrées                               | 47        |
| 1.5 Application : signaux de précession libre   | 47        |
| 1.5.1 Expérience  | 47        |
| 1.5.2 Modèle théorique  | 55        |
| 1.5.2.1 Propagation de l'impulsion  | 55        |
| 1.5.2.2 Absorption et dispersion : modèle d'oscillateur linéaire de type dipôle                   | 57        |
| 1.5.3 Comparaison des formes calculées et mesurées  | 61        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 1.5.3.1   | Absorption et dispersion . . . . .   | 61         |
| 1.5.3.2   | Forme temporelle . . . . .   | 65         |
| 1.5.3.3   | Mesure du temps de cohérence . . . . .                                     | 67         |
| 1.5.3.4   | Forme temporelle sans le coefficient de distorsion centrifuge . . . . .    | 69         |
| 1.6       | Conclusion . . . . .   | 70         |
| <b>2</b>  | <b>Spectroscopie continue par photomélangement</b>                         | <b>71</b>  |
| 2.1       | Introduction . . . . .   | 71         |
| 2.2       | Principe de photomélangement . . . . .                                     | 73         |
| 2.3       | Caractérisation des antennes spirales . . . . .                            | 78         |
| 2.3.0.5   | Caractéristiques des photomélangements . . . . .                           | 78         |
| 2.3.1     | Caractérisations expérimentales . . . . .                                  | 81         |
| 2.3.1.1   | Évolution de la puissance avec la tension. . . . .                         | 81         |
| 2.3.1.2   | Mesure du photocourant. . . . .  | 83         |
| 2.3.1.3   | Réponse en fréquence. . . . .  | 84         |
| 2.3.1.4   | Mobilité-Temps de vie-Puissance estimée . . . . .                          | 85         |
| 2.3.1.5   | Amélioration des antennes . . . . .  | 87         |
| 2.3.2     | Comparaison à une antenne dipôle . . . . .                                 | 88         |
| 2.4       | Photomélangement à 1,55 $\mu\text{m}$ . . . . .                            | 89         |
| 2.4.1     | Caractéristique du photomélangement . . . . .                              | 89         |
| 2.4.2     | Mesure du photocourant. . . . .  | 90         |
| 2.4.3     | Évolution de la puissance avec la tension et la puissance optique. . . . . | 91         |
| 2.4.4     | Réponse en fréquence. . . . .  | 93         |
| 2.5       | Caractéristiques du spectromètre continu . . . . .                         | 94         |
| 2.5.1     | Accordabilité et résolution . . . . .                                      | 94         |
| 2.5.2     | Métrologie de fréquence . . . . .  | 95         |
| 2.5.3     | Résolution spectrale de doublet . . . . .                                  | 99         |
| 2.5.4     | Détection de traces . . . . .  | 100        |
| 2.6       | Conclusion . . . . .   | 101        |
| <b>II</b> | <b>Application à la détection et à la quantification d'espèces</b>         | <b>103</b> |
| <b>3</b>  | <b>Détection et quantification d'espèces ...</b>                           | <b>105</b> |
| 3.1       | Introduction . . . . .   | 105        |
| 3.2       | Comparaison des performances des spectromètres . . . . .                   | 106        |
| 3.3       | Protocole d'injection de la fumée . . . . .                                | 107        |
| 3.4       | Identification multi-espèces . . . . .                                     | 107        |
| 3.4.1     | Spectre impulsionnel . . . . .   | 107        |
| 3.4.2     | Spectres continus . . . . .  | 112        |
| 3.5       | Mesure quantitative . . . . .  | 115        |
| 3.5.1     | Présentation des molécules . . . . .                                       | 115        |
| 3.5.1.1   | Acide cyanhydrique . . . . .   | 115        |
| 3.5.1.2   | Monoxyde de carbone . . . . .  | 115        |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.5.1.3 | Formaldéhyde . . . . .  | 116 |
| 3.5.1.4 | Ammoniac . . . . .  | 116 |
| 3.5.2   | Méthode de mesure de concentration . . . . .                                  | 117 |
| 3.5.3   | Mesure des concentrations des espèces dans la fumée de cigarette . . . . .    | 120 |
| 3.5.3.1 | Spectres impulsionnels . . . . .  | 120 |
| 3.5.3.2 | Spectres continus . . . . .   | 120 |
| 3.6     | Comparaison à des méthodes chimiques . . . . .                                | 123 |
| 3.6.1   | Mesure du monoxyde de carbone par analyseur infrarouge . . . . .              | 124 |
| 3.6.2   | Autres méthodes : barbotage, colorimétrie et chromatographie. . . . .         | 125 |
| 3.6.2.1 | Mesure de l'acide cyanhydrique par colorimétrie . . . . .                     | 127 |
| 3.6.2.2 | Mesure du formaldéhyde par chromatographie liquide haute performance. . . . . | 129 |
| 3.6.2.3 | Mesure de l'ammoniac par chromatographie ionique. . . . .                     | 130 |
| 3.7     | Conclusion . . . . .  | 130 |

**Conclusion générale** **133**

**Bibliographie** **135**

**Annexe : Publications** **153**



# Introduction générale

La composition chimique de l'atmosphère terrestre se modifie suite aux activités humaines et naturelles, et a pour conséquence une détérioration de la qualité de l'air avec des risques aux niveaux de la santé de l'homme, des écosystèmes et du climat de la planète [1]. Depuis quelques années, de nombreuses actions sont engagées afin de diminuer l'émission de polluants, notamment les gaz à effet de serre. Des opérations d'information et d'alerte ont été mises en place et des normes concernant la qualité de l'air ont été définies. De nombreux pays ont pris des mesures pour limiter les émissions polluantes, par exemple en 1997, le protocole de Kyoto vise à diminuer les gaz à effet de serre. La surveillance et la quantification d'espèces polluantes et toxiques permettent la compréhension de leur comportement, la connaissance de leurs sources, de leurs transports et de leurs réactions, l'amélioration des systèmes d'émission et de la qualité de vie. Cependant les études des polluants atmosphériques sont des problèmes pour lesquels il n'existe pas de solution unique. Par voie optique, les espèces polluantes ciblées (molécules ou aérosols) conditionnent le choix des longueurs d'onde utilisées en tenant compte des taux d'absorption (intensités de raie) et de leur environnement. Les polluants les plus classiques et parmi les plus importants (l'oxyde d'azote et le dioxyde de soufre) sont classiquement détectés dans l'ultraviolet, en sondant leurs transitions électroniques. Les meilleures opportunités pour la détection des composés organo-volatils (COV) se situent dans l'infrarouge moyen où les spectres de vibration de ces espèces sont très intenses. Pour de nombreuses substances comme le sulfure d'hydrogène, une des molécules étudiées lors de la thèse, les techniques doivent se développer, notamment dans le domaine des fréquences THz (figure 1). D'autres composés peuvent être également détectés et étudiés dans cette région spectrale.

La spectroscopie d'absorption en phase gaz dans le domaine de l'infrarouge lointain permet d'obtenir des signatures spectrales des molécules grâce à leur rotation pure ou à leur vibration-rotation permettant ainsi de détecter, surveiller, et quantifier ces espèces. Dans l'infrarouge lointain, les intensités des raies d'absorption sont plus intenses que celles dans le domaine micro-onde (évolution avec le cube de la fréquence) ce qui augmente la sensibilité des spectromètres. La résolution est meilleure qu'en infrarouge moyen où des bandes de vibrations sont observées, puisqu'il n'y a pas, ou peu de recouvrement de raies adjacentes en régime Doppler (à très basse pression). Des études spectroscopiques pionnières ont été réalisées sur des molécules comme  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$  et  $\text{OCS}$  par le groupe de Gordy [2], [3], [4], [5], [6]. D'autres études se sont portées sur des ions [7] et des radicaux libres comme  $\text{NO}$  [8] qui sont des espèces abondantes dans les milieux interstellaires. De nombreuses autres espèces moléculaires possèdent des signatures spectrales dans l'infrarouge lointain, comme  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HOOH}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCL}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{OH}^-$ , ...

La spectroscopie THz permet également d'étudier les atmosphères planétaires, les milieux et

poussières interstellaires. Pour plusieurs raisons, le rayonnement submillimétrique est favorable à des mesures astronomiques [9] : 98 % des photons émis depuis le Big Bang se situent dans le domaine de l'infrarouge lointain, dont la majorité provient de l'émission par des poussières interstellaires froides ; les longueurs d'onde submillimétriques sont peu sensibles à la diffraction ou à la diffusion par les poussières. Cette dernière propriété est propice à l'étude des atmosphères planétaires ou des queues de comètes souvent constituées de particules. Cet aspect sera mis en valeur dans le dernier chapitre de cette thèse.

L'absorption atmosphérique faible aux fréquences micro-ondes devient très importante au-delà de 1 THz interdisant toute propagation longue distance au moins à faible altitude [9], [6]. La difficulté d'observer les signaux à partir de la terre a donc poussé l'emploi de matériels sophistiqués pour des observations astronomiques et atmosphériques terrestres. Les progrès réalisés dans les récepteurs justifie le choix de sites à hautes altitudes (ALMA (2006), IRAM, CSO, SMT) et aéroports (KAO, SOPHIA, SAPHIRE-A), de ballons stratosphériques (PRONONOS, PIROG) ou de satellites (SWAS, ODIN, HERSCHEL (anciennement FIRST prévu pour 2007)) . . . [10], [6], [9].

Le domaine TéraHertz (THz) correspond aux fréquences comprises entre 100 GHz et 10 THz. Parfois, quelques équivalences sont utilisées suivant les domaines d'applications : la fréquence de 1 THz correspond à une période temporelle de 1 ps, une longueur d'onde de  $300 \mu\text{m}$ , un nombre d'onde de  $33 \text{ cm}^{-1}$ , et une température d'un corps noir de 48 K. Cet intervalle de fréquences est entouré par le domaine micro-onde et le domaine infrarouge (figure 1). Ce domaine spectral est donc également appelé infrarouge lointain ou rayonnement submillimétrique.

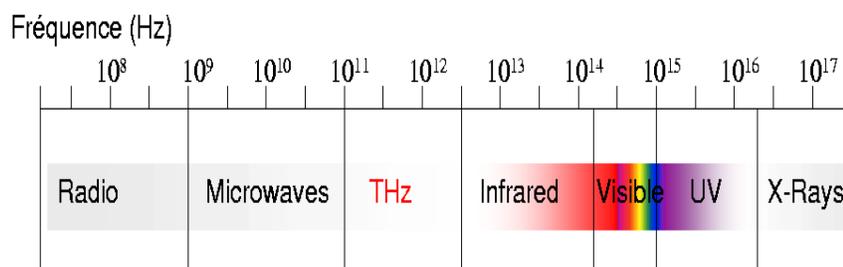


FIG. 1 – Spectre électromagnétique.

Cette partie du spectre électromagnétique a souvent été qualifiée de "gap spectral" en raison des considérables difficultés qu'on y rencontre pour émettre le rayonnement à des puissances commodément exploitables. La localisation de ce spectre électromagnétique permet de générer et de détecter le rayonnement THz par voie électronique ou optique ou bien par conversion optoélectronique. De ce fait, ce domaine nécessite plusieurs compétences pour la réalisation et le développement de sources et de détecteurs THz. Ce caractère multidisciplinaire est d'autant plus prononcé que les applications sont nombreuses comme dans les domaines de l'astrophysique [11], la physique des plasmas [12], [13] l'imagerie non destructive biomédicale et militaire [14], [15], la spectroscopie de gaz [6], la télécommunication, la biologie [16] . . . En France, un consortium ("action spécifique 207 : source et

système spécifique ") s'est mis en place. Son objectif est essentiellement de discuter la physique à mettre en oeuvre pour ces nouvelles sources soit optiques soit électroniques. Dans la suite, nous ne nous attarderons pas sur **les sources électroniques** [17] (source Gunn [18], composant de type diode IMPATT (IMPact Avalanche Transit Time) [19], diode RTD (Resonant Tunneling Diode) [20], [21], [22] transistor [23]) qui dépasse le cadre de cette thèse. Nous allons dresser un rapide panorama des nombreuses **sources cohérentes optiques/optoélectroniques** avec le composant phare, le laser THz à cascade quantique [9], [6], [24], [25]. Cette partie n'a pas pour but de faire une liste exhaustive de toutes les sources connues, ni de montrer leur fonctionnement.

**La génération directe : Les lasers à gaz** génèrent un rayonnement continu dans le domaine 900-3000 GHz avec des puissances de l'ordre de 1-30 mW. Ce laser moléculaire submillimétrique est un laser dont le milieu actif est un gaz (le plus souvent du méthanol ou de l'acide formique) pompé par un laser CO<sub>2</sub> de forte puissance (20-100W) émettant dans le proche infrarouge [26], [9]. Cette source, très encombrante, ne fonctionne qu'à des fréquences discrètes imposées par le gaz introduit. Pour palier le premier inconvénient, une solution consiste à générer des bandes latérales en effectuant le battement entre ce laser et une source micro-onde accordable sur un élément non linéaire : une diode Schottky. La puissance obtenue est de l'ordre du  $\mu$ W avec une pureté spectrale du kHz [27], [28], [29], [30].

**Le laser à électrons libres (LEL)** est une autre source directe intense qui émet un rayonnement très large bande allant des ondes millimétriques aux rayons X [31]. Il existe quelques LEL dans le domaine de l'infrarouge lointain. Deux lasers à électrons libres existent à l'université de Californie à Santa Barbara. La puissance crête est de l'ordre de quelques dizaines de kW avec une durée d'impulsion ajustable entre 1 et 20  $\mu$ s et une couverture spectrale de 120 à 890 GHz et de 890 à 4760 GHz. D'autres LEL oscillant dans l'infrarouge lointain sont situés au Pays Bas (instrument FELIX) et à Orsay en France. Ce dernier (LEL-CLIO) a été développé au Laboratoire du Rayonnement Electromagnétique (LURE), et rayonne entre 3 et 150  $\mu$ m (entre 100 THz et 2 THz). De plus, la ligne AILES du synchrotron SOLEIL dédiée à la spectroscopie, opérationnelle au 1<sup>er</sup> trimestre 2007, visera à accéder aux longueurs d'onde situées entre 3 mm et 3  $\mu$ m (100 THz à 100 GHz).

**Le carcinotron** (ou Back Wave Oscillator-BWO) est basé sur le même principe que celui des lasers à électrons libres. Il est un excellent moyen de générer des ondes THz, de manière accordable, jusqu'à 1,5 THz avec des puissances de l'ordre du mW [32], [33]. Cependant, les carcinotrons, les lasers à électrons libres et les lasers moléculaires sont volumineux, coûteux, et peu d'industries les fabriquent, ce qui rend dissuasif leurs utilisations. Par exemple, un carcinotron oscillant à 1 THz coûte environ 50000 \$ et est actuellement uniquement commercialisé par une société russe (société ISTOK).

Contrairement aux lasers à semiconducteurs à hétéro structures émettant aux longueurs d'onde visibles et proches infrarouges, basés sur des transitions entre les bandes de conduction et de valence, **les lasers à cascade quantique**, référencés sous l'appellation Quantum Cascade Lasers, utilisent les transitions inter-sous bandes (dans la bande de conduction). Ces transitions impliquent donc un seul type de porteurs de charges, en l'occurrence les électrons, et pour cette raison c'est un laser unipolaire. Les QCL ont été tout d'abord testés dans l'infrarouge moyen (à 4,2  $\mu$ m) [34] puis leurs performances se sont étendues vers les longueurs d'onde plus élevées. Par exemple, le premier laser QCL, dans la

région THz, a été développé par Kohler et al. à 4,4 THz. Opérant à une température de 50 K, des puissances de l'ordre de 2 mW ont été obtenues [35]. Les températures d'utilisation ont été ensuite améliorées : par exemple des températures de 137 K en régime impulsionnel et 93 K en continu ont été obtenues [36]. Des longueurs d'onde d'émissions plus grandes ont été également atteintes : le groupe du MIT a obtenu une fréquence de 2,1 THz (141  $\mu\text{m}$ ) [37]. Il faut également noter que des progrès ont été réalisés concernant le développement des QCL en utilisant une propagation d'onde dans des guides métal-semiconducteur-métal [38]. Ce type de laser montre de grand progrès et des performances prometteuses, même si dans l'état actuel, les températures opérationnelles sont encore basses.

Parmi les lasers à l'état solide, il existe également le **laser p-Ge** [39], accordable de 1-4 THz mais nécessite une température de 20 K et un champ magnétique intense (2 T) [40], ce qui de ce fait limite son champ d'application.

**Génération indirecte par conversion de fréquence** : D'autres systèmes d'émission THz, plus compacts, sont basés sur la conversion de fréquence par deux méthodes. La première façon est de générer des **fréquences harmoniques** à partir d'ondes millimétriques sur une jonction diode (composée d'un contact entre une pointe de tungstène et une base de silicium dopé) [41], sur une diode Schottky (diode hétéro structure formée d'un contact métal/semi-conducteur) [42], [43], [44], [45], [46] ou sur des diodes Heterostructure Barrier Varactor (barrière de potentielle obtenue par alternance de matériaux à grandes et faibles bandes interdites) [47], [48]. Les meilleures performances obtenues par cette méthode sont de 1 mW à 800 GHz [46]. Les diodes Schottky ont été également utilisées pour la détection hétérodyne [30], [9] tout comme les jonctions SIS (supraconducteur-Isolant- supraconducteur) [49] et les jonctions HEB ( Hot Electron Bolometer) [50], [51].

La seconde façon de générer le rayonnement par conversion de fréquence est le processus de **différence de fréquences** qui peut s'effectuer par diverses techniques : **un mélange à trois ondes** issues de deux lasers  $\text{CO}_2$  et d'une source micro-onde couplés à une diode MIM (Métal Isolant Métal) donne un rayonnement situé dans le domaine de l'infrarouge lointain [52], [53]. La méthode de **photomélange** permet également de générer des ondes THz par différence de fréquences de deux lasers continus dans un dispositif photoconductif [54]. Cette technique a été exploitée lors de la thèse et sera aussi développée par la suite. Comme la rectification optique, il existe également des systèmes tout-optique pour générer le rayonnement THz. C'est le cas de la **différence de fréquence dans des cristaux non linéaires** comme GaSe, DAST, GaAs, [55], [56], [57], [58]. Ce processus [59], bien connu dans le domaine de l'infrarouge moyen [60], [61], possède de faibles rendements, et bien souvent nécessite de ce fait l'utilisation des lasers  $\text{CO}_2$  ou de lasers nanosecondes. Par **conversion paramétrique optique**, un rayonnement continu de quelques dizaines de mW crête, accordable entre 700 GHz et 3000 GHz, a été également obtenu avec un laser nanoseconde [62], [63].

**Génération indirecte par laser impulsionnel** : En 1990, avec la commercialisation des lasers impulsionnels, ainsi que les avancées technologiques en optoélectronique et optique, il fut possible d'obtenir un rayonnement THz large bande soit par **photoconduction** [64], [65], soit par **rectification optique** [66], [67], [68] ou soit par **photoconduction par état de surface de semiconducteurs** [69].

Cette méthode, associée à une détection cohérente basée sur le même principe, a permis aux laboratoires de développer leurs connaissances aux fréquences THz et de tester leurs composants grâce à la spectroscopie résolue en temps, couramment appelé Time Domain Spectroscopy (TDS). Nous nous attarderons sur cette méthode et l'exploiterons par la suite.

Le but de ce travail est principalement d'étudier, de surveiller et de détecter des polluants atmosphériques urbains et industriels dans l'infrarouge lointain. Cette thèse de doctorat a été financée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie et par le Conseil Régional Nord Pas de Calais. Deux parties sont présentes dans ce manuscrit. La première partie est consacrée aux deux spectromètres impulsif et continu (chapitre 1 et 2). La deuxième partie traite la détection et la surveillance d'espèces (chapitre 3).

Le premier chapitre est consacré à la spectroscopie résolue en temps. Ce spectromètre a été entièrement monté et activement exploité lors de la thèse. Nous expliquons son fonctionnement, puis donnons ses caractéristiques. La fin de ce chapitre constitue la partie fondamentale de ces travaux. Nous étudions la réponse d'un gaz suite à une excitation subpicoseconde : les signaux de précession libre dans le sulfure de carbonyle (OCS).

Le second chapitre traite le rayonnement THz généré par photomélangement afin d'obtenir des ondes THz continues. Ce banc était déjà présent au sein du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère. Ces travaux ont consisté à améliorer l'émission du rayonnement en étudiant différents dispositifs, ainsi que la métrologie en fréquence du spectromètre. Une partie analytique résume le fonctionnement de la génération du rayonnement qui est ensuite caractérisé expérimentalement. Les performances du spectromètre sont étudiées à la fin de ce chapitre grâce à l'analyse de spectres rotationnels du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S). Ce spectromètre est également exploité tout au long de la thèse.

Le troisième chapitre dresse une comparaison des performances des spectromètres, puis montre l'exploitation de ces deux instruments pour l'analyse, la détection et la quantification d'espèces dans un milieu hostile. Nous avons choisi la fumée de cigarette qui illustre très ce dernier point. Des méthodes chimiques standards et conventionnelles nous ont permis de connaître les performances utiles de nos outils pour l'analyse de ce type de milieux.

Cette thèse de doctorat a été financée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie et par le Conseil Régional Nord Pas de Calais.



## **Première partie**

# **Développement des bancs expérimentaux**



# Chapitre 1

## Spectroscopie THz résolue en temps

### 1.1 Introduction

La spectroscopie résolue en temps dans le domaine térahertz <sup>1</sup> est une méthode apparue au début des années 90 grâce aux développements des lasers femtosecondes et à l'avancée technologique des semiconducteurs [64], [65]. Cette méthode est désormais fort bien maîtrisée par de nombreux groupes à travers le monde. Elle permet d'obtenir un rayonnement cohérent large bande et tire profit d'une impulsion ultracourte pour étudier des échantillons sur de très larges gammes spectrales. Des configurations optoélectroniques ou tout optique permettent la génération et la détection de cette impulsion THz. Sa détection cohérente préserve sa phase, et donne en principe accès aux propriétés d'absorption et de dispersion des éléments sous études. Pour extraire des paramètres optiques de l'échantillon, deux enregistrements sont nécessaires : sans (impulsion de référence) et avec échantillon (impulsion transmise). Le rapport des transformées de Fourier donne un coefficient de transmission complexe en fonction de la fréquence. Cette méthode a permis d'étudier les propriétés optiques d'une large gamme d'échantillons : les diélectriques, semiconducteurs, supraconducteurs, nanostructures, bandes interdites photoniques, [70], [33], [71], [72], [73], [74], cristaux liquides [75], liquides polaires [76], [77] et non polaires [78], matériaux organiques [79], métamatériaux [80], molécules biologiques en phase solide [16], et gaz [81], [82], [83], [84]. Cette technique a vu s'étendre son champ d'application à la sécurité pour la détection d'explosifs, de drogues et d'armes [15]. En 1995, Hu et Nuss ont été les premiers à proposer d'appliquer la spectroscopie résolue en temps à l'imagerie [14]. La possibilité de former des photographies en onde T (Onde THz) en un temps quasi-instantané, de façon non destructrice, a suggéré des applications diverses et variées comme les diagnostics biomédicaux, la répartition d'eau dans les objets biologiques et la détection de défauts dans des circuits intégrés [84], [6], [85]. Suite à la désintégration de la navette spatiale Columbia au Texas en février 2003, des investigations de la NASA ont été réalisées par cette méthode pour la détection de défaut, de décollement et de bulle d'air dans les mousses d'isolation, notamment autour des réservoirs de fuel, difficile à détecter par ultrason ou par rayon X.

Un schéma général du montage utilisé est montré sur la figure 1.1. La majorité des travaux basés sur cette méthode se font grâce à des lasers impulsionsnels à modes bloqués avec le Titane Saphir (Ti :Sa) comme milieu à gain émettant à une longueur d'onde autour de 800 nm. Ces lasers sont

---

<sup>1</sup>THz Time Domain Spectroscopy (THz-TDS)

stables et relativement faciles à utiliser.

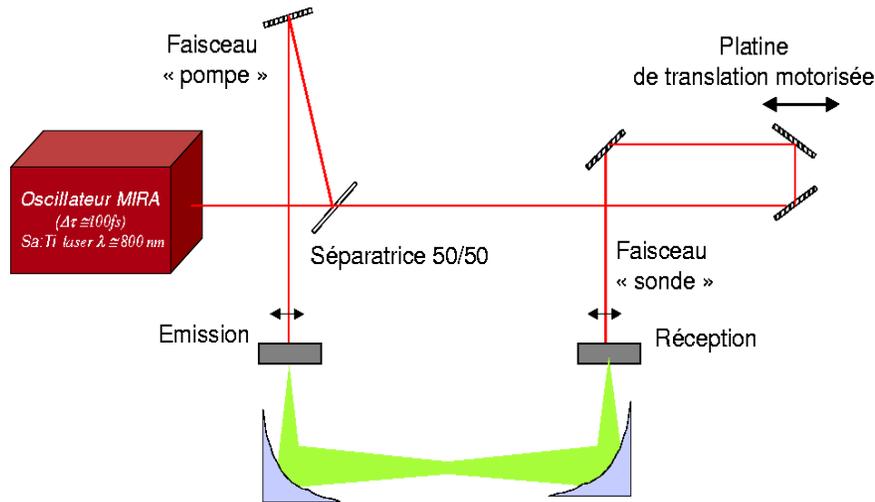


FIG. 1.1 – Schéma d'une expérience de spectroscopie résolue en temps.

Notre source optique impulsionnelle est un laser Ti :Saphir (Mira 900, COHERENT) pompé par un laser YAG doublé en fréquence de puissance 6 W (Verdi, COHERENT). Le taux de répétition est de 76 MHz avec des durées d'impulsions d'environ 100 fs et l'énergie par impulsion est de 10 nJ. Pour d'autres applications, un amplificateur régénératif est utilisé et ses caractéristiques seront détaillées par la suite (partie 1.4.1.2). Le faisceau optique est réparti sur deux voies grâce à une lame séparatrice 50/50 : un faisceau "pompe" qui permet de générer le rayonnement térahertz, et un faisceau "sonde" utilisé pour détecter les impulsions Térahertz. Les différents éléments sont détaillés dans les prochaines parties. La combinaison d'un laser ultrabref et d'un photoconducteur rapide permet de générer des impulsions subpicosecondes. Cette méthode optoélectronique utilise le très large spectre associé à l'impulsion optique ( $100 \text{ fs} \leftrightarrow 10 \text{ THz}$ ) et des antennes photoconductrices qui, éclairées par des impulsions optiques fs, vont rayonner des impulsions aux larges spectres s'étendant de quelques gigahertz (GHz) à plusieurs térahertz (THz). Ce type d'émission est décrit dans la partie 1.2. Une autre façon de rayonner de telle impulsion est la rectification optique. Ce phénomène est un effet non linéaire d'ordre 2 produit dans des matériaux non centrosymétriques comme le ZnTe [86], le GaAs [67], le LiNbO<sub>3</sub> [87], [88], le LiTaO<sub>3</sub> [88] et le DAST [66], [89]. La rectification optique est un processus de différence de fréquences entre les diverses composantes fréquentielles du laser femtoseconde, générant ainsi une source Térahertz large bande [68]. L'avantage de cette méthode est son étendue spectrale. En effet, Wu et al. [67] ont obtenu un spectre qui s'étend jusqu'à 37 THz avec une détection électro-optique. Cependant, l'efficacité de conversion est faible, comparée à celle des systèmes photoconducteurs, ce qui implique l'utilisation fréquente de laser femtoseconde amplifié. Pour

cette raison, nous nous sommes orientés plutôt vers une émission photoconductive. Dans la partie 1.3.2, les méthodes de détection seront développées, notamment par échantillonnages photoconductif et électro-optique, toutes deux mises en oeuvre lors de cette thèse. Nous nous sommes ensuite principalement intéressés à l'étude de gaz par spectroscopie résolue en temps, en particulier la partie 1.5 se propose de décrire et d'interpréter la réponse d'un gaz à une impulsion THz ultracourte : les signaux de précession libre dans un gaz.

## 1.2 Emission THz large bande

La méthode de génération de rayonnement THz par antenne photoconductive consiste à générer un courant transitoire au sein d'un semiconducteur. Les groupes du laboratoire AT&T Bell [64] et le centre de recherche IBM's T.J Watson [90] ont été les pionniers de cette technique. Dès lors, un engouement pour améliorer les résultats est apparu. Les spectres typiques émis sont compris en général entre quelques gigahertz et 1 à 7 THz [91], [92], [93] avec une détection par échantillonnage photoconductif. Une représentation de l'antenne est illustrée à la figure 1.2a. Une antenne est formée par un semiconducteur sur lequel est déposée une structure d'antenne ou des lignes métalliques. Le faisceau optique, de pompe, illumine l'espace inter-électrode, excitant les porteurs de charge présents dans le semiconducteur. Pour cela, l'énergie des photons doit être supérieure à l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) du semiconducteur. Les photoporteurs (les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence) sont ensuite accélérés par une tension appliquée aux bornes des électrodes. Un courant transitoire est créé et génère une impulsion subpicoseconde. Dans notre cas, le semiconducteur utilisé est l'Arséniure de Gallium ( $E_g = 1.42 \text{ eV} - 874 \text{ nm}$ ) ce qui justifie l'utilisation du laser Ti :Saphir émettant à 800 nm. Le rayonnement produit dépend fortement des propriétés du semiconducteur, de l'antenne et du laser utilisés. Le modèle simple décrit par la suite permet d'estimer l'influence de certains de ces paramètres.

### 1.2.1 Expression analytique du champ THz

Le modèle développé dans cette partie est adapté pour des antennes dont l'espace inter-électrode est grand devant la longueur d'onde centrale du rayonnement : les antennes à large ouverture. Cette partie résume les grandes lignes du formalisme. Plusieurs références l'ont déjà traité complètement [94], [95], [96], [97], [98], [99]. A la fin de cette partie, le tableau 1.1 synthétisera ce calcul. Nous extrapolons ce formalisme aux dispositifs de petites tailles en gardant à l'esprit les limites d'une telle hypothèse. Le modèle suppose que le rayonnement est généré par une variation temporelle de la densité surfacique de charges. Le système utilisé est le suivant : un semi-conducteur est polarisé par un champ électrique uniforme à l'aide de deux électrodes espacées de la distance  $L$  (figure 1.2).  $L$  est de l'ordre de quelques millimètres et on note  $A$ , la surface optique dans le plan  $(x,y)$ , normal à  $z$ . L'émetteur est excité à incidence normale par un faisceau optique de profil temporel gaussien, noté  $I_{opt}(t)$  (en  $J.s^{-1}.m^{-2}$ ).

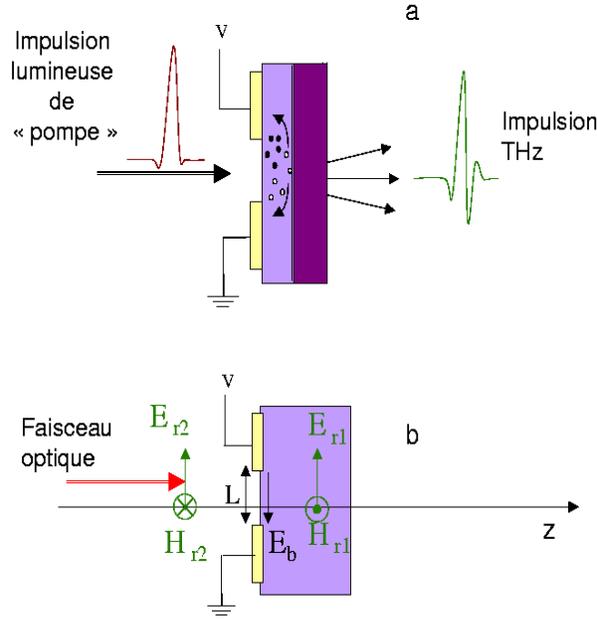


FIG. 1.2 – Schéma simplifié d'une antenne (a) et conventions utilisées pour le modèle (b).

### 1.2.1.1 Champ proche

Les champs électriques et magnétiques à proximité de l'antenne peuvent être séparés en champs stationnaires ( $\vec{E}_b$ ,  $\vec{H}_b = \vec{0}$ ), champs produits par la polarisation des électrodes, et en champs rayonnés ( $\vec{E}_r$ ,  $\vec{H}_r$ ) induits par les mouvements des porteurs de charges. Ces notations sont résumées sur la figure 1.2b. L'indice 1 signifie que l'onde est dans le semi-conducteur ; l'indice 2 correspond à l'espace libre.  $V$  représente la tension appliquée aux bornes des électrodes. On note  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide, et  $\epsilon_s$  la constante diélectrique relative du semi-conducteur. Par des conditions aux limites aux interfaces pour les champs électriques et magnétiques à la surface du semiconducteur, on démontre que les champs TéraHertz à proximité du semiconducteur, en champ proche, sont de la forme 1.1 et 1.2 [95], [98] :

$$\vec{E}_r(t) = \vec{E}_{r1}(t) = \vec{E}_{r2}(t) = -\frac{\eta_0}{1 + \sqrt{\epsilon_s}} \vec{J}_s(t) \quad (\text{V/m}) \quad (1.1)$$

et

$$\left( \vec{H}_{r1}(t) - \vec{H}_{r2}(t) \right) \wedge \vec{u}_z = \vec{J}_s(t) \quad (\text{A/m}) \quad (1.2)$$

où  $\vec{u}_z$  est le vecteur unitaire le long de l'axe  $z$ ,  $J_s$  est le courant de surface,  $H_{r1} = \frac{E_{r1}\sqrt{\epsilon_s}}{\eta_0}$  et  $H_{r2} = \frac{E_{r2}}{\eta_0}$  et  $\eta_0$  est l'impédance du vide et vaut  $377 \Omega$ .  $\sqrt{\epsilon_s}$  est l'indice, noté  $n_{sc}$ , du semiconducteur. La composante du champ électrique  $\vec{E}_r$  (relation 1.1) à la surface du semiconducteur a donc une forme

similaire au courant de surface et est orientée dans le sens opposé à celui-ci alors que le champ statique est dans le même sens que  $\vec{J}_s$ . La forme du courant de surface, donné par la loi d'Ohm, dépend de ces deux champs électriques de sens opposés :  $\vec{J}_s(t) = \sigma_s(t)(\vec{E}_b + \vec{E}_{r1}(t))$ , où  $\sigma_s(t)$  est la conductivité surfacique du semiconducteur. Cette opposition des vecteurs est à l'origine d'un effet d'écran : à la surface du semiconducteur, le rayonnement annule une partie du champ statique appliqué. Un autre effet d'écran existe dû à la répartition spatiale de charges. Dans ce cas, il est provoqué par le déplacement des électrons et des trous dans le champ électrique dans des directions opposées [100]. Un champ induit par les porteurs est créé dans un sens opposé à celui généré par la tension appliquée par les électrodes et donc diminue le champ total. Cette contribution est négligée dans ce modèle [101].

En insérant la relation 1.1 dans la forme de  $\vec{J}_s(t)$ , on obtient [95], [98]

$$\vec{J}_s(t) = \frac{\sigma_s(t)\vec{E}_b}{1 + \frac{\sigma_s(t)\eta_0}{1+\sqrt{\epsilon_s}}} \quad (\text{A/m}) \quad (1.3)$$

Avec les relations 1.3 et 1.1, nous obtenons le champ THz rayonné en champ proche, en fonction du champ électrique appliqué :

$$\vec{E}_r(t) = -\frac{\eta_0\sigma_s(t)}{\sigma_s(t)\eta_0 + (1 + \sqrt{\epsilon_s})}\vec{E}_b \quad (\text{en V/m}) \quad (1.4)$$

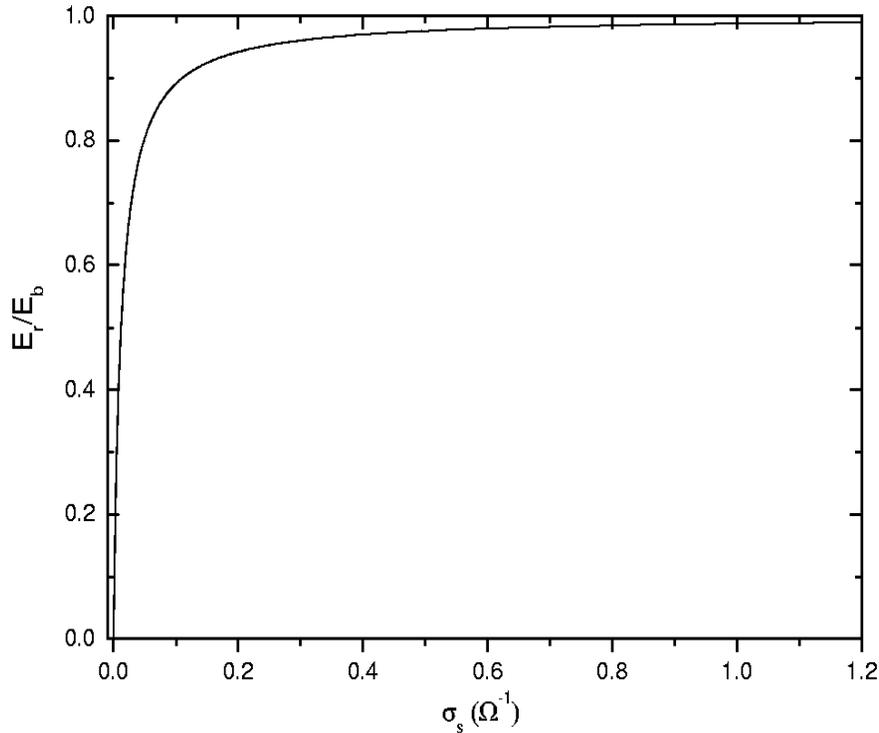


FIG. 1.3 –  $|E_r/E_b|$  en fonction de  $\sigma_s$ . La conductivité surfacique est supposée indépendante du temps.

La figure 1.3 montre le rapport  $|E_r/E_b|$  en fonction de  $\sigma_s$  en supposant que la conductivité surfacique soit indépendante du temps. Lorsque la puissance optique, notée  $P_{opt}$ , augmente, le nombre de porteur et donc la conductivité croît également. A faible niveau d'excitation, telle que  $\sigma_s \leq (1 + \sqrt{\epsilon_s})/\eta_0$  ( $\approx 0,012 \Omega^{-1}$  pour l'Arséniure de Gallium puisque  $\epsilon_s = 12,9$ ) l'amplitude du champ térahertz est proportionnelle à la puissance optique, puis, un régime de saturation est atteint lorsque la puissance optique (et donc  $\sigma_s$ ) augmente. La conductivité surfacique ne peut augmenter indéfiniment sous l'action d'une excitation optique et le champ térahertz ne peut être supérieur au champ statique  $E_b$ . Expérimentalement, cette saturation a été vérifiée sur les semiconducteurs InP, GaAs, RD-SOS [95]. La polarisation de l'onde Térahertz est rectiligne, dans la même direction que le champ imposé au semiconducteur mais de sens opposé (relation 1.4). De plus, à densité optique constante,  $E_r$  augmente linéairement avec la tension puisque  $V=E_b \cdot L$  avec les conventions de la figure 1.2b. Nous pouvons nous attendre alors à une relation quadratique de la puissance de rayonnement avec la tension appliquée.

### 1.2.1.2 Champ lointain

Le champ térahertz en champ lointain a une expression différente. Il est calculé à partir des équations de Maxwell ainsi que des équations d'onde des potentiels vecteur et scalaire. On montre [97], [99] :

$$\vec{E}_r(t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c} \frac{A}{z} \frac{d}{dt} \vec{J}_s(t) \quad (\text{en V/m}) \quad (1.5)$$

Cette relation représente le champ électrique térahertz sur l'axe z. Nous avons fait le changement de variables suivant :  $t \rightarrow t - \frac{z}{c}$ . Le champ électrique THz, en champ lointain, est donc proportionnel à la variation du courant de surface avec le temps, tandis qu'en champ proche,  $E_r$  dépend directement du courant surfacique (relation 1.1).

Dans la relation 1.5, le courant surfacique  $J_s$  est défini comme précédemment (relation 1.3). Dans la suite, nous utiliserons l'expression suivante pour la conductivité surfacique : [102], [99]

$$\sigma_s(t) = \frac{e(1-R)}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^t dt' \mu(t-t') I_{opt}(t') \exp\left(-\frac{(t-t')}{\tau_{car}}\right) \quad (\text{en S ou en } \Omega^{-1}) \quad (1.6)$$

où  $R$  est le coefficient de réflexion optique du semiconducteur,  $e$  la charge d'un électron,  $\hbar\omega$  est l'énergie d'un photon,  $\mu(t-t')$  la mobilité à l'instant  $t$  des porteurs de charge créés à un temps  $t'$ .  $\tau_{car}$  est le temps de vie des porteurs. Nous rappelons que l'impulsion optique est supposée gaussienne de durée  $\tau$ . Afin de simplifier cette expression, la mobilité  $\mu$  sera considérée constante. En général, la croissance de la densité de porteur se fait à l'échelle de la durée de l'impulsion, puis cette densité décroît lentement à l'échelle du temps de vie des porteurs. Nous faisons l'hypothèse que le temps de vie des porteurs est beaucoup plus grand que la largeur de l'impulsion optique. En effet, pour le GaAs,  $\tau_{car}$  est de l'ordre de 100 ps alors que l'impulsion utilisée est, en général, d'environ 100 fs.  $\tau_{car}$  sera donc supposé infini. L'expression 1.6 devient :

$$\sigma_s(t) = \frac{e(1-R)\mu I_0}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(-t'^2/\tau^2\right) \quad (\text{en } \Omega^{-1}) \quad (1.7)$$

où  $I_0$  est l'intensité maximale du profil de l'impulsion.

Après quelques remaniements, on montre [96],[97] :

$$\vec{E}_r(t) = \frac{-B\vec{E}_b \frac{F_{opt}}{\tau} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right)}{\left[1 + DF_{opt} \int_{-\infty}^{t/\tau} dx \exp(-x^2)\right]^2} \quad (\text{en V/m}) \quad (1.8)$$

soit :

$$\vec{E}_r(t) = \frac{-B\vec{E}_b \frac{F_{opt}}{\tau} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right)}{\left[1 + DF_{opt} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right) (1 + \text{erf}(t/\tau))\right]^2} \quad (\text{en V/m}) \quad (1.9)$$

où erf représente la fonction d'erreur, avec

$$B = \frac{Ae(1-R)\mu}{4\pi\epsilon_0 c^2 z \hbar\omega \sqrt{\pi}} \quad (\text{en } m^2 s/J) \quad (1.10)$$

et

$$D = \frac{\eta_0 e(1-R)\mu}{(n_{sc} + 1)\hbar\omega \sqrt{\pi}} \quad (\text{en } m^2/J) \quad (1.11)$$

$F_{opt} = \sqrt{\pi} \cdot I_0 \cdot \tau$  est la densité optique de l'impulsion (en  $J \cdot m^{-2}$ ). Dans la relation 1.9, les pertes de Fresnel, dues à la différence d'indice aux fréquences THz entre le substrat et l'air, n'ont pas été prises en compte. D'après cette relation, on retrouve des comportements identiques évoqués en champ proche (relation 1.4) : le champ du rayonnement  $\vec{E}_r$  varie linéairement avec la tension de polarisation et la polarisation du champ TéraHertz est dans la même direction que celle du champ  $\vec{E}_b$  aux bornes des électrodes mais de sens opposé.

Nous pouvons estimer la puissance rayonnée par  $P_{THz} \propto |E_r(t=0)|^2$ . En  $t=0$ , l'équation 1.9 devient,

$$E_r(t=0) \propto \frac{F_{opt}}{\left[1 + DF_{opt} \frac{\sqrt{\pi}}{2}\right]^2} \quad (1.12)$$

Après un développement limité du premier ordre du dénominateur, on obtient :

$$E_r(t=0) \propto \frac{F_{opt}}{\left[1 + \frac{F_{opt}}{F_s}\right]} \propto \frac{F_{opt}}{F_{opt} + F_s} \quad (1.13)$$

avec  $F_s = \frac{1}{D\sqrt{\pi}} = \frac{(n_{sc}+1)\hbar\omega}{\eta_0 e(1-R)\mu}$  de l'ordre de  $13 \mu J/cm^2$ . L'expression de la puissance rayonnée est donc :

$$P_{THz} \propto \left| \frac{F_{opt}}{F_{opt} + F_s} \right|^2 \propto \left| \frac{P_{opt}}{P_{opt} + P_s} \right|^2 \quad (1.14)$$

avec  $P_s$  puissance de saturation.

On retrouve le phénomène de saturation déjà évoqué dans la relation 1.4 : à faible densité optique, l'amplitude du champ rayonné varie linéairement avec  $F_{opt}$ , puis sature à densité optique importante. Il existe une densité optique d'excitation optimale au-delà de laquelle l'amplitude du champ térahertz n'augmente plus. Il doit être envisagé d'adapter la distance inter-électrode pour se situer dans la limite de saturation qui est de l'ordre de  $40 \mu J/cm^2$  [95], [103], [97], [104]. Une analyse plus poussée [94] indique que la durée de l'impulsion térahertz varie dans le même sens que celle de l'impulsion optique. Il faut donc une impulsion optique brève pour obtenir un spectre large bande. De plus, la relation 1.9 montre que le champ rayonné diminue lorsque la durée d'impulsion augmente.

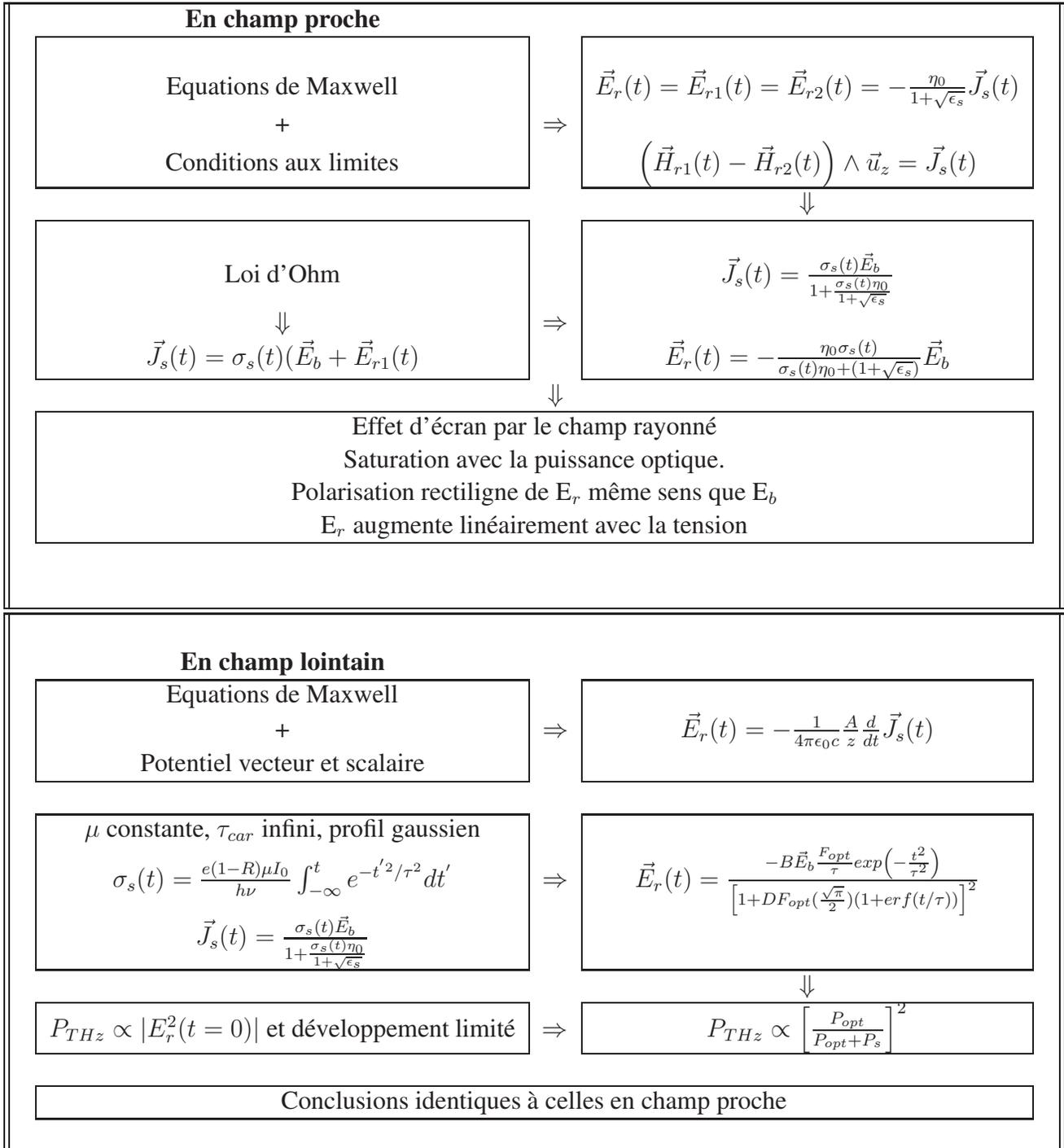
## 1.2.2 L'Arséniure de Gallium épitaxié à Basse Température (AsGa-BT)

Dans le modèle précédent, nous nous sommes limités à une mobilité constante et un temps de vie des porteurs grand vis-à-vis de la durée de l'impulsion. Cependant dans le cas de matériaux ultrarapides, cette hypothèse se fragilise puisque  $\tau_{car}$  peut atteindre des valeurs subpicosecondes (150 fs). Le courant dans l'antenne monte rapidement après injection des photoporteurs par l'impulsion optique puis décroît lentement avec un temps donné par  $\tau_{car}$ . Il est alors préférable de tirer profit de matériaux semiconducteurs ultrarapides. La diminution du temps de vie des porteurs permet d'élargir la bande passante à haute fréquence [99]. Ce temps est lié à la mobilité par la relation 1.15 [64] :

$$\mu \cdot \tau_{car} = \frac{\hbar\omega}{e} \cdot \frac{L^2 \langle i \rangle^2}{\eta V \langle P \rangle} \quad (\text{en m}^2/V) \quad (1.15)$$

où  $\langle i \rangle$  est le photocourant moyen,  $V$  la tension appliquée sur l'antenne dont la largeur du gap est  $L$ .  $\langle P \rangle$  est la puissance optique moyenne incidente et  $\eta$  le rendement de conversion électron-photon. La mobilité transitoire et le temps de vie des porteurs jouent un rôle sur le photocourant et donc sur la puissance Térahertz émise. Il serait légitime de s'attendre à un compromis entre la bande spectrale et la puissance émise pour le choix de la durée du temps de vie.

Le semiconducteur privilégié lors de la thèse est l'Arséniure de Gallium épitaxié à basse température (AsGa-BT). L'AsGa-BT est réalisé par épitaxie par jet moléculaire, à des températures plus basses que la réalisation de l'AsGa (200°C contre 600°C). Ces conditions de croissance permettent de réduire le temps de vie des porteurs à une échelle de la picoseconde. En effet, le composé formé est non stoechiométrique avec un excès d'arsenic (environ 1 %) ce qui se traduit par une grande concentration de défauts ponctuels (en excès de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Les porteurs de charge photocréés sont donc plus rapidement piégés, réduisant ainsi le temps de vie des porteurs de charge. Le matériau subit un



TAB. 1.1 – Résumé de la méthode de calcul.

recuit thermique à une température proche de 600°C pendant environ une minute. La concentration de défauts se trouve alors réduite. Le temps de vie des porteurs augmente mais reste subpicoseconde. L'ensemble des propriétés (temps de vie, résistivité, mobilité) fait du GaAs-BT un matériau très attractif pour la réalisation de photoconducteurs ultrarapides : le courant d'obscurité devient quasiment nul, puisqu'il possède une forte résistivité ( $\rho = 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ) ce qui limite l'échauffement inutile [105]. Le recuit permet également d'augmenter le champ de claquage ( $500 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). La mobilité rentre directement en compte pour l'efficacité de conversion puisque le courant surfacique est proportionnel à cette mobilité ( $J = n \cdot q \cdot \mu E$ , où  $n$  et  $q$  sont respectivement la densité et la charge des porteurs). La mobilité transitoire des électrons dans l'AsGa-BT est  $120\text{-}150 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  alors que la mobilité statique (mesurée par effet Hall) est de  $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [105].

### 1.2.3 Description des dispositifs émetteurs

Dans le modèle développé en 1.2.1, la distance inter-électrode est de l'ordre de quelques millimètres. Lorsque cette distance est comparable (ou inférieure) à la longueur d'onde émise, ces antennes sont appelées des antennes dipôles [64], [90]. La bande passante est de quelques GHz à plusieurs THz. Cette antenne peut être également utilisée comme source de courant pour alimenter une antenne classique susceptible de rayonner les impulsions dans l'espace libre. Plusieurs structures d'antennes ont été testées par de nombreux groupes comme les antennes Bow tie, Vivaldi, Log-périodiques mais elles présentent des bandes passantes en dessous de 1 THz, inférieures à celles obtenues par les antennes dipôles [106], [107], [25].

Deux sortes d'antennes dipôles sont illustrées à la figure 1.4. La distance entre les lignes de transmission, larges de  $10 \mu\text{m}$ , est de  $100 \mu\text{m}$  et l'espace inter-électrode est de  $5 \mu\text{m}$ . Sur la figure, les électrodes sont soit plates de chaque côté de l'espace inter-électrode, soit terminées en triangle, de  $7,5 \mu\text{m}$  de hauteur et de  $10 \mu\text{m}$  de base, associé à un décalage horizontal. Ces deux types d'antennes sont respectivement notés  $A_1$  et  $A_2$ . Le faisceau optique de pompe est focalisé dans l'espace inter-électrode. Une tension de l'ordre d'une dizaine de volt est appliquée sur les lignes de transmission afin d'obtenir un champ statique moyen de  $2 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  entre les électrodes. Cependant, le champ électrique est plus intense dans la région proche de l'anode [6], [108]. Ainsi, lorsque le laser est focalisé dans cette région, la puissance téraherz émise augmente considérablement. D'autres formes d'antennes dipôles ont été testées afin d'avoir une puissance émise importante et un spectre large [109]. Il a été également montré qu'une forme simple d'antenne qui consiste en deux lignes de transmission espacées de  $80 \mu\text{m}$ , génère des puissances semblables à des antennes dipôles plus complexes et permet d'obtenir un spectre plus large [107]. L'influence des dimensions de l'antenne sur le spectre sera traitée dans la partie suivante (partie 1.3.2.1).

Le rayonnement émis par l'antenne est très divergent dû aux petites dimensions du dispositif devant la longueur d'onde. Une lentille hémisphérique accolée au substrat, composée d'une demi-sphère de rayon de 5 mm et d'une extension de 1,4 mm, permet de précollimater le faisceau THz et de limiter les réflexions totales internes à l'interface substrat-air (modes de substrat) [110], [111]. Le matériau utilisé est le silicium à haute résistivité puisqu'il possède une faible absorption aux fréquences THz, un indice de réfraction peu dispersif et proche de celui de l'AsGa.

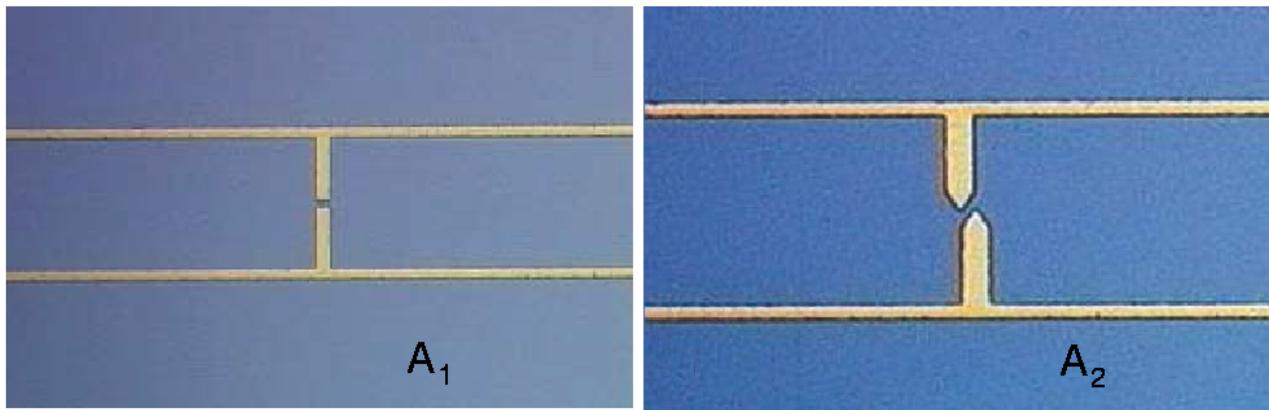


FIG. 1.4 – Antennes dipôles caractérisées. La distance entre les lignes de transmission, large de  $100\ \mu\text{m}$ , est de  $100\ \mu\text{m}$  et l'espace inter-électrode est de  $5\ \mu\text{m}$ .

## 1.3 Système de détection

### 1.3.1 Détecteur de puissance

Afin d'étudier et de comparer les caractéristiques des antennes utilisées, notamment la puissance émise, nous allons utiliser un bolomètre commercial (QMC Instrument) opérant à température de l'hélium liquide (4 K) (partie 1.4.1). Il s'agit d'un détecteur de type silicium avec une fenêtre d'entrée constituée de polyéthylène (High Density Polyethylen, HDPE). Le spectre de réception est compris entre 100 GHz et 9000 GHz, limité par un filtre optique d'entrée. La réponse a été estimée par la société QMC Instrument à  $12,1\ \text{kV}\cdot\text{W}^{-1}$ . La bande passante électrique et la puissance équivalente de bruit (Noise Equivalent Power NEP) valent respectivement 450 Hz et  $2,8\ \text{pW}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ .

Le détecteur pyroélectrique peut être employé lorsque la puissance est plus importante. Il est plus pratique puisque plus léger et moins encombrant et fonctionne à température ambiante. Ce détecteur est constitué d'un cristal qui possède la capacité de se polariser, c'est le cas des cristaux ferroélectriques. L'absorption génère une élévation de température qui produit un changement de l'orientation des moments dipolaires permanents et induit ainsi une variation macroscopique de la séparation de charge. Cette polarisation peut être déterminée en mesurant la différence de potentiel par l'intermédiaire de deux électrodes. La NEP est de 3 à 4 ordres de grandeur moins bonne que celle du bolomètre ( $\approx \text{nW}\cdot\text{Hz}^{-0,5}$ ).

Ces deux détecteurs nous permettent d'estimer une puissance totale sur l'ensemble du spectre. Ce spectre peut être obtenu par des techniques interférométriques avec une large bande passante pouvant s'étendre jusqu'à 10 THz (pour le bolomètre) [103], [112], [94]. Dans la partie 1.3.2, nous développons deux méthodes de détection cohérente couramment utilisées dans le domaine THz et exploitées lors de la thèse.

### 1.3.2 Détecteur cohérent

Afin de connaître le profil temporel de l'impulsion THz, et donc le spectre THz, une technique d'échantillonnage est utilisée (figures 1.1 et 1.5). Cette détection est cohérente, c'est-à-dire qu'elle permet de connaître les informations sur le champ électrique THz, et non sur l'intensité. L'amplitude et la phase sont ainsi connues simultanément. A chaque instant, il est possible de connaître le signal. Plusieurs mesures ponctuelles peuvent se faire à des temps différents et sont enregistrées pour reconstituer la forme temporelle du champ électrique THz. Cependant, la réponse du système de détection n'est pas suffisamment rapide pour échantillonner toutes ces mesures sur une seule impulsion. Une technique d'échantillonnage à temps équivalent est alors utilisée en se servant des propriétés de périodicité des signaux, fixées par le taux de répétition du laser. Une impulsion optique (la "sonde"), à un temps donné  $t$ , sonde l'impulsion THz et un signal de convolution entre ces deux impulsions est détecté. Pour cela, les trajets "pompe" et "sonde" doivent donc être équilibrés. A l'aide d'une ligne à retard, l'impulsion "sonde" est décalée temporellement d'un temps  $\Delta t$  de celle THz. Le signal de convolution est ensuite collecté au cours du temps (à  $t + \Delta t$ ) pour reconstituer l'impulsion THz (figure 1.5). La durée de l'impulsion optique joue un rôle crucial pour l'échantillonnage parce que le signal détecté se fait au moins sur toute la durée de l'impulsion optique. Ainsi, une impulsion ultracourte permet de sonder précisément l'impulsion THz en chaque point. La ligne à retard est constituée d'un miroir coin-cube monté sur une platine de translation motorisée. Cette dernière a un débattement de 20 cm et permet un retard maximum de 1333 ps avec un incrément temporel minimum de 0,66 fs ( $0,1 \mu\text{m}$ ). Pour mesurer le signal de convolution, deux méthodes sont développées : les détections photoconductive et électrooptique.

#### 1.3.2.1 Échantillonnage photoconductif

Cette méthode est apparue au début des années 80 [113]. Une antenne similaire au système d'émission est utilisée dans ce type de détection (figure 1.4). Comme en émission, l'impulsion optique de sonde, focalisée dans l'espace inter-électrode, excite les porteurs de charges présents dans le semiconducteur et augmente la conductivité surfacique. Le champ électrique THz, qui arrive simultanément sur l'antenne avec l'impulsion optique, accélère les porteurs (figure 1.6). Ainsi un courant de surface  $J_s$  est collecté aux bornes de l'antenne.

Par échantillonnage photoconductif, la forme de l'impulsion électrique est reconstituée en mesurant la convolution entre la conductivité induite par le faisceau sonde et le champ électrique THz,  $E_{THz}$  :

$$J_s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_s(t - t') E_{THz}(t') dt' \quad (\text{A/m}) \quad (1.16)$$

où  $t$  est le délai entre les impulsions optiques de pompe et de sonde. La réponse temporelle du détecteur, donnée par cette convolution, déforme l'impulsion et le spectre THz détectés. La forme de la conductivité, et donc les caractéristiques du semiconducteur de l'antenne réceptrice, joue un rôle primordial sur la forme de l'impulsion. Pour cette raison, le choix d'un semiconducteur ultrarapide est plus important qu'en émission et justifie pleinement de tirer profit d'un matériau ultrarapide tel que l'AsGa-BT. La partie haute fréquence du spectre détectée est limitée par le temps de vie des porteurs

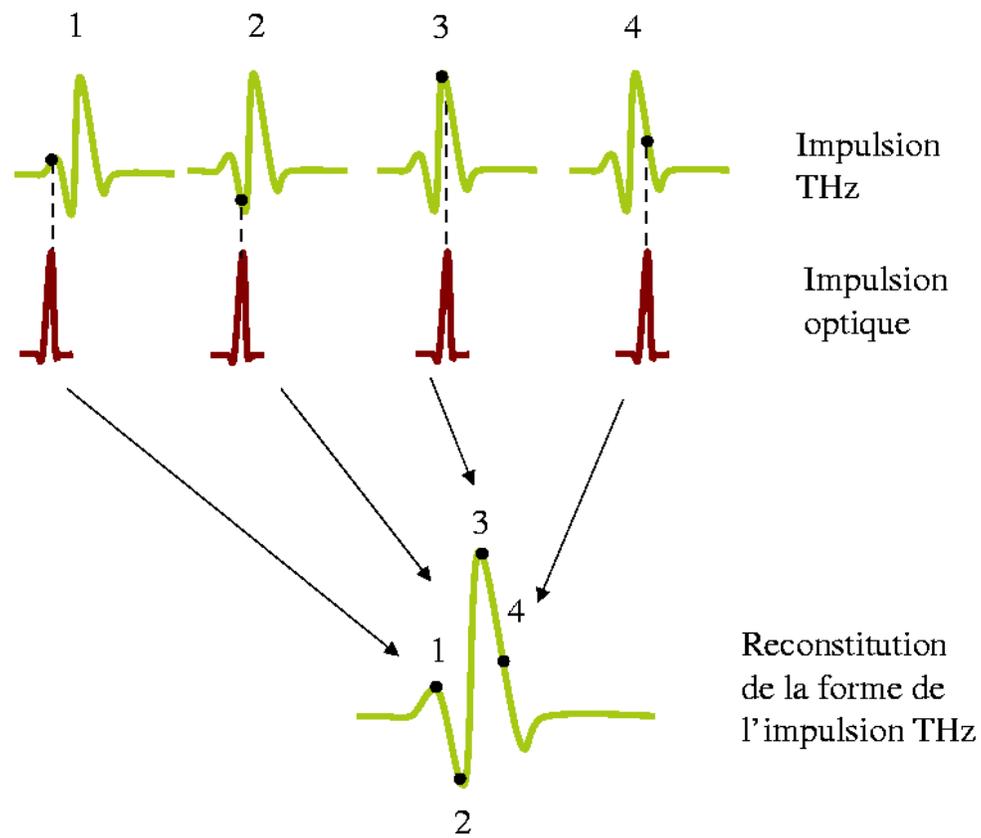


FIG. 1.5 – Technique d'échantillonnage en temps équivalent pour la détection cohérente.

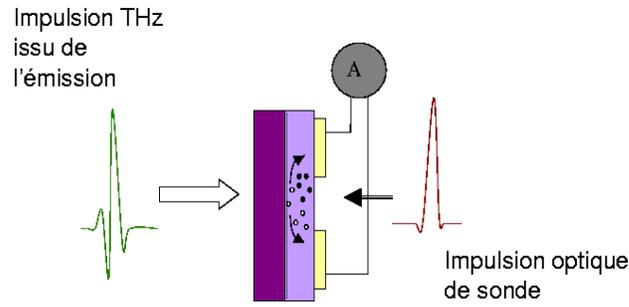


FIG. 1.6 – Principe de détection par antenne photoconductive.

de charges. L'impulsion optique est généralement ultrabrève de telle sorte que le temps de montée de la conductivité soit rapide. Si le temps de vie des porteurs du matériau  $\tau_{car}$  tend vers 0, alors la conductivité est donnée par

$$\sigma_s(t - t') = \sigma_0 \cdot \delta(t - t') \quad (\text{en S ou en } \Omega^{-1}) \quad (1.17)$$

$\delta(t)$  est une impulsion de Dirac et l'équation 1.16 devient :

$$J_s(t) = \sigma_0 \cdot E_{THz}(t) \quad (1.18)$$

Le champ électrique est donc proportionnel au courant surfacique et la forme du champ électrique échantillonné est ainsi exact. L'utilisation de matériaux ultrarapides est donc très importante. Cependant, il est possible de travailler avec des substrats dont la durée de vie est grande devant la durée de l'impulsion optique. Dans ce cas, la conductivité est modélisée par une fonction en marche d'escalier  $\theta$  (fonction Heavyside). La dérivée du courant surfacique collecté par rapport au temps s'écrit [114] :

$$\frac{dJ_s(t)}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_0 \frac{d\theta}{dt}(t - t') \cdot E_{THz}(t') dt' = \sigma_0 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - t') E_{THz} dt' = \sigma_0 \cdot E_{THz}(t) \quad (1.19)$$

Dans le cas de matériau "non rapide", une relation simple relie le champ THz à la dérivée du courant : le récepteur est en mode intégrateur. De cette façon, Sun et al. a obtenu un rayonnement qui s'étend au-delà de 1 THz avec des temps de vie subnanosecondes [114]. Kono et al. ont obtenu une bande passante du détecteur photoconductif de 20 THz avec des temps de vie de l'ordre de la picoseconde [115].

Un autre facteur limitant la bande passante est la dépendance en fréquence de l'antenne. D'après le principe de réciprocité, l'efficacité de collection du détecteur est identique à celle de rayonnement de l'émetteur. Cette capacité de l'antenne à émettre un rayonnement est proportionnelle à  $\omega$  puisque

le champ électrique varie selon la dérivée temporelle du courant surfacique (relation 1.5). Cette efficacité est limitée à basse fréquence par la diffraction des éléments optiques [6]. Jepsen et al [100] ont étudié en détail l'influence de l'antenne réceptrice. Ils ont montré que lorsque la longueur du dipôle augmente, à gap constant, la sensibilité globale croît également ainsi que la réponse, notamment à basse fréquence. De plus, la réponse à haute fréquence croît lorsque le gap diminue à taille de dipôle constante et la sensibilité augmente également [100]. Ainsi il est préférable d'utiliser en réception des antennes à large dipôle et faible gap.

En général, si les dimensions de l'antenne sont adaptées, la fréquence de coupure basse fréquence résulte de l'efficacité de collection du rayonnement par l'antenne et de la diffraction alors que les hautes fréquences sont limitées par le temps de vie des porteurs.

### 1.3.2.2 Échantillonnage électro-optique

Historiquement, le rayonnement térahertz a été initialement détecté par des antennes photoconductrices ou par des détecteurs quadratiques. Bien que les antennes aient un bon rapport signal sur bruit, leur bande passante est essentiellement limitée par le temps de vie des porteurs. Afin de s'affranchir de cette limite, une méthode de détection électro-optique en espace libre (Free Space Electro-Optics Sampling, FS-EOS) est possible. En 1995, Wu et al. [116], Nahata et al. [117] et Jepsen et al. [118] ont tiré profit de cette technique pour l'expérience de TDS. Nous verrons par la suite que l'échantillonnage électro-optique est un système puissant avec de nombreux avantages, comme une bonne sensibilité et surtout une large bande passante. La figure 1.7a montre un montage couramment utilisé pour la détection électro-optique. Les impulsions "sonde" et THz sont simultanément focalisées dans un cristal électro-optique. Une lame séparatrice transparente aux fréquences THz permet de diriger colinéairement le faisceau sonde avec le faisceau THz. Nous considérons un cristal électro-optique isotrope sous champ nul. La présence du rayonnement térahertz induit une modification de l'ellipsoïde des indices par effet Pockels.

Lorsque le faisceau sonde, polarisé linéairement, est superposé au rayonnement térahertz dans le cristal, sa phase est légèrement modifiée et la polarisation devient elliptique. Une lame quart d'onde modifie cette phase puis un polariseur de Wollaston permet de séparer la sonde en deux faisceaux de polarisations linéaires et orthogonales entre elles. Un détecteur "balancé"<sup>2</sup>, suivi d'une détection synchrone, permet de faire la différence des intensités des deux polarisations, qui est proportionnelle au champ électrique THz. Le photodétecteur balancé permet également en principe de supprimer le bruit d'amplitude en mode commun. L'échantillonnage électro-optique nous permet de connaître la forme de l'impulsion THz.

**Principe de base :** L'échantillonnage électro-optique utilise l'effet Pockels, effet électro-optique linéaire, présent dans les cristaux non centrosymétriques tel que le GaP [119], [120], DAST [121], LiNbO<sub>3</sub> [122], LiTaO<sub>3</sub> [123], [116], le ZnTe [86], [124], [123] . . . Le ZnTe est un des cristaux les plus employés pour des raisons détaillées par la suite. Dans une première approche, nous allons considérer que le champ térahertz noté  $E_r$  se propage à la même vitesse qu'une onde optique de champ électrique

<sup>2</sup>Détecteur balancé : deux détecteurs sont utilisés afin de déterminer une différence d'intensité optique

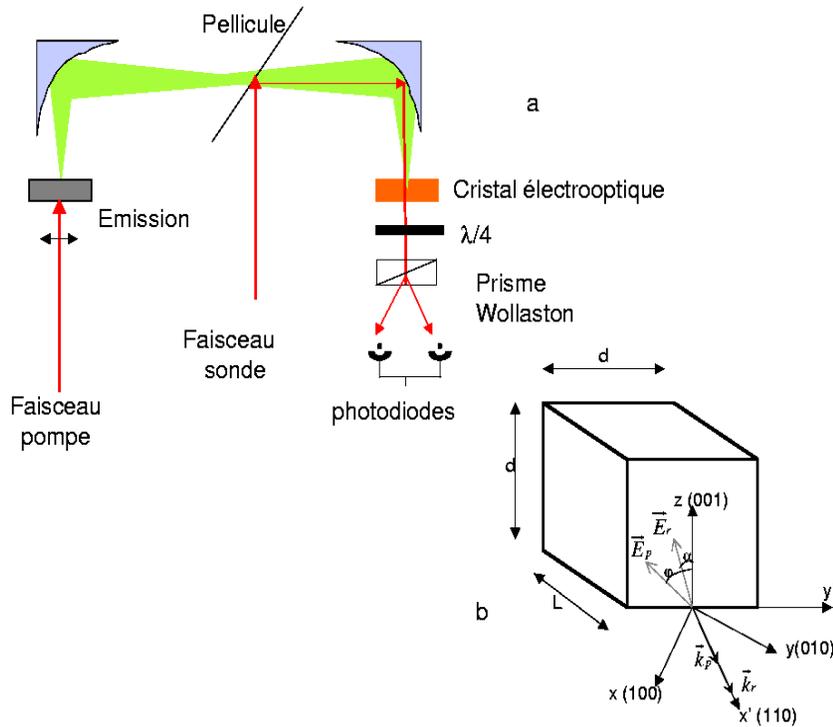


FIG. 1.7 – (a) Montage utilisé pour la détection électro-optique. (b) Schéma du cristal  $\langle 110 \rangle$  ZnTe. Propagation des ondes  $E_r$  (champ THz) et  $E_p$  (champ optique).

$E_p$ , dans un cristal de ZnTe orienté selon l'axe  $\langle 110 \rangle$ . Ainsi, le faisceau optique est en présence d'un champ uniforme et constant lors de sa propagation. Nous considérons aussi que l'onde optique se propage selon  $\vec{k}_p$  colinéairement à  $\vec{k}_r$ , vecteur de propagation de l'onde térahertz (figure 1.7). Le repère  $(x,y,z)$  est le repère principal du cristal sans champ appliqué.  $\alpha$  est l'angle entre  $E_r$  et  $z$ ,  $\varphi$  est l'angle entre  $E_p$  et l'axe  $z$ . Nous nous placerons dans le cas où  $\alpha = 0^\circ$  et  $\varphi = 45^\circ$ . Le cristal de ZnTe présente une structure de type Zinc Blende avec une symétrie  $\bar{4}3m$ . Ce matériau ne possède aucune propriété de biréfringence en l'absence de champ et un tenseur électro-optique, noté  $r$ , dont les coefficients non nuls sont tous égaux, notés  $r_{41}$ .

Ce tenseur électro-optique est le suivant :

$$[r] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{pmatrix}$$

Pour le cristal de ZnTe,  $r_{41}$  est de  $3,9 \text{ pm.V}^{-1}$  pour un champ statique. A partir de ce tenseur, nous obtenons l'ellipsoïde des indices sous champ,  $n$  représente l'indice du cristal en l'absence de champ [125] :

$$\frac{x^2}{n^2} + \frac{y^2}{n^2} + \frac{z^2}{n^2} + 2E_r \cdot r_{41} \cdot x \cdot y = 1 \quad (1.20)$$

La présence du terme mixte  $xy$  dans l'équation 1.20 montre que les axes principaux de l'ellipsoïde des indices ne coïncident plus avec les axes du cristal. Une rotation de  $45^\circ$  autour de l'axe  $z$  nous permet d'aligner l'ellipsoïde avec un nouveau système d'axe noté  $(x', y', z)$  (figure 1.7) tel que :

$$\begin{cases} x = \frac{1}{\sqrt{2}}(y' + x') \\ y = \frac{1}{\sqrt{2}}(y' - x') \\ z = z' \end{cases} \quad (1.21)$$

En insérant l'équation 1.21 dans 1.20, et en supposant un champ électrique faible, les indices sous champ sont :

$$\begin{cases} n_{x'} = n - \frac{1}{2}n^3 E_r r_{41} \\ n_{y'} = n + \frac{1}{2}n^3 E_r r_{41} \\ n_{z'} = n \end{cases} \quad (1.22)$$

L'onde optique se propage selon  $x'$ , les seuls indices intervenant dans le retard de l'impulsion optique sont donc  $n_{y'}$  et  $n_{z'}$ . Le déphasage  $\Delta\phi$  introduit par le cristal de ZnTe d'épaisseur  $L$ , induit par le champ THz, est par conséquent :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} n_{z'} L - \frac{2\pi}{\lambda} n_{y'} L = \frac{\pi}{\lambda} n^3 E_r r_{41} L \quad (1.23)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau sonde. Une lame quart d'onde est placée sur le trajet du faisceau optique. Ses axes principaux sont à  $45^\circ$  des axes  $y'z$  et la matrice de Jones correspondante, dans le repère principal  $(oy'z)$ , est [126] :

$$[W] = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix}$$

Nous rappelons que les deux polarisations ont la même amplitude, noté  $E_p$  puisque  $\varphi=45^\circ$ , mais une des deux est déphasée de  $\Delta\phi$  par rapport à l'autre. Le vecteur de Jones  $\vec{J}_s$ , associé au champ optique, en sortie de la lame quart d'onde, est :

$$\vec{J}_s = [W] \vec{J}_e = \frac{E_p}{2} \begin{pmatrix} 1 + i \cdot e^{i\Delta\Phi} \\ i + e^{i\Delta\Phi} \end{pmatrix} = E_p e^{i\frac{(\Delta\Phi + \frac{\pi}{2})}{2}} \begin{pmatrix} \cos(\frac{\Delta\Phi}{2} + \frac{\pi}{4}) \\ -\sin(\frac{\Delta\Phi}{2} + \frac{\pi}{4}) \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

avec  $\vec{J}_e$  le vecteur de Jones incident, à l'entrée de la lame quart d'onde. En sortie, la polarisation est linéaire et l'angle varie avec le déphasage  $\Delta\Phi$  introduit par le cristal sous champ (figure 1.8).

L'intensité du faisceau en sortie est :

$$I_{opt} = \frac{1}{2} \epsilon_0 c^2 |E_p|^2 \quad (1.25)$$

Un prisme de Wollaston permet de séparer les deux polarisations principales et une paire de photodiodes détecte les deux intensités et fait la différence :

$$\Delta I = I_{y'} - I_{x'} = \epsilon_0 c^2 \frac{|E_p|^2}{2} \cdot \sin(\Delta\phi) = I_{opt} \cdot \sin(\Delta\phi) \quad (1.26)$$

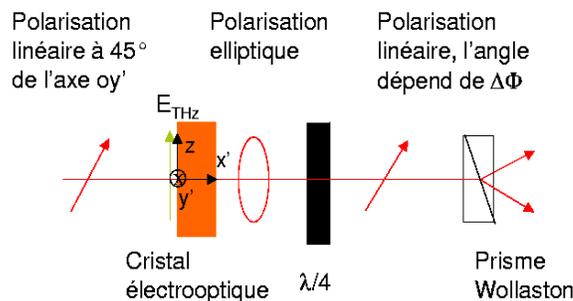


FIG. 1.8 – Etat de polarisation du faisceau sonde.

De plus, nous supposons que le champ électrique est petit.  $\Delta\phi$  peut donc être considéré également faible. Avec l'équation 1.23 et cette hypothèse, la formule 1.26 devient :

$$\Delta I = I_{opt} \frac{\pi}{\lambda} n^3 E_r r_{41} L \quad (1.27)$$

La différence d'intensité  $\Delta I$  est directement proportionnelle au champ électrique TéraHertz. Si le champ électrique n'est plus constant, mais a la forme d'une impulsion, il suffit de faire varier le délai  $t$  entre l'onde térahertz et le faisceau sonde. Un relevé de différentes valeurs de  $\Delta I(t)$  en fonction du temps  $t$  permet d'obtenir le profil temporel de  $E_r(t)$ . Planken et al. [125] ont traité un cas plus général. Ils ont montré l'importance du choix des angles  $\alpha$  et  $\varphi$  pour détecter une variation d'intensité  $\Delta I$  optimale, en particulier, le signal est maximal lorsque  $\varphi = \alpha$  ou  $\varphi = \alpha + 90^\circ$

**Réponse spectrale :** La discussion précédente est basée sur un champ électrique statique. Cependant, nous devons traiter le cas de deux impulsions de spectre différent. La réponse du système est limitée par deux facteurs. Le premier est la largeur de l'impulsion optique. Cette impulsion a une durée temporelle et donc sonde le champ térahertz sur cette largeur d'impulsion. La différence d'intensité dépend directement de la convolution entre le champ électrique térahertz et l'intensité du faisceau sonde (voir relation 1.27) :

$$\Delta I(t) \propto E_r * I_p(t) \quad (1.28)$$

Dans le cas de laser femtoseconde, cette limitation peut être négligée au moins dans une première analyse et nous considérons une impulsion optique de Dirac centrée à la longueur d'onde  $\lambda$  pour la forme temporelle de la sonde. La relation 1.28 devient

$$\Delta I(t) \propto E_r(t) \quad (1.29)$$

et  $\Delta I$  a une forme identique à celle de l'impulsion THz.

Le second facteur concerne la dispersion. Si l'impulsion optique a une vitesse différente de celle de l'impulsion Tértaahertz, la sonde n'échantillonne pas toujours la même position du rayonnement. Ceci a pour conséquence d'élargir la forme temporelle échantillonnée. Il est donc évident qu'un cristal de faible épaisseur est préférable pour éviter un élargissement trop important. Cette différence de vitesse est représentée par le désaccord des vitesses de groupe (Group Velocity Mismatch) qui est le rapport entre la différence d'indices et la vitesse de la lumière [123]. Afin de noter cet élargissement, calculons la réponse en fréquence du cristal qui agit directement sur la forme du signal. Pour cela, nous traitons le cas simple d'une onde térahertz monochromatique,  $exp(i2\pi\nu t)$ , de fréquence  $\nu$ , sondée par une impulsion optique de Dirac. Après avoir parcouru une distance  $L$  dans le cristal, la différence de temps accumulée  $\delta(\Omega)$ , entre ces deux ondes, due au GVM est :

$$\delta(\nu) = \frac{n_g(\lambda) - n(\nu)}{c} \cdot L = (GVM) \cdot L \quad (1.30)$$

où  $n_g(\lambda)$  est l'indice optique de groupe et  $n(\nu)$  est l'indice optique à la fréquence  $\omega$ . Dans cette analyse, le faisceau optique sonde directement le champ Tértaahertz. La réponse en fréquence, notée  $G(\nu)$ , est donnée par la moyenne temporelle du champ Tértaahertz sondé sur le temps  $\delta(\nu)$  [120].

$$G(\nu) = \frac{t(\nu)}{\delta(\nu)} \int_0^{\delta(\nu)} exp(i2\pi\nu t) dt \quad (1.31)$$

Soit,

$$|G(\nu)| = t(\nu) \cdot \frac{sin(\pi \cdot \nu \cdot \delta(\nu))}{\pi \nu \delta(\nu)} = t(\nu) \cdot sinc(\nu \cdot \delta(\nu)) \quad (1.32)$$

avec  $t(\nu)$ , coefficient de Fresnel en transmission. Pour une incidence normale :  $t(\nu) = \frac{2}{n(\nu)+1}$ . Nous devons donc multiplier l'expression 1.26 par 1.32 :

$$\Delta I(\nu) = I_{opt} \frac{\pi}{\lambda} n^3 r_{41} L |G(\nu)| E_r(\nu) \quad (1.33)$$

Nous avons négligé les multiples réflexions dans le cristal des faisceaux sonde et Tértaahertz, ainsi que la dispersion du coefficient du tenseur électro-optique  $r_{41}$  qui modifie également la forme de la réponse [119].

L'indice optique du cristal de ZnTe à la fréquence  $\nu$ ,  $n$ , et celui à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $n_o$ , sont donnés par les formules de Sellmeier suivantes [86] :

$$n_o^2(\lambda) = 4,27 + \frac{3,01 \cdot \lambda^2}{(\lambda^2 - 0.142)} \quad (1.34)$$

$$n^2(\nu) = \frac{(289.27 - 6 \cdot \nu^2)}{(29.16 - \nu^2)} \quad (1.35)$$

avec  $\nu$  en THz et  $\lambda$  en  $\mu\text{m}$ . L'indice à 800 nm vaut 2.85. L'indice de groupe est donné par  $n_g(\lambda) = n_o - \frac{dn_o}{d\lambda} \cdot \lambda$ .

La figure 1.9 représente la partie réelle de l'indice à  $\nu$  et l'indice de groupe à  $\lambda$ . La divergence présente indique une dispersion, associée à une absorption, importante dans le cristal de ZnTe autour de 5,3 THz (bande de Restrahlen). Une onde Téraherz de fréquence 2 THz et une onde optique à 800nm se propagent dans un indice identique d'environ 3.2, et le GVM est nul. La réponse en fréquence (relation 1.32) est représentée sur la figure 1.10 pour différentes épaisseurs de ZnTe avec une longueur d'onde de 800 nm. Nous pouvons confirmer les remarques précédentes. En effet, la réponse spectrale dépend fortement de la longueur du cristal dans lequel les ondes se propagent. Plus la longueur L est faible, plus la bande passante est élevée. Dans le cas extrême où L= 30 mm, la bande passante est quasi nulle. Les fréquences ultimes atteintes pour L=3 mm, L=350  $\mu\text{m}$ , L=50  $\mu\text{m}$ , sont respectivement d'environ 2 THz, 3,2 THz, et 4,6 THz. Pour L=50  $\mu\text{m}$ , la réponse est plate jusqu'à 2,5 THz. Nous voyons l'avantage d'avoir un cristal de faible épaisseur. Expérimentalement, nous avons opté pour un cristal de ZnTe de longueur L=350  $\mu\text{m}$  (0.350x10x10 mm). Cependant, une faible épaisseur signifie également une courte interaction entre le faisceau sonde et le rayonnement dans le cristal. La sensibilité est donc plus faible que dans le cas d'un cristal plus épais (relation 1.27 et 1.33). Il s'agit de faire un compromis entre la sensibilité et la bande passante (relation 1.33). Un autre paramètre à prendre en compte pour le choix du matériau est la figure de mérite F donnée par  $F = t(\omega) \cdot r_{41} \cdot n^3(\lambda) = \frac{2 \cdot r_{41} \cdot n^3(\lambda)}{1+n(\nu)}$  en  $\text{pm.V}^{-1}$ . Le paramètre F reflète la valeur de  $r_{41} \cdot n^3(\lambda)$  et donc le terme de sensibilité (relation 1.27). Une valeur élevée de ce coefficient, et donc de F, permet d'obtenir un signal important.

En résumé, un bon matériau électro-optique doit posséder une faible valeur du GVM et une figure de mérite élevée. Pour cette raison, le ZnTe ainsi que DAST sont de bons candidats pour la détection électro-optique [123].

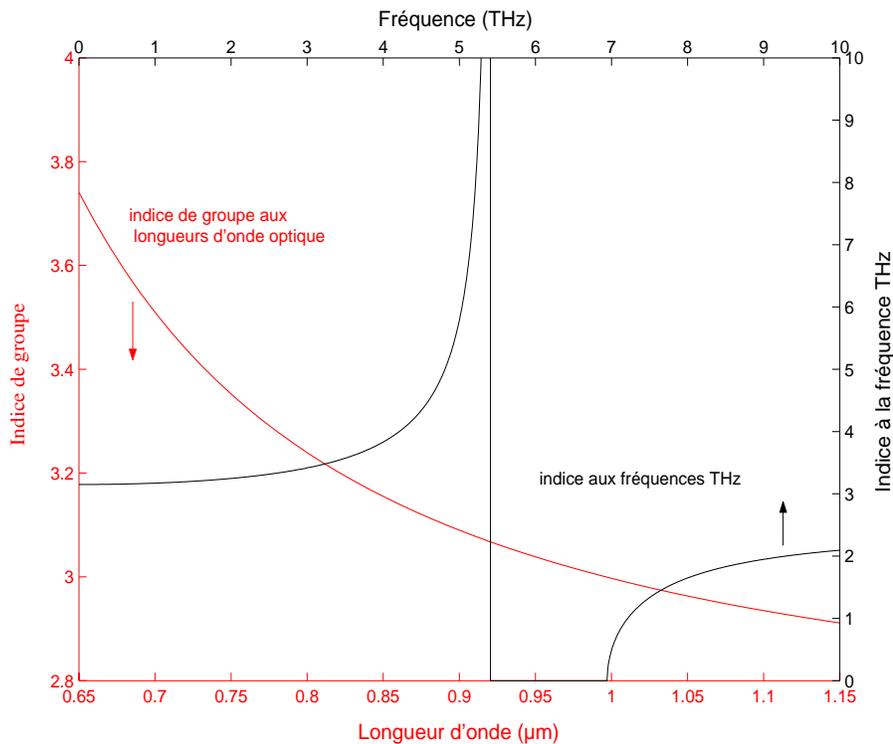


FIG. 1.9 – Indice du cristal de ZnTe aux fréquences THz (partie réelle) et aux longueurs d'onde autour de 800 nm.

### 1.3.2.3 Comparaison des détections photoconductive et électro-optique

Les détections photoconductive et électro-optique sont toutes deux cohérentes. A faible fréquence de modulation (quelques kHz), l'antenne photoconductive offre un meilleur signal sur bruit d'au moins deux ordres de grandeur, à basse fréquence que dans le cas d'une détection électro-optique, pour une puissance THz identique [6], [127]. La détection FS-EOS est une technique très sensible aux bruits du laser et aux bruits basses fréquences mécaniques et acoustiques puisqu'un faible changement de polarisation est détecté sur le faisceau sonde alors que les antennes photoconductives détectent directement un courant induit par le champ électrique (peu de cause extérieure peuvent induire un tel courant). Au-delà de 3-4 THz, la sensibilité de l'antenne diminue alors que celle de la détection électro-optique reste acceptable pour une épaisseur suffisamment petite [6], [127]. Ceci s'explique par le fait que la détection électro-optique est un effet "sans conversion" et donc rapide. Pour obtenir un spectre large, il serait souhaitable de travailler avec un cristal électro-optique en détection. Pour éviter l'influence du bruit sur la détection électro-optique, une modulation plus rapide (de l'ordre du MHz) peut être mise en place et ainsi le rapport signal sur bruit devient comparable à celle d'une antenne. Une telle modulation reste difficile pour une détection photoconductive à cause des faibles bandes passantes du matériel électronique, notamment les préamplificateurs de courant.

Il est aussi à noter que l'antenne d'émission, possède également sa propre bande passante qui limite de ce fait la bande spectrale accessible. Pour palier ce problème, il est judicieux d'émettre par rectification optique. Q. Wu et al. [67] a obtenu un spectre qui s'étend jusqu'à 37 THz avec

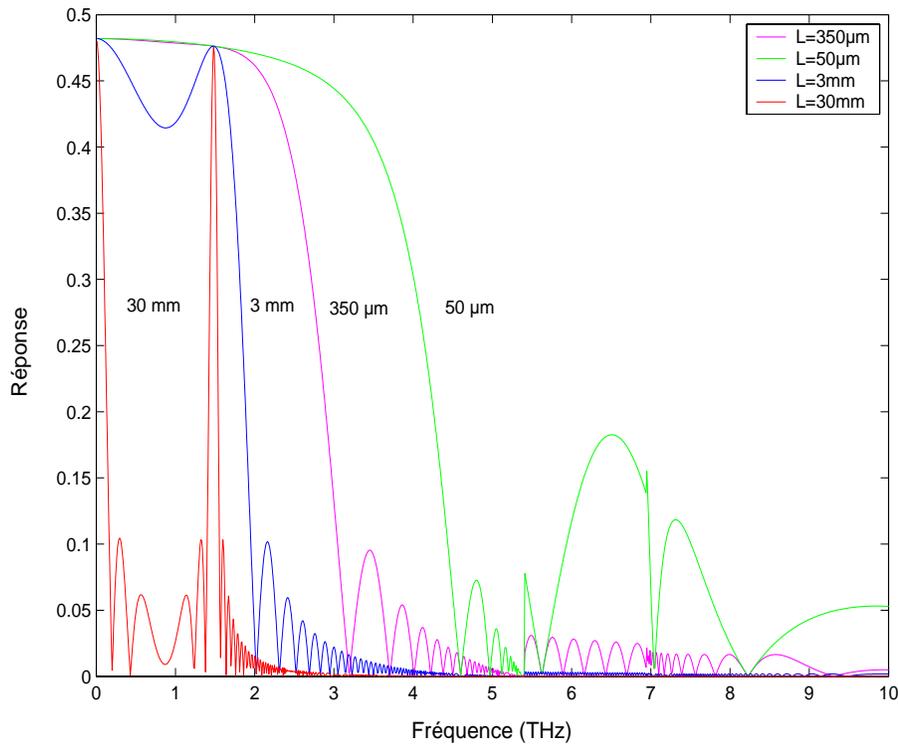


FIG. 1.10 – Réponse  $|G(\nu)|$  de la détection -optique à des épaisseurs différentes : 350  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 3 mm et 30 mm.

une émission par rectification optique et une détection électro-optique par échantillonnage. Ceci est intéressant puisque le spectre s'étend jusqu'aux fréquences infrarouges moyens, zone où il existe des bandes de vibrations. Cependant, récemment, Kono et al ont montré que la détection photoconductive est possible jusqu'à environ 50 THz, avec une émission par rectification optique et avec une impulsion sonde suffisamment courte (15 fs). Le semiconducteur utilisé est le LT-GaAs avec une copropagation des impulsions THz et sonde pour éviter l'absorption et la dispersion dans le substrat [128].

## 1.4 Caractérisation des antennes

### 1.4.1 Puissance estimée

#### 1.4.1.1 Antennes dipôles (espace inter-électrode = 5 $\mu\text{m}$ )

Les antennes présentées sur la figure 1.4 ont été testées en mesurant l'évolution de la puissance rayonnée sur tout le spectre avec différents paramètres (tension et puissance optique). Pour cela, seul le faisceau pompe a été focalisé pour exciter ces antennes avec un objectif de microscope (X20, 0,4 ON). Des courants moyens de 67,9  $\mu\text{A}$  et 62,8  $\mu\text{A}$  circulent respectivement dans les antennes  $A_1$  et  $A_2$ , à une puissance optique de 94 mW et une tension de 20 V, soit des courants crêtes de 0,89 A et 0,83 A. Une lentille hémisphérique en silicium est accolée sur le substrat des antennes. Le rayonnement est ensuite focalisé sur le bolomètre par un miroir parabolique ( $f=60$  mm) placé à 27 cm de

l'antenne. Les mesures présentées à la figure 1.11 montrent une dépendance quadratique de la puissance THz. Le champ électrique THz évolue donc linéairement avec le champ statique appliqué. Ce résultat est bien en accord avec la relation 1.9. De plus, dans des conditions d'excitation identiques, l'antenne  $A_2$  rayonne 30 % plus qu'une antenne  $A_1$  grâce à un champ ponctuel plus intense créé par la structure aiguë de l'antenne. En effet, des calculs électrostatiques montrent que le champ électrique est plus intense lorsque l'antenne est en forme de pointe à ses extrémités et décalée horizontalement ce qui permet d'obtenir un rayonnement plus intense [109]. De même, ces antennes sont également plus sensibles en détection avec une bande passante semblable [109]. Les puissances émises estimées par les antennes  $A_2$  et  $A_1$  et détectées par le bolomètre sont estimées par la réponse du détecteur et sont respectivement 71,1 nW et 50 nW pour une tension de 20 V et une excitation optique de 94 mW.

La figure 1.12 illustre la dépendance en puissance optique de la puissance THz pour une tension de 15 V. Une saturation du rayonnement est clairement observée, qui est plus prononcée pour l'antenne classique  $A_1$ . L'antenne  $A_2$  a donc également un avantage en terme de saturation. La forme théorique 1.14 a été ajustée sur les courbes expérimentales en trait plein (figure 1.12). Le bon accord entre l'expérience et la théorie montre qu'il est possible d'attribuer la saturation observée à un effet d'écran comme nous l'avons déduit du modèle.

De l'ensemble de ces mesures, nous pouvons faire la conclusion suivante : même si les hypothèses du modèle théorique exposé en 1.2 ne sont pas tout à fait adaptées de part les dimensions des émetteurs, il permet cependant d'interpréter et d'expliquer ces premières observations.

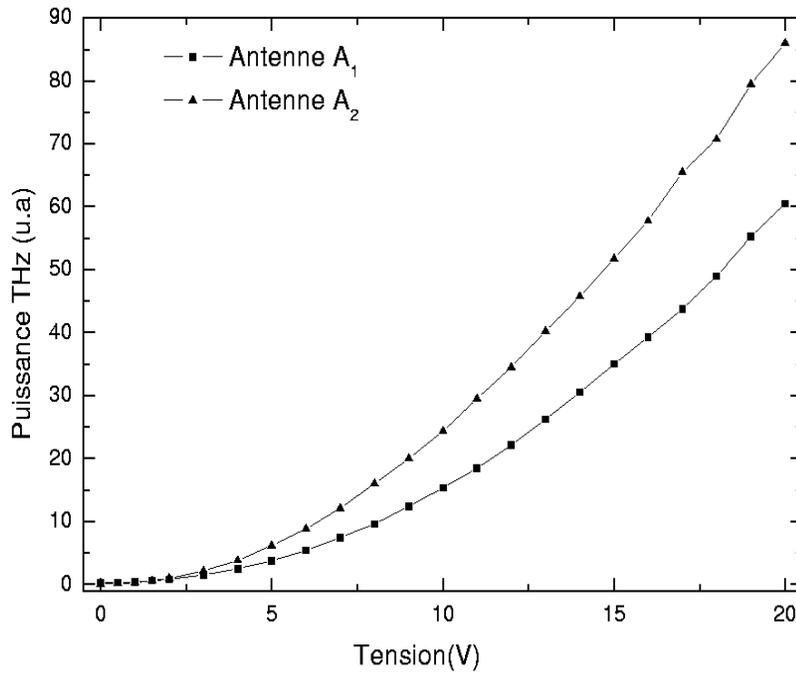


FIG. 1.11 – Comportement quadratique de la puissance THz (en unités arbitraires) avec la tension (V) pour les antennes dipôles A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>. La puissance optique moyenne est de 94 mW.

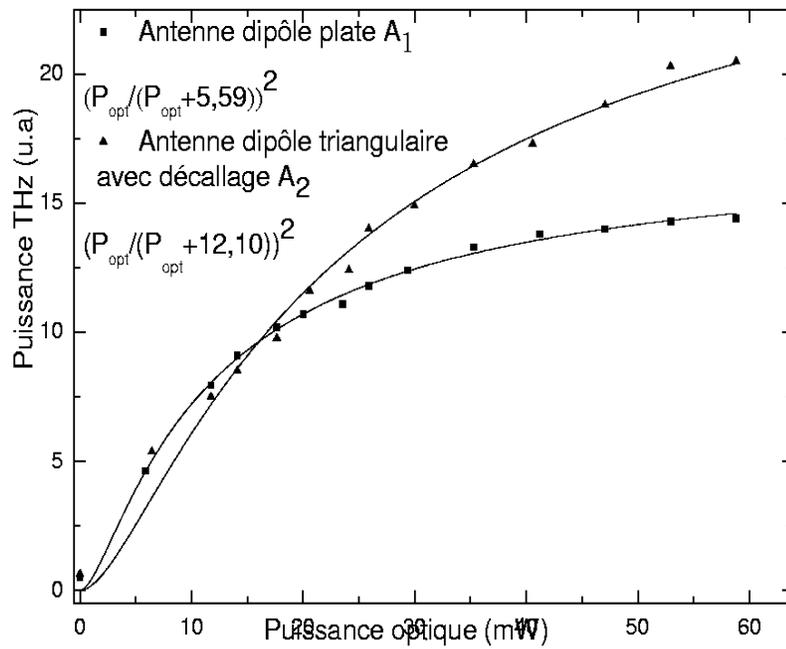


FIG. 1.12 – Saturation de la puissance rayonnée (en unités arbitraires) avec la puissance optique (en mW) pour les antennes dipôles. La tension est de 15 V.

### 1.4.1.2 Antennes à larges ouvertures (espace inter-électrode = 5mm) : un rayonnement plus intense

A la vue de ces premières expériences, les antennes dipôles ne rayonnent que des puissances relativement faibles, de l'ordre de quelques dizaines de nW. Une alternative est d'utiliser une antenne dont l'espace inter-électrode est large devant les longueurs d'onde émises : les antennes à large ouverture. Elles permettent d'obtenir des puissances moyennes et crêtes plus importantes. Deux électrodes espacées de quelques millimètres sont déposées sur un semiconducteur. En raison de ces dimensions, aucun moyen lithographique n'est nécessaire et ces antennes peuvent être réalisées au sein du LPCA. De plus, aucune structure d'antenne n'est nécessaire. Parce que la dimension est grande devant les longueurs d'onde d'émission, le rayonnement émerge colinéairement avec le faisceau optique excitateur ce qui permet de diriger l'impulsion THz [129]. Le formalisme du paragraphe 1.2 est donc bien adapté. Dans notre cas, le matériau utilisé est le Si-AsGa et l'espace inter-électrode est de 5 mm. La surface illuminée par le laser de pompe est donc plus importante que précédemment et ainsi, il est possible d'éclairer l'antenne par des puissances moyennes plus importantes.

L'utilisation d'amplificateur régénératif est de ce fait nécessaire et la puissance crête THz en est augmentée. L'amplificateur du laboratoire est un dispositif de la société COHERENT avec le Ti :Sa comme milieu à gain. Le taux de répétition est de 200 kHz avec une largeur d'impulsion de 300 fs. L'énergie par impulsion est de  $4 \mu W$ . La position du miroir ( $f=60$  mm) est identique à celle utilisée pour la caractérisation des antennes dipôles (distance antenne-miroir = 27 cm). Le courant moyen est 2,9 mA pour une tension de 250 V ( $E_b=5 \cdot 10^4$  V.m<sup>-1</sup>) et une puissance moyenne de 300 mW, soit un courant crête estimé à 14,5 kA. On remarquera que le champ statique moyen appliqué est environ 100 fois plus faible que celui présent dans les antennes dipôles. Pour des tensions bien plus élevées, l'antenne est détériorée par échauffement (par l'impulsion optique et par effet joule).

La dépendance de la puissance THz émise avec la tension appliquée est montrée à la figure 1.13. La courbe en trait plein correspond à un ajustement par une forme parabolique. Ce comportement est également en accord avec celui déduit du modèle (relation 1.9). La puissance émise estimée est de  $0,5 \mu W$  à une tension de 400 V et une puissance optique moyenne de 600 mW.

La figure 1.14 illustre l'évolution de la puissance THz émise avec la puissance optique pour une tension de 300 V. Le trait plein correspond à un ajustement par la forme 1.14 qui montre un début de saturation. D'autres mesures dans des conditions d'excitations plus importantes sont nécessaires pour confirmer cette tendance.

En introduisant sur le trajet THz une lentille ( $f=25$  mm), on obtient une puissance d'une dizaine de  $\mu W$ , soit deux ordres de grandeur de plus que celle émise par une antenne dipôle. En supposant le comportement quadratique de la figure 1.13 et la saturation de la figure 1.14, nous estimons une puissance THz de l'ordre de  $40 \mu W$ . L'antenne à large ouverture offre plus de puissance que dans le cas d'antennes dipôles. Un détecteur pyroélectrique est donc adéquat à la mesure de ce signal.

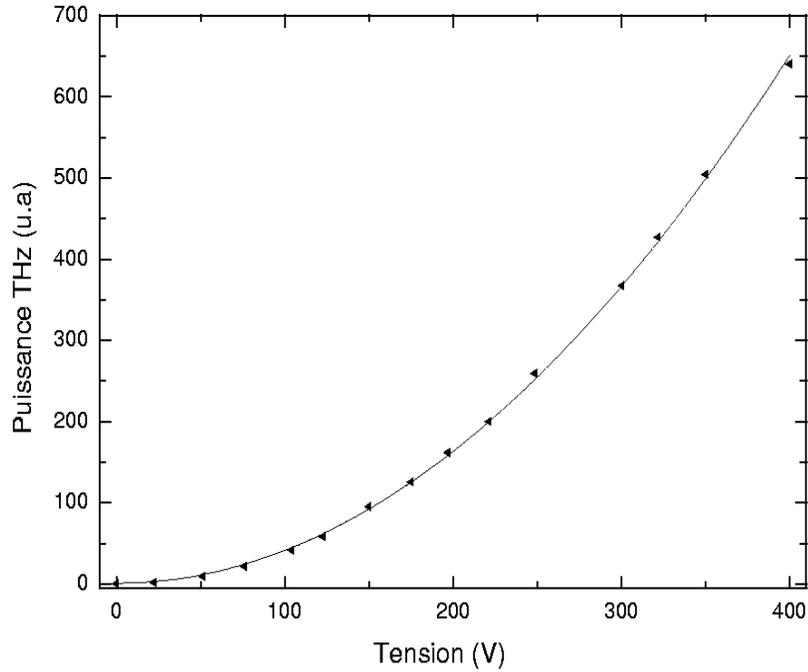


FIG. 1.13 – Comportement quadratique de la puissance THz (en unités arbitraires) avec la tension (V) pour une antenne large ouverture. La puissance optique moyenne est 600 mW. Le trait plein correspond à un ajustement par une forme parabolique.

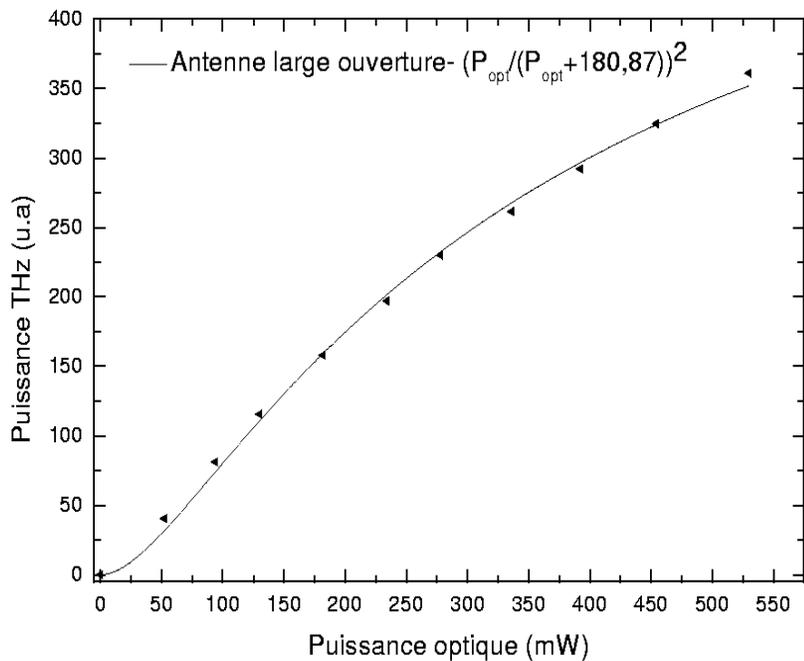


FIG. 1.14 – Saturation de la puissance rayonnée (en unité arbitraire) avec la puissance optique moyenne (en mW) pour une antenne à large ouverture. La tension est de 300 V. Le trait plein correspond à un ajustement par une forme de saturation (relation 1.14).

## 1.4.2 Spectre-TDS

Nous allons mesurer les spectres rayonnés par les antennes par spectroscopie résolue en temps. Différentes combinaisons entre les systèmes d'émission et de réception (émission-réception) sont possibles et nous allons uniquement développer deux types de configurations.

### 1.4.2.1 Antenne dipôle-Antenne dipôle

Le banc de spectroscopie résolue en temps (figure 1.1) a été mis en place avec une détection par échantillonnage photoconductif. Les antennes  $A_2$  sont utilisées pour l'émission et pour la réception de l'impulsion THz. Les puissances optiques de pompe et de sonde sont 40 mW et une tension de 10 V est appliquée sur l'antenne émettrice. Cette tension est modulée en créneau à 36 kHz pour permettre une détection synchrone. Une distance de 40 cm sépare les deux miroirs paraboliques ( $f=120$  mm). Le rayon de ceinture (waist) est de 5 mm entre ces miroirs avec une divergence de 38 mrad. Une forme temporelle typique est illustrée à la figure 1.15. Le signal détecté est de quelques nA et le temps entre le maximum et le minimum de cette forme bipolaire est de 1,1 ps avec une résolution de 220 fs. Le rapport signal sur bruit est supérieur à 5000 avec une constante de temps de 100 ms à la détection synchrone. Nous définissons ce rapport comme la valeur du maximum (en nA) divisé par l'écart type (rms), correspondant au bruit, pendant 5 ps avant l'impulsion. Par transformée de Fourier numérique, on accède au spectre qui commence à quelques GHz et qui s'étend jusqu'à 1,2 THz avec une résolution de 2 GHz (figure 1.16). Un spectre qui s'étend sur plus d'une décade est donc obtenu en quelques minutes avec presque 40 dB de dynamique. Le maximum de densité spectrale de puissance se situe autour de 350 GHz et ne correspond pas à la fréquence de résonance attendue pour une antenne dipôle. Plusieurs groupes n'ont pas observé cette résonance [64], [107]. Les raies d'absorption observées sur le spectre proviennent de la vapeur d'eau présente sur le trajet THz. Cette propagation "atmosphérique" peut être en partie responsable de notre bande spectrale limitée : au-delà de 1 THz, les raies d'absorption de la vapeur d'eau deviennent nombreuses. Un flux d'azote peut être envisagé pour palier ce problème. La limitation de ce spectre peut provenir de plusieurs phénomènes supplémentaires. D'une part, l'impulsion optique est relativement large par rapport à d'autres groupes (100 fs au lieu de 15 fs). Le spectre est également limité par la bande passante des antennes en émission et en réception et par les propriétés du semiconducteur. Pour estimer la bande passante de l'antenne émettrice, une détection électro-optique doit être mise en place dans un proche avenir.

La résolution spectrale est définie par le délai maximum de l'enregistrement, qui lui est limité par le rapport signal sur bruit. Un compromis doit être également pris en compte entre la résolution, le rapport signal sur bruit et la rapidité de l'expérience.

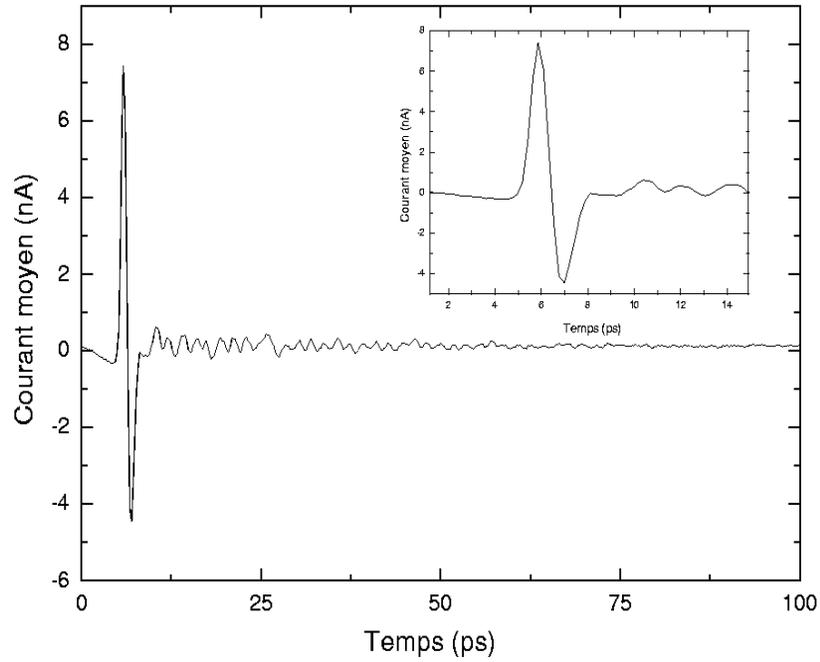


FIG. 1.15 – *Forme temporelle de référence. Des antennes dipôles ont été utilisées à la fois en émission et en réception. Les puissances optiques moyennes de pompe et de sonde sont 40 mW et la tension appliquée à l'antenne émettrice est de 10 V.*

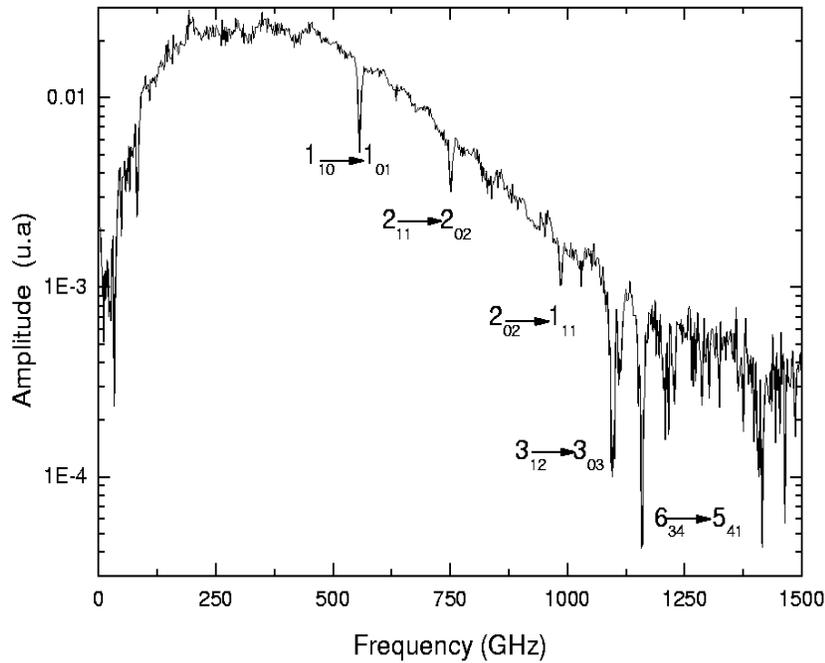


FIG. 1.16 – *Spectre obtenu par transformée de Fourier. Des antennes dipôles ont été utilisées à la fois en émission et en réception. Les transitions d'absorption observées proviennent de la vapeur d'eau présente sur le trajet THz.*

### 1.4.2.2 Antenne large ouverture-Détection électro-optique

Dans cette partie, l'émission THz est assurée par une antenne à large ouverture et la détection se fait par échantillonnage électro-optique (figure 1.7). Un polariseur de Glan-Thomson est placé sur le faisceau sonde afin d'assurer la polarisation rectiligne, et le cristal de  $\langle 110 \rangle$  ZnTe peut être orienté par rotation sur lui-même. Le faisceau sonde, de puissance moyenne  $580 \mu\text{W}$ , est focalisé dans le cristal. L'antenne est excitée par des impulsions optiques, issues de l'amplificateur régénératif, dont la puissance moyenne est de  $400 \text{ mW}$  et la tension appliquée est de  $600 \text{ V}$ . La figure 1.17 montre la forme temporelle observée. Le temps entre le maximum et le minimum est mesuré à  $1,7 \text{ ps}$ , soit  $1,5$  fois plus important que précédemment. Les pics secondaires principaux présents sont espacés de  $7,65 \text{ ps}$  et correspondent à un effet Fabry Pérot dans le substrat. Sur le spectre (figure 1.18), ces oscillations sont également observées avec un espacement de  $140 \text{ GHz}$ . Le spectre s'étend aussi jusqu'à environ  $1,2 \text{ THz}$  avec un maximum autour de  $130 \text{ GHz}$ .

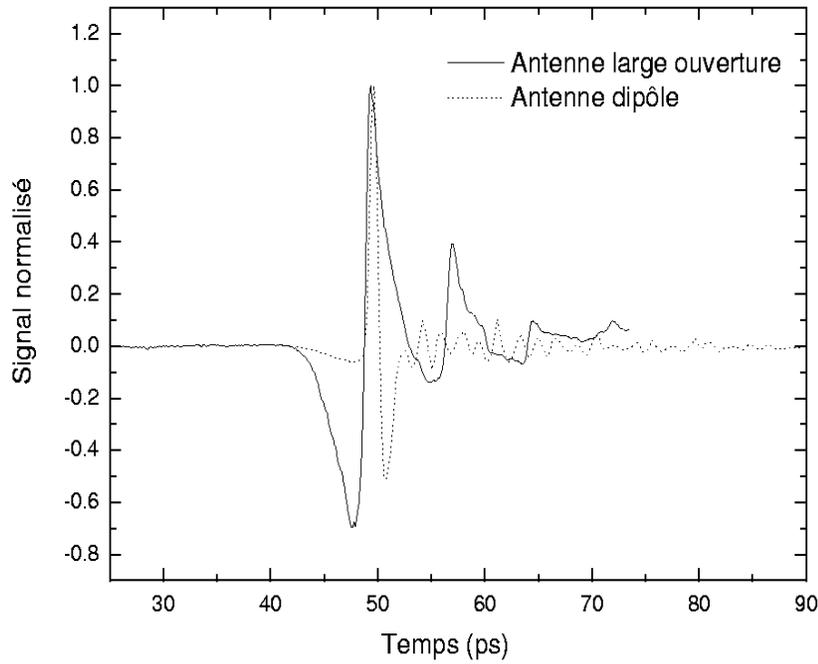


FIG. 1.17 – *Forme temporelle de référence. Une antenne à large ouverture est utilisée en émission. La puissance optique moyenne est de 400 mW pour une tension de 600 V. La forme temporelle est échantillonnée par une détection électro-optique pour l'antenne à large ouverture (trait plein). La forme temporelle de la figure 1.15 est superposée (pointillé).*

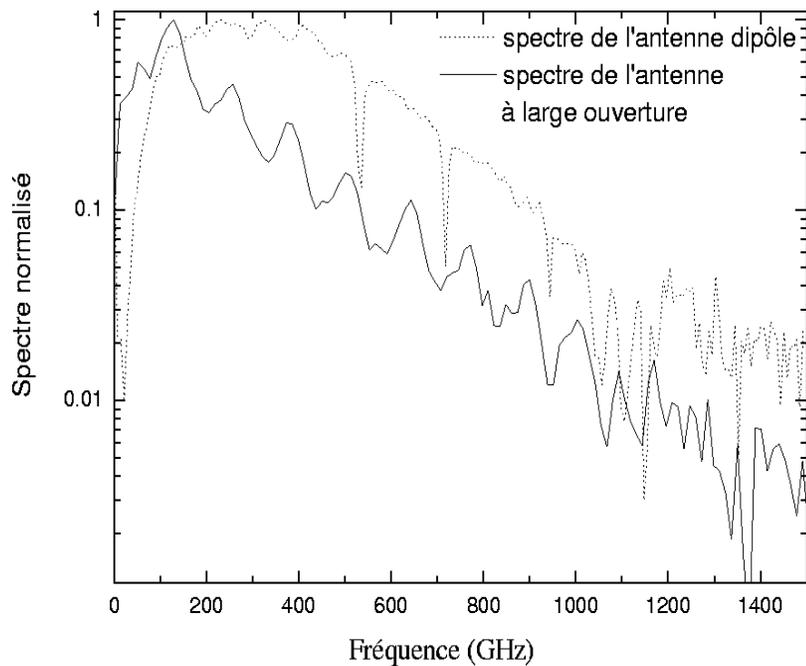


FIG. 1.18 – *Spectre obtenu par transformée de Fourier des formes de la figure 1.17. Une antenne à large ouverture et un cristal électro-optique sont respectivement utilisés pour l'émission et la réception.*

### 1.4.2.3 Comparaison des formes temporelles et spectres enregistrées

Sur ces figures 1.17 et 1.18 sont superposées (en pointillés) les formes précédentes enregistrées avec des antennes dipôles. Les spectres ont environ la même dynamique, mais le spectre de l'antenne dipôle est plus plat autour de 350 GHz. Ce résultat est probablement dû aux matériaux utilisés. Le semiconducteur de l'antenne à large ouverture est le Si-GaAs, dont le temps de vie des porteurs de charges est plus long que pour le semiconducteur de l'antenne dipôle. L'antenne à large ouverture rayonne principalement à basse fréquence comparée à l'antenne dipôle. Comme nous avons vu précédemment (partie 1.3.2), un long dipôle favorise l'émission basse fréquence. Dans le cas extrême de l'antenne à large ouverture, ce résultat est également vérifié. La durée de la forme temporelle générée par l'antenne à large ouverture est plus courte que celle rayonnée par l'antenne dipôle, et correspond donc à une étendue spectrale (à 3 dB) plus étroite. La comparaison des antennes émettrices n'est pas aisée puisque le système de détection, les semi-conducteurs, et les parcours THz ne sont pas identiques. De plus, les sources optiques d'excitation optique, ainsi que les distances laser-émetteur sont différents. Cependant, du point de vue de la bande passante, le banc de spectroscopie résolue en temps avec les antennes dipôles est plus adapté à des études spectroscopiques et nous exploiterons cette configuration dans toute la suite. Une des perspectives du banc est l'utilisation conjointe d'une antenne dipôle et d'un échantillonnage électro-optique.

## 1.5 Application : signaux de précession libre

Malgré la résolution médiocre, rendant l'étude spectrale de gaz peu adéquate, le banc de spectroscopie résolue en temps peut être utilisé pour comprendre certains phénomènes physiques. Dans cette partie, une étude expérimentale et théorique d'effets transitoires cohérents est décrite dans le domaine térahertz en excitant des molécules et en détectant des signaux de précession libre réémis par le gaz. Nous avons choisi la molécule de sulfure de carbonyle (OCS) comme exemple afin d'étudier expérimentalement la modification de la forme temporelle et de comprendre la réponse en appliquant un modèle théorique simple. Ces formes transitoires cohérentes ont été vues et traitées pour la première fois par H.Harde et D. Grischkowsky en 1991 [83]. La figure 1.19 rappelle le spectromètre utilisé.

### 1.5.1 Expérience

L'absorption du rayonnement électromagnétique par une molécule est la manifestation de l'interaction entre le champ électromagnétique et le moment dipolaire électrique de la molécule. Les transitions observées dans le domaine THz sont des transitions de rotation pure et ne sont observées que si la molécule possède un moment dipolaire permanent. Il s'agit des transitions de rotation à l'intérieur d'un état de vibration dans un même état électronique. Les transitions d'absorption observées correspondent à des transitions d'un niveau de rotation caractérisé par un nombre quantique de rotation  $J$  associé au moment cinétique de la molécule vers le niveau  $J+1$ . Grâce au caractère large bande du banc de spectroscopie résolue en temps (TDS), les transitions de la molécule de sulfure de carbonyle de  $J = 10$  à  $70$  sont excitées simultanément. Le sulfure de carbonyle (OCS) est une molécule linéaire et l'énergie des niveaux de rotation dans l'état fondamental s'écrit [130] :

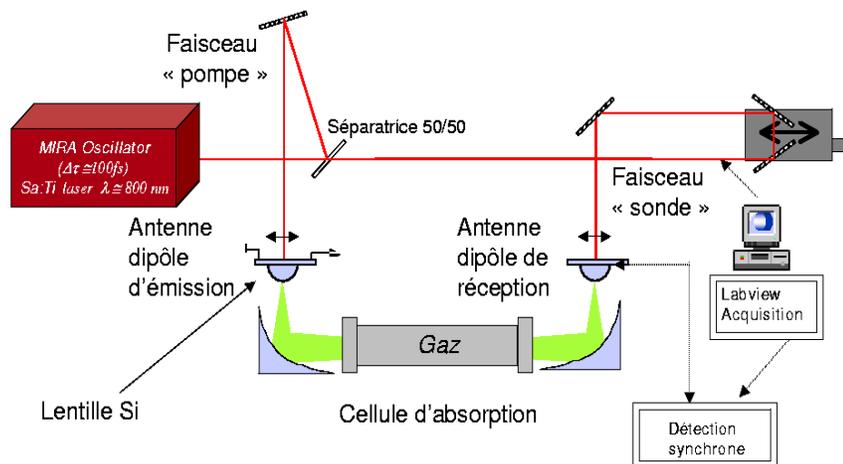


FIG. 1.19 – Schéma détaillé d'une expérience de spectroscopie résolue en temps avec des antennes dipôles en émission et réception.

$$E(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (1.36)$$

avec  $h$  constante de Planck,  $B$  constante de rotation de la molécule et  $D$  constante de distorsion centrifuge, terme tenant compte de la non rigidité de la molécule.

Les fréquences des transitions d'absorption de  $J$  à  $J + 1$  sont donc données par

$$\nu_J = \omega_J/2\pi = 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3 \quad (1.37)$$

Dans l'approximation du rotateur rigide, où seul le premier terme est conservé, les transitions sont équidistantes et espacées de  $2B$ , environ 12 GHz. Pour la molécule de sulfure de carbone,  $B=6,0815$  GHz et  $D=1,3$  kHz soit  $D/B \cong 10^{-6}$  [131]. A faible valeur de  $J$ , la contribution du terme de distorsion centrifuge est donc négligeable mais à  $J=56$ , ce terme devient de l'ordre du GHz, soit de l'ordre de la résolution de l'expérience. Un exemple de spectre d'absorption est montré sur la figure 1.20 pour une cellule d'absorption de 58 cm contenant 395 mbar de sulfure de carbone. Seules les transitions de l'espèce isotopique la plus abondante sont observées. Le tableau 1.2 liste quelques fréquences des transitions observées sur cette figure avec l'écart par rapport à celles issues de la base de données JPL [132]. Les pleines largeurs à mi-hauteur expérimentales en régime collisionnel, noté  $\Delta\nu$ , sont également listées dans ce tableau. Toutes ces données expérimentales ont été déduites d'un ajustement par une forme de Lorentz. D'importantes pressions (pression supérieure à 400 mbar) ont généralement été utilisées pour connaître la position et les largeurs des transitions afin de limiter l'influence de la faible résolution puisque la largeur de Lorentz augmente linéairement avec la pression.

La résolution réelle est de l'ordre de 2 GHz. Pour améliorer artificiellement cette résolution, déter-

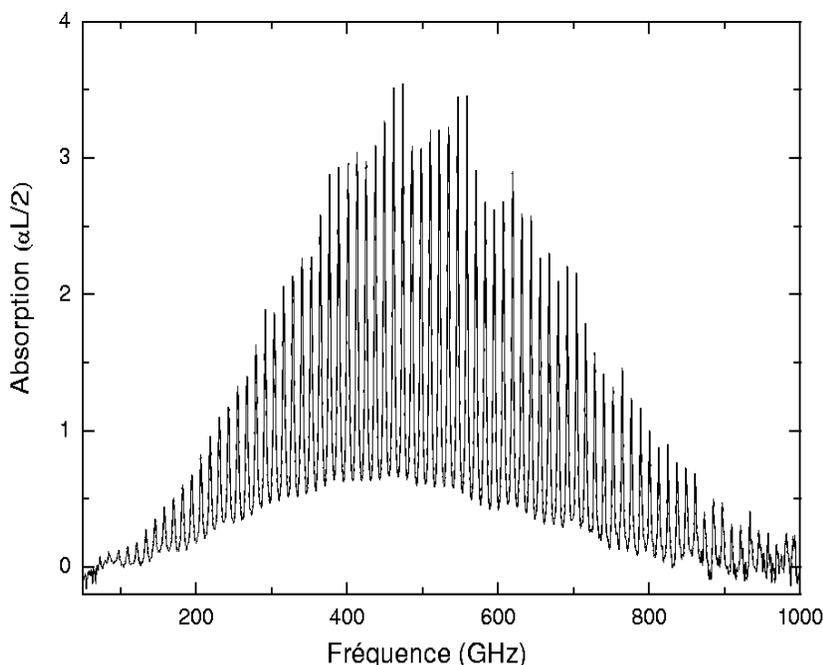


FIG. 1.20 – Spectre d'absorption de 395 mbar de sulfure de carbonyle. La longueur, notée  $L$ , de la cellule est de 58 cm.

minée par l'inverse de la durée de l'enregistrement, les formes temporelles ont été prolongées jusqu'à 3,7 ns au lieu de 450 ps initialement. La résolution est alors inférieure au GHz. L'écart en fréquence dans le tableau est donc de l'ordre de la résolution. Cependant cette extension est purement artificielle puisqu'elle n'apporte pas d'information supplémentaire mais permet une meilleure représentation. Ces données ont été répétées à quatre pressions différentes afin d'en déduire un coefficient d'autoélargissement moyen. L'évolution de ce coefficient avec le nombre quantique  $J$  est illustrée sur la figure 1.21. Une forme ajustée issue de [111] et de [133] est superposée à la précédente. Même si la résolution de notre banc n'est pas adéquate pour faire des mesures d'intensités ou d'élargissement de raies, il permet, cependant, d'obtenir un comportement moyen et global. A hautes et basses valeurs de  $J$ , les surfaces efficaces (et intensités de raies) des transitions de OCS sont moins intenses ce qui explique le désaccord plus important entre les deux courbes.

Après passage de l'impulsion térahertz à travers ce gaz, une série d'impulsions transitoires équidistantes, appelée signal de précession libre est observée. L'amplitude de ces transitoires diminue au cours du temps. L'impulsion THz incidente excite simultanément toutes les transitions et les molécules polarisées par cette excitation réémettent des signaux cohérents à des fréquences multiples de  $2B$  correspondant à l'écart entre chaque transition de rotation pure, dans l'approximation du rotateur rigide (relation 1.37 en négligeant le second terme). Ces signaux interagissent constructivement pour donner des impulsions à la fréquence de répétition de  $2B$ . L'écart entre les transitions doit donc être uniforme afin d'observer ces signaux. Ces formes peuvent donc être observées dans des gaz de molécules linéaires possédant un moment dipolaire permanent comme  $N_2O$  [83], mais aussi dans des

| J → J+1 | Fréq exp(GHz) | $\Delta\nu$ GHz | Fréq JPL (GHz) | écart(GHz) |
|---------|---------------|-----------------|----------------|------------|
| 41 → 42 | 510,06        | 3,40            | 510,46         | 0,40       |
| 42 → 43 | 522,19        | 3,46            | 522,59         | 0,40       |
| 43 → 44 | 534,29        | 3,36            | 534,73         | 0,54       |
| 44 → 45 | 546,56        | 3,23            | 546,86         | 0,30       |
| 45 → 46 | 558,59        | 2,43            | 558,99         | 0,40       |
| 46 → 47 | 570,58        | 3,56            | 571,12         | 0,54       |
| 47 → 48 | 582,67        | 3,54            | 583,25         | 0,58       |
| 48 → 49 | 594,94        | 3,79            | 595,37         | 0,43       |
| 49 → 50 | 606,92        | 3,59            | 607,50         | 0,58       |
| 50 → 51 | 619,06        | 3,47            | 619,62         | 0,56       |
| 51 → 52 | 631,24        | 3,44            | 631,74         | 0,50       |
| 52 → 53 | 643,28        | 3,57            | 643,86         | 0,58       |
| 53 → 54 | 655,53        | 3,94            | 655,98         | 0,45       |
| 54 → 55 | 667,61        | 3,12            | 668,10         | 0,49       |
| 55 → 56 | 679,65        | 3,41            | 680,21         | 0,56       |
| 56 → 57 | 691,92        | 3,38            | 692,32         | 0,40       |
| 57 → 58 | 704,09        | 3,43            | 704,44         | 0,35       |
| 58 → 59 | 716,04        | 4,20            | 716,55         | 0,51       |
| 59 → 60 | 728,24        | 5,94            | 728,65         | 0,41       |
| 60 → 61 | 740,43        | 4,22            | 740,76         | 0,33       |

TAB. 1.2 – Positions et largeurs de raies (FWHM) des transitions de  $J=41$  à  $J=60$ . L'écart en fréquence correspond à la différence entre la fréquence centrale issue des base de données et celle expérimentale. La cellule de 58 cm contient 397 mbar de OCS.

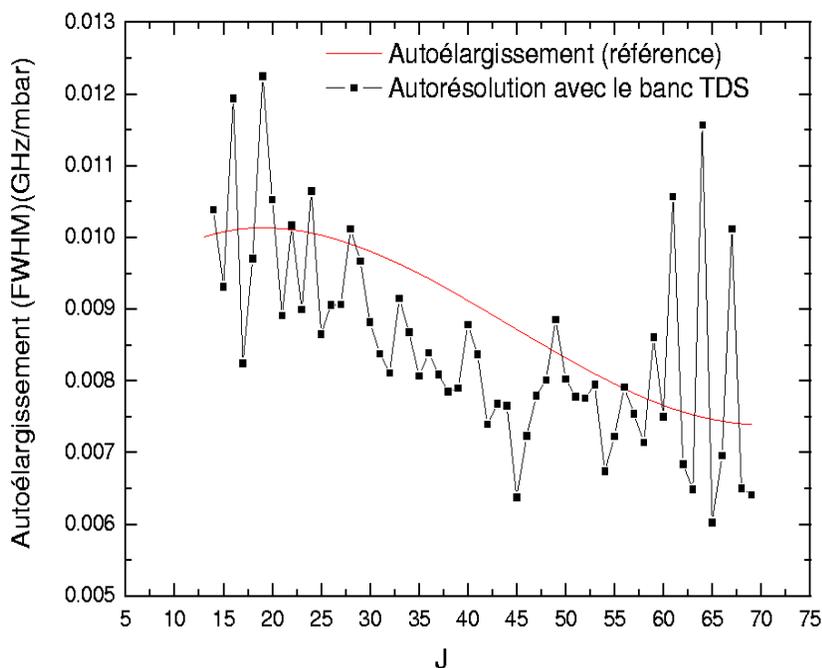


FIG. 1.21 – Evolution du coefficient d’autoélargissement (en GHz/mbar) en fonction de  $J$ . La courbe rouge provient d’un ajustement de données issues de [111], [133].

molécules de type toupies symétriques telles que le fluorure de méthyle, le chlorure de méthyle et le bromure de méthyle [134], [135], [136]. Par contre, aucune observation de signaux de précession libre n’est possible dans des molécules fortement asymétriques comme  $H_2O$  [137]. Cependant, récemment, Yu et al. ont observé dans le méthanol cette structure puisque cette molécule est très faiblement asymétrique avec un paramètre de Ray  $\kappa$  égal à  $-0,982$  [138]<sup>3</sup>.

Lorsque la cellule est remplie de 101 mbar de sulfure de carbone, on observe la forme temporelle de la figure 1.22 composée d’une impulsion transmise (0) et cinq impulsions transitoires (1-5). La qualité du banc de spectroscopie résolue en temps (TDS), notamment le bon rapport signal sur bruit, permet d’obtenir un train d’impulsions jusqu’à 450 ps avec une résolution de l’ordre de 225 fs. Grâce à cette bonne résolution temporelle, les informations d’anharmonicités sont observées sur les formes des impulsions qui sont principalement dues à la propagation, à la dispersion et à la distorsion centrifuge. La structure irrégulière entre chaque impulsion ne correspond pas à du bruit mais provient d’une oscillation résultant de l’eau présente sur le trajet térahertz [137]. La décroissance quasi exponentielle de l’amplitude des impulsions transitoires est due principalement aux collisions entre les molécules et entre molécules-parois de la cellule, caractérisée par un temps : le temps de cohérence ou le temps de déphasage noté  $T_2$ . Ce temps correspond également à la durée moyenne entre les collisions et dans le

<sup>3</sup> $\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C}$  où A, B et C sont des constantes de rotation relatives aux axes principaux de la molécule. Ce coefficient, compris entre -1 (cas de la toupie symétrique allongée-prolate) et +1 (cas de la toupie symétrique aplatie-oblate) montre le caractère asymétrique de la molécule. Une valeur nulle de ce paramètre implique une asymétrie maximale de la molécule.

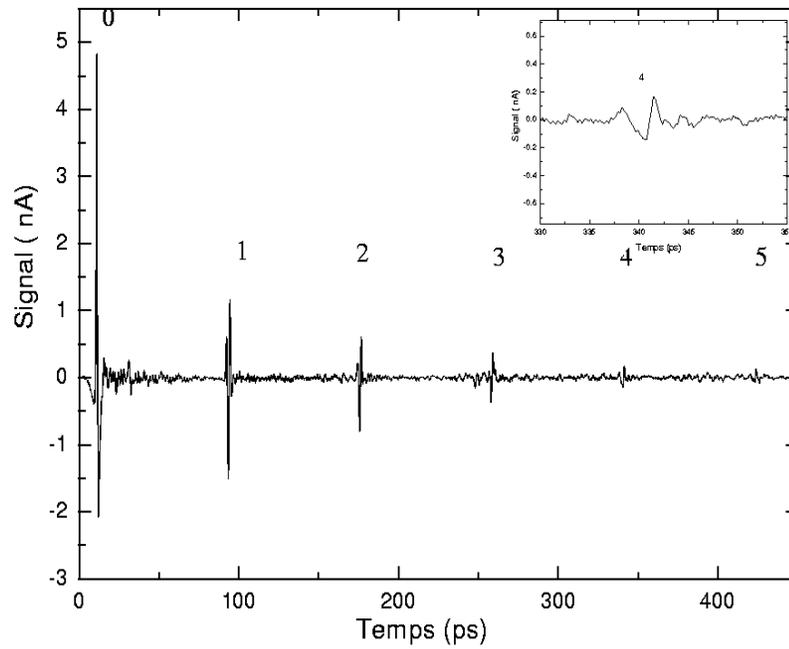


FIG. 1.22 – *Forme temporelle expérimentale : impulsions transmises et transitoire lorsque la cellule de 58 cm est remplie de sulfure de carbone à une pression de 101 mbar. L'encadré représente un agrandissement de l'impulsion transitoire 4.*

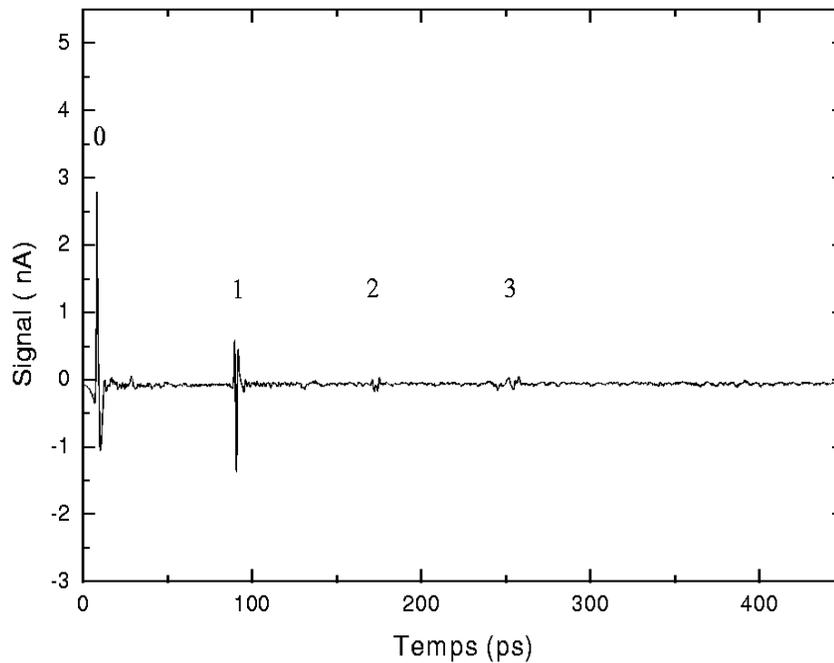


FIG. 1.23 – *Forme temporelle expérimentale : impulsions transmises et transitoire lorsque la cellule de 58 cm est remplie de sulfure de carbone à une pression de 395 mbar*

domaine des fréquences, il est équivalent à l'élargissement collisionnel des raies d'absorption, noté  $\Delta\nu$  proportionnel à la pression, selon la relation  $T_2 = \frac{1}{\pi * \Delta\nu}$ . Les amplitudes des impulsions transitoires à une pression de 395 mbar (figure 1.23) ( $\Delta\nu_{moyenne} = 3,5$  GHz) décroissent donc plus rapidement que celles à 101 mbar ( $\Delta\nu_{moyenne} = 0,9$  GHz) (figure 1.22). Les impulsions persistent effectivement plus longtemps dans le cas où la pression est de 101 mbar. Cependant lorsque la pression augmente, l'amplitude relative du premier transitoire, définie par le rapport de l'amplitude crête-crête 1 et de l'amplitude crête-crête 0, augmente également (1/1,97 dans le cas d'une pression de 395 mbar contre 1/2,60 dans le cas de 101 mbar) : l'amplitude de l'impulsion transmise est plus faible pour une pression de 395 mbar puisque l'absorption est plus importante mais la première impulsion transitoire est mieux réémise.

Les spectres d'absorption et de dispersion correspondant à la forme temporelle (figure 1.22) sont montrés aux figures 1.24 et 1.25 (L=58 cm et pression =101 mbar). Ces spectres ont été respectivement obtenus en mesurant le module et la phase du rapport des enregistrements avec et sans gaz. A haute fréquence (supérieure à 600 GHz), plusieurs raies d'absorption de la vapeur d'eau, présentes sur le trajet à pression atmosphérique, se superposent à celles de OCS. Ces transitions ne devraient pas être détectées puisqu'elles sont présentes à la fois sur l'impulsion transmise et celle de référence. Cependant, la proportion de vapeur d'eau sur le trajet dépend de l'environnement et varie au cours du temps.

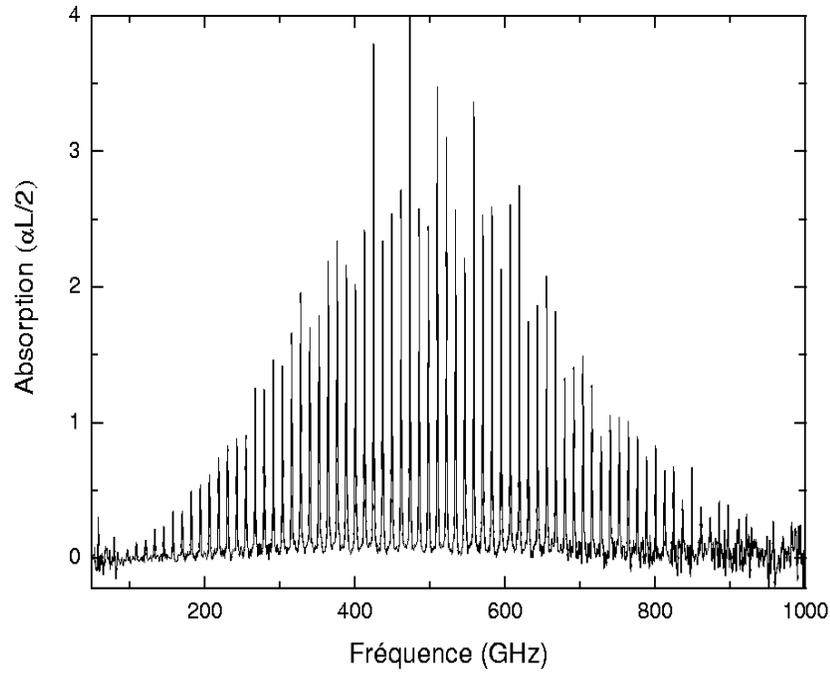


FIG. 1.24 – Spectre d'absorption du sulfure de carbone à  $P=101$  mbar. La longueur, notée  $L$ , de la cellule est de 58 cm.

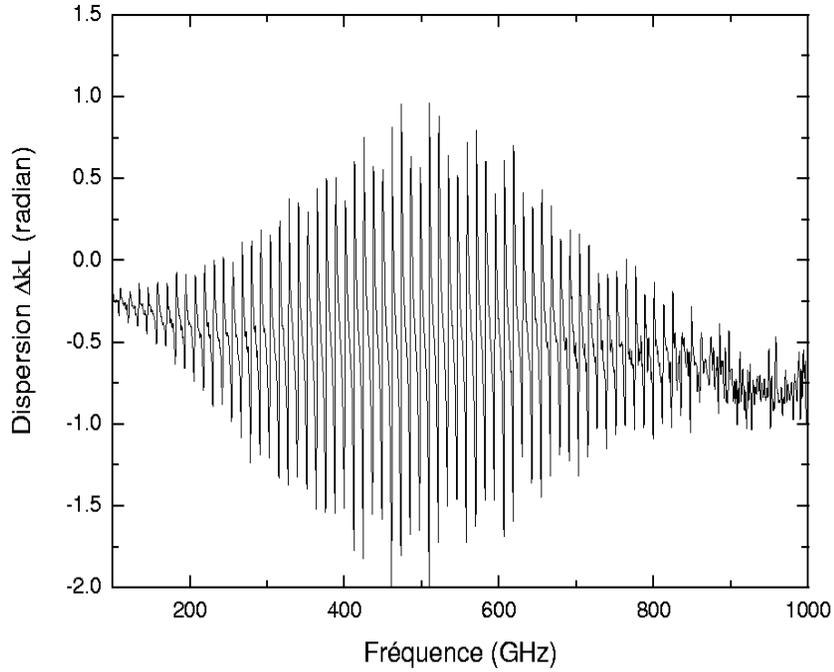


FIG. 1.25 – Spectre de dispersion du sulfure de carbone à  $P=101$  mbar. La longueur, notée  $L$ , de la cellule est de 58 cm.

## 1.5.2 Modèle théorique

Le modèle proposé ici a été pour la première fois établi par H. Harde en 1991 [139], [83]. Les calculs effectués sont basés sur une théorie de polarisation linéaire et l'échantillon de gaz peut être représenté par un ensemble de transitions spectroscopiques non couplées. La réponse linéaire à l'impulsion térahertz de la molécule est calculée dans le domaine des fréquences. A partir, de cette réponse spectrale, le comportement est déduit. L'impulsion incidente excite plusieurs transitions rotationnelles proportionnellement à leur intensité de raie et à l'amplitude spectrale du champ électrique initial. A la suite de cette excitation cohérente, un ensemble de dipôles oscillants est créé dans tout le gaz avec un ensemble de fréquences d'oscillation : les fréquences d'absorption excitées par l'enveloppe spectrale de l'impulsion incidente. Ces oscillateurs rayonnent à leur fréquence propre et en phase. Le signal temporel est ensuite construit en sommant l'ensemble des contributions de chacun des oscillateurs supposés émettre avec un temps de cohérence  $T_2$  (voir page 51). Cependant, des termes de propagation doivent être inclus dans le modèle. Finalement, un ajustement de la forme des impulsions transitoires permet de connaître le temps caractéristique de la relaxation homogène,  $T_2$  ou une largeur moyenne des transitions  $\Delta\nu$ . L'écart temporel entre les impulsions transitoires donne accès à la valeur de la constante de rotation B et le modèle nous permettra également d'estimer l'influence du coefficient de distorsion centrifuge D.

### 1.5.2.1 Propagation de l'impulsion

Une description précise nécessite de résoudre l'équation de propagation déduite des équations de Maxwell. Pour une onde plane se propageant dans la direction z, l'équation d'onde est donnée par la relation

$$\frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \frac{n_o^2}{c^2} \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P(z, t)}{\partial t^2} \quad (1.38)$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide,  $\mu_0$  la perméabilité du vide,  $P(z,t)$  la polarisation induite dans le milieu par le champ électrique. La puissance émise par l'antenne dipôle est de l'ordre de la centaine de nW, nous ne prendrons en compte que la partie linéaire de la polarisation :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (1.39)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$  la susceptibilité électrique complexe.  $\chi'(\omega)$  est responsable de la dispersion et  $\chi''(\omega)$  de l'absorption du gaz que l'on mesure expérimentalement. Le champ incident,  $E(\omega)$  est donné par la transformée de Fourier de l'impulsion de référence correspondant à l'impulsion incidente  $E(0,t)$  :

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(0, t) e^{i\omega t} dt \quad (1.40)$$

Dans ce modèle, nous prenons le spectre de la forme de référence issue de l'expérience afin d'avoir une information expérimentale : le spectre émis sera exact, l'absorption par la vapeur d'eau sur le trajet THz et les effets Pérot Fabry éventuels sont ainsi pris en compte.

Le champ et la polarisation électriques, au temps  $t$  et à la position  $z$ , peuvent être représentés par la transformée de Fourier inverse qui correspond à la somme des oscillateurs en tenant compte de la propagation dans le milieu selon un vecteur d'onde  $k(\omega)$  :

$$E(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i(\omega t - k(\omega)z)} d\omega \quad (1.41)$$

$$P(z, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega) E(\omega) e^{-i(\omega t - k(\omega)z)} d\omega \quad (1.42)$$

L'expression du vecteur d'onde  $k(\omega)$  peut être déduite de ces expressions en supposant que les parties réelle et imaginaire de  $\frac{\chi(\omega)}{n_0^2}$  sont petites devant 1 :

$$k(\omega) = k_0 \left[ 1 + \frac{\chi(\omega)}{n_0^2} \right]^{1/2} = k_0 \left[ 1 + \frac{1}{2n_0^2} \chi'(\omega) + \frac{i}{2n_0^2} \chi''(\omega) \right] = k_0 + \Delta k + i\alpha/2 \quad (1.43)$$

avec  $k_0 = \omega n_0/c$ . Le terme de dispersion est donc donné par :

$$\Delta k(\omega) = (k_0/2n_0^2) \chi'(\omega) \quad (1.44)$$

et le terme d'absorption en puissance par :

$$\alpha(\omega) = (k_0/n_0^2) \chi''(\omega) \quad (1.45)$$

Les figures 1.24 et 1.25 nous montrent que  $\alpha L/2 \leq 4$  et  $\Delta k L \leq 1,5$ . L'indice  $n_0$  vaut environ 1 et  $k_0$  environ  $2094,4 \text{ m}^{-1}$  à 100 GHz. A partir des équations 1.45 et 1.44, on obtient  $\chi' < 2 \cdot 10^{-3}$  et  $\chi'' < 6 \cdot 10^{-3}$  : l'hypothèse  $\chi', \chi'' \ll 1$  précédente est confirmée à posteriori.

L'expression 1.41 devient donc

$$E(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i(\omega t - k_0(\omega)z)} e^{i\Delta k(\omega)z} e^{-\frac{1}{2}\alpha(\omega)z} d\omega \quad (1.46)$$

Les formes d'absorption et de dispersion pour une transition rotationnelle d'une molécule linéaire de type OCS sont maintenant nécessaires.

### 1.5.2.2 Absorption et dispersion : modèle d'oscillateur linéaire de type dipôle

Aux fréquences THz, l'élargissement par la pression commence à être majoritaire à partir de pressions de l'ordre du mbar, c'est-à-dire que la largeur Doppler devient négligeable devant celle collisionnelle. Cet élargissement provient des collisions entre molécules et dépend linéairement de la pression avec un coefficient d'autoélargissement (figure 1.21). Cet élargissement collisionnel a été traité par Lorentz et Debye. Initialement, Lorentz a été le premier à traiter la distribution des oscillations de molécules dans un milieu de pression non négligeable en considérant des oscillateurs dont l'amplitude décroît exponentiellement. Il considère uniquement des collisions fortes et après collision, les oscillations reprennent sans aucune relation de phase avec celle avant collision. Ceci revient à faire l'hypothèse que la molécule est orientée de façon aléatoire. Par contre, Debye considère le cas d'un dipôle fixe sans énergie de rotation et de translation, et après collision, les molécules sont orientées avec le champ électrique  $\vec{E}$  selon une distribution de Boltzmann ( $\exp(-E\mu/kT)$ ), avec  $\mu$  moment dipolaire électrique. Un tel processus donne un pic de résonance uniquement à la fréquence nulle [130]. La théorie de Lorentz et de Debye a été unifiée par Van Vleck et Weisskopf [140].

Dans toute la suite, seul le cas de collisions fortes et instantanées est traité, c'est-à-dire que l'impact est suffisamment puissant pour que les molécules n'aient plus de propriétés de distribution, en particulier pour l'orientation, avec celle avant collision. De plus, nous faisons l'hypothèse de collisions adiabatiques : les collisions ont lieu dans un intervalle de temps inférieur à la période d'oscillation du champ électrique.

D'après le formalisme de Lorentz, la majorité des phénomènes optiques peut être expliquée par l'interaction entre les charges électriques et un champ électromagnétique. Par hypothèse, ces charges sont liées à un ion et oscillent autour d'une position d'équilibre avec une faible amplitude. Chaque paire ion-électron se comporte comme un oscillateur simple, couplé avec le champ électrique par son moment dipolaire. Le déplacement  $x$  d'un dipôle de masse  $m$ , présent dans un gaz ou un diélectrique, est gouverné par l'Hamiltonien, noté  $\mathcal{H}$  :

$$\mathcal{H} = \frac{m}{2}(\dot{x})^2 + \frac{m}{2}(\omega_0 x)^2 - exE\cos(\omega t) \quad (1.47)$$

avec  $e$  la charge d'un électron.

L'équation de mouvement d'un oscillateur de type dipôle est issue des équations de l'hamiltonien ou de l'équation de Newton. Ce qui conduit à la relation :

$$\ddot{x} + x\omega_0^2 = \frac{eE}{m}\cos(\omega t) \quad (1.48)$$

où  $\omega_0$  est la pulsation propre de la molécule et  $\omega$  la pulsation du champ électrique incident noté  $E$ .

La force électrique de Lorentz est seulement considérée pour une charge non relativiste. Dans ce cas, la contribution de la force magnétique est négligeable puisque la vitesse d'une particule est bien inférieure à celle de la lumière. L'énergie rayonnée par le dipôle doit être en accord avec sa propre perte d'énergie. On montre que [141] l'énergie rayonnée par le dipôle est relativement faible par rapport à l'énergie d'excitation sur une période d'oscillation atomique du dipôle. Les oscillations

sont, par conséquent, presque harmoniques.

Le terme d'absorption, correspondant à un terme de frottement visqueux de l'oscillateur, dans l'équation de mouvement (1.48) a donc été omis. En notation complexe, la solution de cette équation différentielle est :

$$x(t) = \mathcal{R}e \left\{ \underbrace{\frac{eEe^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}}_{\text{Mouvement permanent}} + \underbrace{C_1e^{i\omega_0 t} + C_2e^{-i\omega_0 t}}_{\text{Mouvement transitoire}} \right\} \quad (1.49)$$

avec  $C_1$  et  $C_2$ , des constantes du mouvement. Le second terme décroît exponentiellement au cours du temps en cas d'absorption non négligeable. Les valeurs transitoires de  $C_1$  et  $C_2$  dépendent des valeurs initiales de  $x$  et  $\dot{x}$  directement après la collision. Lorentz fait l'hypothèse que les valeurs positives et négatives de  $x$  et  $\dot{x}$  sont équiprobables, ce qui induit la nullité des moyennes de ces termes aux temps de collision  $t_0 = t - \theta$ , où  $\theta$  est le temps depuis la dernière collision.

Cependant un équilibre thermodynamique entre les molécules et le champ électrique existe juste après chaque collision. Les valeurs moyennes de  $x$  (correspond à l'énergie potentielle) et de  $\dot{x}$  (correspondant à l'énergie cinétique) après collision à  $t_0$  suivent une distribution de type Boltzman. Cette hypothèse nous permet d'être en accord avec le formalisme de Debye en posant la fréquence de résonance nulle [140], [130].

Ainsi les valeurs moyennes initiales sont :

$$\bar{x}_0 = \frac{\int \int x e^{-H(t_0)/kT} dx d\dot{x}}{\int \int e^{-H(t_0)/kT} dx d\dot{x}} = \frac{eE \cos(\omega t_0)}{m\omega_0^2} \quad (1.50)$$

De même,

$$\bar{\dot{x}}_0 = \dot{\bar{x}}_0 = 0 \quad (1.51)$$

L'expression de la position (1.49) doit être également moyennée sur l'ensemble des temps de collisions puisque  $C_1$  et  $C_2$  sont des fonctions de ces temps. Si les collisions se produisent au hasard, avec un temps moyen de parcours  $T_2$ , la probabilité que la dernière collision se produise avant  $t$  dans l'intervalle  $t-\theta-d\theta, t-\theta$  est  $(1/T_2)e^{-\theta/T_2}d\theta$ . Après avoir multiplié (1.49) par ce facteur et intégré  $\theta$  de 0 à  $\infty$  [140], la position moyenne devient :

$$\bar{x}(t) = aE \cos(\omega t) + bE \sin(\omega t) \quad (1.52)$$

où  $a$  est la partie en phase et  $b$  le terme en quadrature de la partie réelle de  $\bar{x}$  avec [130]

$$a = \frac{e}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \left\{ 1 - \frac{\omega}{2\omega_0^2 T_2^2} \left[ \frac{\omega_0 + \omega}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} + \frac{\omega - \omega_0}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 + \omega)^2} \right] \right\} \quad (1.53)$$

et

$$b = \frac{e\omega}{2m\omega_0^2 T_2} \left\{ \frac{1}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} + \frac{1}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 + \omega)^2} \right\} \quad (1.54)$$

Pour obtenir l'absorption en puissance par unité de longueur, considérons un cube unitaire avec une onde plane traversant ce cube perpendiculairement à une des faces. Pendant un temps  $T$ , l'énergie absorbée dans ce volume est donnée par :

$$E_{abs} = n \int_0^T e \dot{x} E \cos(\omega t) dt \quad (1.55)$$

avec  $n$  le nombre d'oscillateurs identiques dans une unité de volume. Pour obtenir le coefficient d'absorption  $\gamma$ ,  $E_{abs}$  est divisée par l'énergie électromagnétique traversant le cube élémentaire.

$$\gamma = \frac{neE \int_0^T \dot{x} \cos(\omega t) dt}{\epsilon_0 n_0 c \frac{E^2}{2} T} \quad (1.56)$$

avec  $n_0$  l'indice optique non résonant du milieu parcouru par l'onde à une vitesse  $c$  et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. D'où,

$$\gamma = \frac{neb\omega}{\epsilon_0 n_0 c} \quad (1.57)$$

En remplaçant 1.54 dans 1.57, on obtient

$$\gamma = \frac{ne^2\omega^2}{2\epsilon_0 n_0 m c \omega_0^2 T_2} \left[ \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2} + \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + (1/T_2)^2} \right] \quad (1.58)$$

Aux fréquences optiques et térahertz, le second membre de (1.58) est négligeable devant le premier et  $\omega \cong \omega_0$  puisque  $\Delta\omega$  et  $\omega - \omega_0$  (quelques MHz) sont largement inférieures aux fréquences utilisées (GHz-THz). Dans ces conditions, la forme de raie est Lorentzienne et le formalisme de Van Vleck et Weisskopf rejoint celui de Lorentz. Dans le cas des fréquences microondes, ou dans le cas limite de Debye où la fréquence de résonance est nulle, ces conditions ne sont plus valides [140].

La constante diélectrique relative  $K$  est définie par  $K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi' = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}$  avec la partie réelle de la polarisation  $P$  égale à  $naE \cos(\omega t)$

$$K = 1 + \frac{nae}{\epsilon_0} \quad (1.59)$$

En insérant (1.53) dans (1.59), on obtient

$$K = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2)} \left\{ 1 - \frac{\omega}{2\omega_0^2 T_2^2} \left[ \frac{\omega_0 + \omega}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} + \frac{\omega_0 - \omega}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 + \omega)^2} \right] \right\} \quad (1.60)$$

Ces deux formes (relation 1.58 et 1.60) sont complètes mais issues d'un formalisme classique. Pour généraliser ces expressions à des systèmes quantiques, plusieurs modifications doivent être effectuées pour obtenir le coefficient d'absorption que l'on notera désormais  $\alpha$ .  $e^2/m$  est remplacé par  $8\pi^2\nu_0 |\mu_{ij}|^2 / 3h$  [140] [130]. Dans notre cas,  $|\mu_{ij}|^2$  est le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire électrique  $\mu$  (somme sur les M) associé à une transition du niveau  $j$  vers le niveau  $i$ . On montre que [130]  $\mu_{ij}^2 = \mu^2 \frac{(J+1)}{2J+1}$  pour une transition d'absorption de  $J+1 \leftarrow J$  dans le cas d'une molécule linéaire. L'indice  $J$ , correspondant au nombre quantique, est introduit puisque, par la suite, des transitions rotationnelles seront traitées et la résonance de ces transitions dépendent de  $J$ . Pour la molécule OCS,  $\mu = 0,71 \times 3,33 \times 10^{-30}$  C·m (0,71 D).

Jusqu'à présent, seule l'absorption par les oscillateurs a été considérée sans terme d'émission. Pour des systèmes quantiques, les oscillateurs sont présents dans le niveau énergétique haut comme dans le niveau bas et un champ électrique induit les oscillateurs de l'état supérieur à émettre avec la même probabilité que l'oscillateur du niveau bas à absorber. L'absorption est donc proportionnelle à la différence de populations (différence du nombre d'oscillateurs) dans les niveaux énergétiques bas et haut donné par

$$\Delta n = (1 - e^{-h\nu_0/kT})n \quad (1.61)$$

où  $n$  est le nombre de molécules par unité de volume dans l'état bas.

Dans la gamme microonde et térahertz,  $\frac{h\nu_0}{kT} \leq 1$  et (1.61) devient  $\Delta n = (h\nu_0/kT)n$ . De plus, l'échantillon possède des molécules qui peuplent un ensemble d'autres niveaux énergétiques.  $n$  est remplacé par  $N \cdot f$  où  $N$  est le nombre de molécules totales par unité de volume et  $f$  la fraction de molécules présentes dans l'état bas des deux niveaux considérés. Notons  $f_0$  la fraction de molécules dans un état de vibration particulier. Pour chaque état de vibration, plusieurs niveaux de rotation existent et la fraction de molécules dans un état de rotation  $J$  particulier est noté  $f_J$ . Donc  $f = f_J f_0$  et on montre [130]

$$f_J = \frac{(2J+1)hB e^{-hBJ(J+1)/kT}}{kT} \quad (1.62)$$

et

$$f_0 = \prod_i (1 - \exp(-\frac{hc\nu_i}{kT}))^{d_i} \quad (1.63)$$

avec  $d_i$  degré de dégénérescence et  $\nu_i$  la  $i^{me}$  fréquence de vibration en  $cm^{-1}$ .

Lorsque la molécule OCS est à l'équilibre, les atomes sont alignés selon une droite. Les vibrations des atomes peuvent être décrites comme la somme de quatre modes normaux dont deux sont dégénérées (ils ont une même fréquence de vibration). Les fréquences de ces modes sont [130] : ( $\nu_1=859 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d_1=1$ , symmetric stretching), ( $\nu_2=527 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d_2=2$ , bending), ( $\nu_3=2079 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d_3=1$ , asymmetric stretching) et ainsi  $f_0$  vaut 0,84.

Après modification des formules précédentes (1.58) et (1.60), le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  devient

$$\alpha(\omega) = \frac{pf_0\mu^2hB\omega^2}{6n_0c\epsilon_0(kT)^3}(J+1)\exp\left[\frac{-hBJ(J+1)}{kT}\right]G_A(\omega, \omega_J) \quad (1.64)$$

avec

$$G_A(\omega, \omega_J) = \frac{\Delta\omega_J}{(\omega - \omega_J)^2 + (\Delta\omega_J/2)^2} + \frac{\Delta\omega_J}{(\omega + \omega_J)^2 + (\Delta\omega_J/2)^2} \quad (1.65)$$

et  $\Delta\omega_J = 2/T_2$ . L'intensité de la raie est proportionnelle au nombre de molécules et donc à la pression, mais la largeur  $\Delta\omega_J$  est également proportionnelle à la pression. Ainsi, l'amplitude du pic d'absorption est indépendante de la pression alors que la largeur de la raie varie linéairement avec la pression.

Le terme de dispersion est obtenu avec les mêmes modifications de 1.60 et en utilisant 1.44, on obtient :

$$\Delta k_J(\omega) = \frac{pf_0\mu^2hB\omega\omega_J^2}{3n_0c\epsilon_0(kT)^3(\omega_J^2 - \omega^2)}(J+1)\exp\left[\frac{-hBJ(J+1)}{kT}\right]G_N(\omega, \omega_J) \quad (1.66)$$

avec

$$G_N(\omega, \omega_J) = 1 - \frac{\omega\Delta\omega_J^2}{8\omega_J^2} \left[ \frac{\omega + \omega_J}{(\omega - \omega_J)^2 + (\Delta\omega_J/2)^2} + \frac{\omega - \omega_J}{(\omega + \omega_J)^2 + (\Delta\omega_J/2)^2} \right] \quad (1.67)$$

La forme de dispersion est reliée par les relations de Kramers Krönig et a donc été également vérifiée avec les transformées de Hilbert à partir de la relation d'absorption (1.64).

Le calcul de la forme temporelle est strictement numérique et est effectué de la manière suivante. L'impulsion de référence mesurée est prise comme l'impulsion incidente dans la cellule. La transformée de Fourier numérique  $E(0, \omega)$  est ensuite multipliée par l'amplitude théorique de l'absorption et de la dispersion (1.64 et 1.66). Finalement, la transformée de Fourier inverse est calculée (1.46) pour prévoir la forme théorique en sortie de cellule. Dans le modèle, la largeur de raie moyenne est le seul paramètre à ajuster.

## 1.5.3 Comparaison des formes calculées et mesurées

### 1.5.3.1 Absorption et dispersion

Avec les équations (1.64) et (1.66), l'absorption  $\alpha L/2$  et la dispersion  $\Delta k L$  théoriques sont calculées et montrées aux figures 1.26 et 1.27 pour la cellule de 58 cm contenant 101 mbar de sulfure

de carbonyle. Les formes expérimentales correspondantes sont indiquées en figure 1.24 et 1.25. Pour faciliter la comparaison, la figure 1.28 reprend toutes ces formes. Les spectres d'absorption théorique et expérimental sont superposés et montrés sur la figure 1.29 pour des fréquences comprises entre 400 GHz et 515 GHz. Les accords entre les largeurs de raie et les amplitudes sont corrects. La largeur de raie moyenne introduite dans le modèle est de 0,9 GHz, valeur en accord avec la figure 1.21.

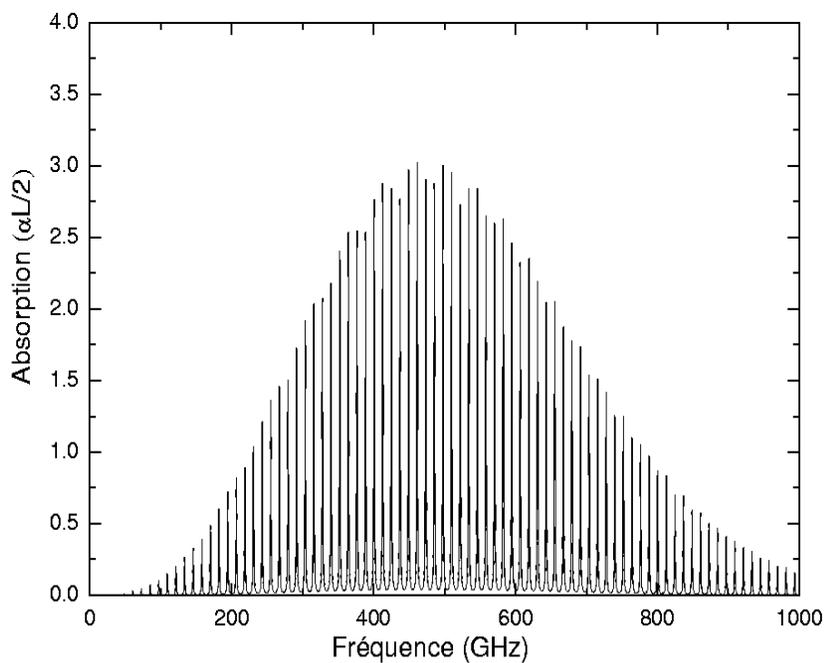


FIG. 1.26 – Calcul théorique du spectre d'absorption pour une pression de 101 mbar de sulfure de carbone. La longueur, notée  $L$ , de la cellule est de 58 cm.

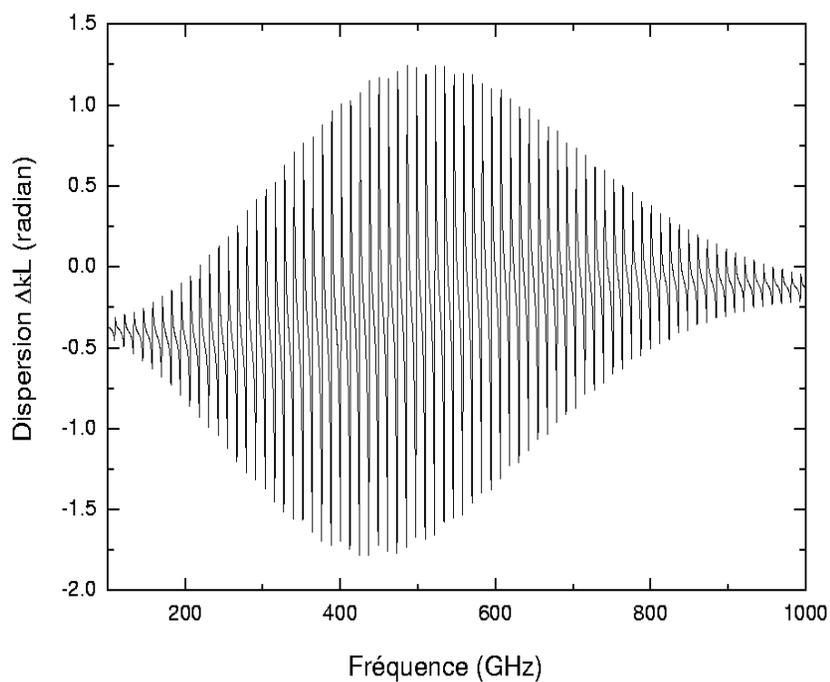


FIG. 1.27 – Calcul théorique du spectre de dispersion pour une pression de 101 mbar de sulfure de carbone. La longueur, noté  $L$ , de la cellule est de 58 cm.

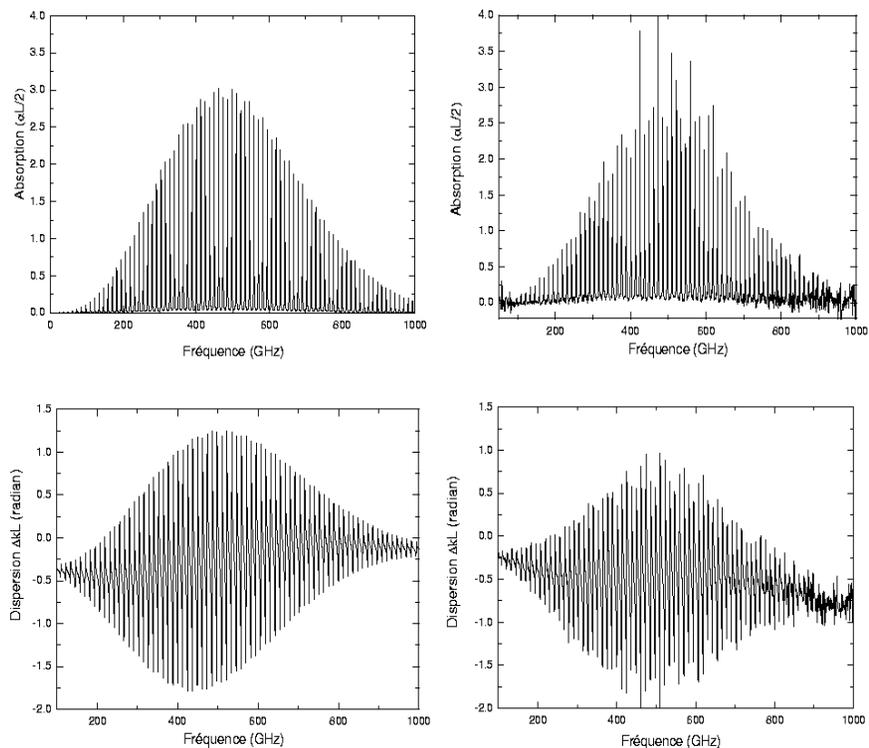


FIG. 1.28 – Spectres d'absorption (en haut) et de dispersion (en bas) théoriques (à gauche) et expérimentaux (à droite). La pression est de 101 mbar.

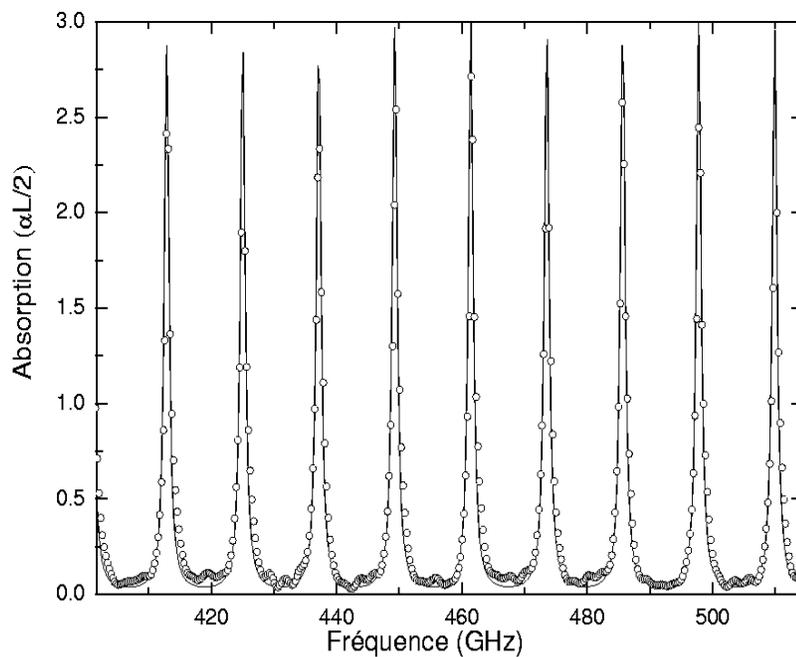


FIG. 1.29 – Comparaison de l'absorption expérimentale (points) et de l'absorption théorique (solide) dans la région 400 GHz-515 GHz. La pression est de 101 mbar.

### 1.5.3.2 Forme temporelle

Ces spectres théoriques d'absorption et de dispersion sont introduits dans le modèle théorique. La forme temporelle obtenue est montrées sur la figure 1.30 (en haut). La forme temporelle de la figure 1.22 est reprise sur la courbe du bas de (1.30). Cette figure montre l'impulsion transmise et les cinq impulsions transitoires dans 101 mbar de sulfure de carbone. Globalement, les impulsions transitoires calculées et expérimentales apparaissent simultanément. Après superposition, les agrandissements sont montrés sur la figure 1.31 pour les transitoires à 93,87 ps, 176,13 ps, 258,51 ps et 340,89 ps. Un désaccord de plus en plus important est visualisé quand le temps augmente à cause du terme d'anharmonicité dû principalement au coefficient de distorsion centrifuge et à la propagation. De plus, une évolution de la largeur de raie avec le nombre quantique  $J$  (figure 1.21) peut être envisagée à la place d'une largeur moyenne pour améliorer la précision de la forme théorique : Chaque transition contribue à une valeur de  $\Delta\nu$  et donc de  $T_2$  légèrement différente [139]. Les courbes rouges correspondent aux impulsions transitoires calculées alors que les noires sont issues de l'expérience. L'écart entre les formes expérimentales et calculées est inférieur à 0,5 % pour la première impulsion transitoire (moyenne des écarts/amplitude). Ce bon accord des résultats valide le modèle.

A partir des temps d'apparition des impulsions transitoires, la constante de rotation est déduite : l'écart entre chaque impulsion est en moyenne de 82,65 ps ce qui correspond à une constante de rotation  $B$  de 6,05 GHz. Utiliser l'ensemble des impulsions transitoires revient à considérer l'ensemble des transitions simultanément pour améliorer la précision de la mesure de  $B$  en effectuant un ajustement global : toutes les informations présentes dans la forme temporelle sont contenues dans les spectres d'absorption et de dispersion. Cependant, l'analyse dans le domaine temporel nous permet de comprendre les formes observées. Grâce à cet ajustement global, nous obtenons une valeur de  $B$  proche de celle mesurée par P. Helminger [131]. En effet, la mesure directe de  $B$  sur un faible nombre de transitions amènerait une valeur de  $B$  erronée.

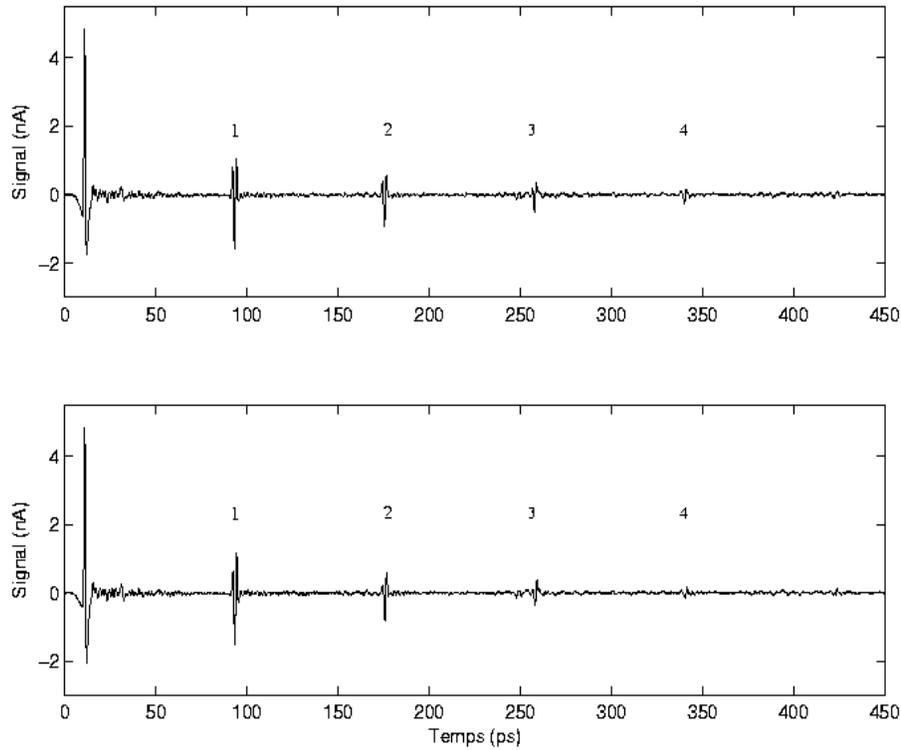


FIG. 1.30 – Comparaison des formes calculée (courbe supérieure) et expérimentale (courbe inférieure). La cellule de 58 cm contient 101 mbar de sulfure de carbone.

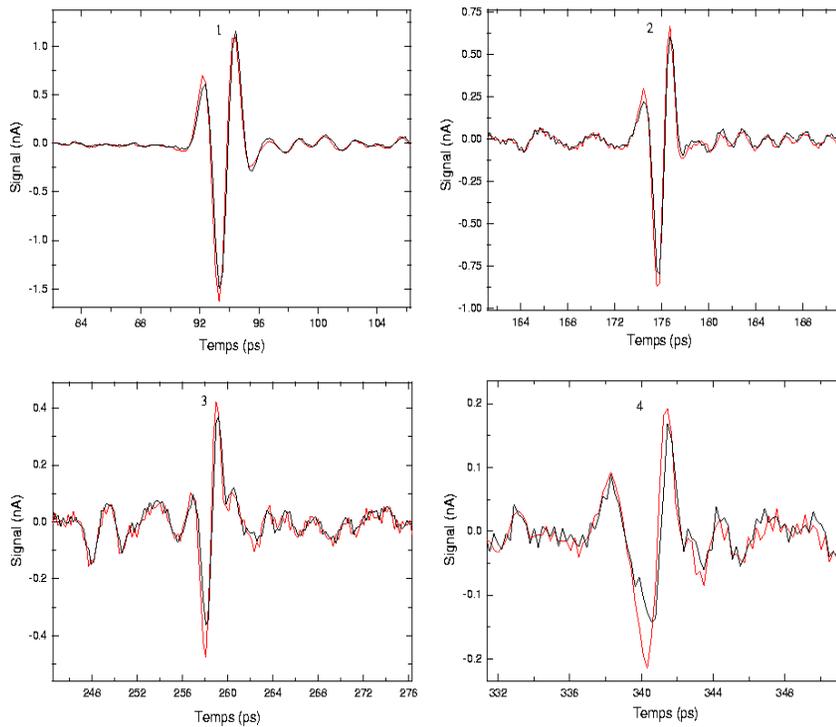


FIG. 1.31 – Agrandissement des quatre premières impulsions transitoires. Comparaison des formes expérimentales et théoriques.

### 1.5.3.3 Mesure du temps de cohérence

Avec la décroissance exponentielle de l'amplitude crête à crête des impulsions transitoires, il est possible de déterminer le temps de cohérence  $T_2$ . La pleine largeur à mi-hauteur introduite dans le modèle théorique est de 0,90 GHz, le temps caractéristique théorique  $T_2$  vaut donc 353,7 ps. Les amplitudes de toutes les impulsions sont représentées sur la figure 1.32. La courbe noire correspond à une forme exponentielle avec un temps caractéristique correspondant à celui calculé précédemment. La courbe rouge est un ajustement par une forme exponentielle avec un temps caractéristique déduit de 151,8 ps. L'amplitude de la première impulsion (premier point) n'est pas prise en compte puisqu'elle correspond à la transmission de l'impulsion de référence. Le désaccord entre les deux courbes s'explique par deux raisons :

- La décroissance du train d'impulsions dépend principalement des collisions entre les molécules, et donc de la pression. Mais pour un échantillon d'épaisseur non négligeable, l'effet de la propagation peut provoquer une décroissance plus rapide que le temps de cohérence. En effet, la décroissance exponentielle attendue provient du fait que la transformée de Fourier d'une Lorentz (présent dans  $\alpha$ ) est une exponentielle décroissante. Cependant, la forme spectrale (relation 1.46) dépend de  $e^{-\alpha L}$  et non de  $\alpha L$ . L'hypothèse utilisée précédemment serait donc valide uniquement dans le cas où l'absorption est petite devant 1. Or les figures 1.26 et 1.24 ne valident pas cette hypothèse.
- Les formes des impulsions changent beaucoup au cours du temps ce qui indique une dispersion importante du gaz introduisant un déphasage différent suivant les fréquences, une influence du terme de distorsion centrifuge et une dépendance en  $J$  de la forme de raie. Ainsi, il n'est pas possible d'ajuster l'amplitude des impulsions transitoires par une simple exponentielle décroissante mais il faut ajuster une structure théorique sur les formes temporelles expérimentales comme nous avons effectué dans le modèle.

Comme nous avons vu précédemment (relation 1.64) et en comparant les figures 1.20 et 1.24, l'absorption au centre de la raie ne dépend pas de la pression, s'il n'y a pas de recouvrement des raies adjacentes. Pour diminuer l'absorption, la longueur de la cellule a été diminuée à 25 cm dans les mêmes conditions afin de diminuer  $\alpha$  d'un facteur 2.3 tout en conservant des amplitudes assez importantes pour les visualiser. La figure 1.33 montre la décroissance des amplitudes des impulsions transitoires. L'ajustement par une forme exponentielle décroissante donne une constante de temps de 242,2 ps, valeur qui se rapproche de la valeur théorique prévue.

Un ajustement du modèle sur la forme expérimentale nous permet donc de déterminer la valeur du temps de cohérence  $T_2$  à partir de la largeur de raie moyenne ajustée pour toute valeur de longueur de cellule.

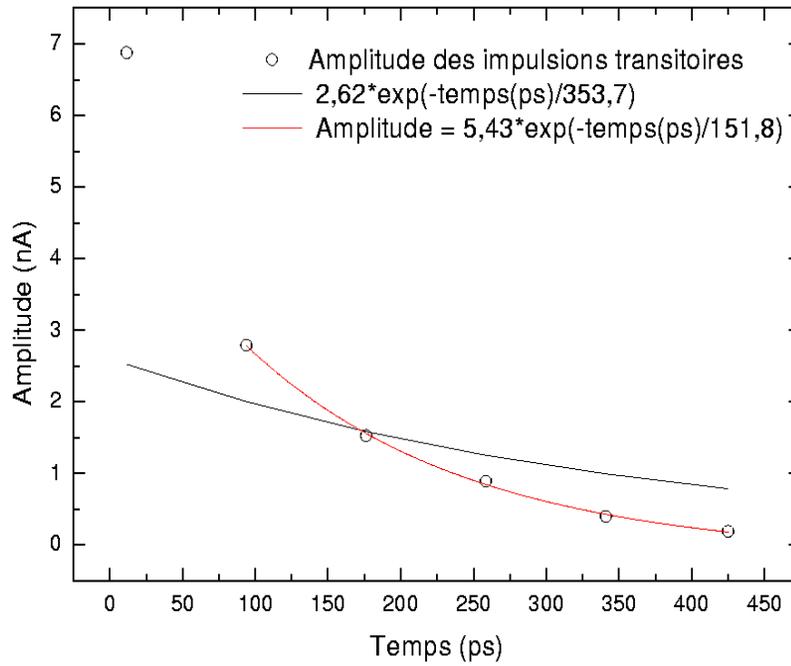


FIG. 1.32 – Décroissance des amplitudes des impulsions en fonction du temps pour une cellule de 58 cm.

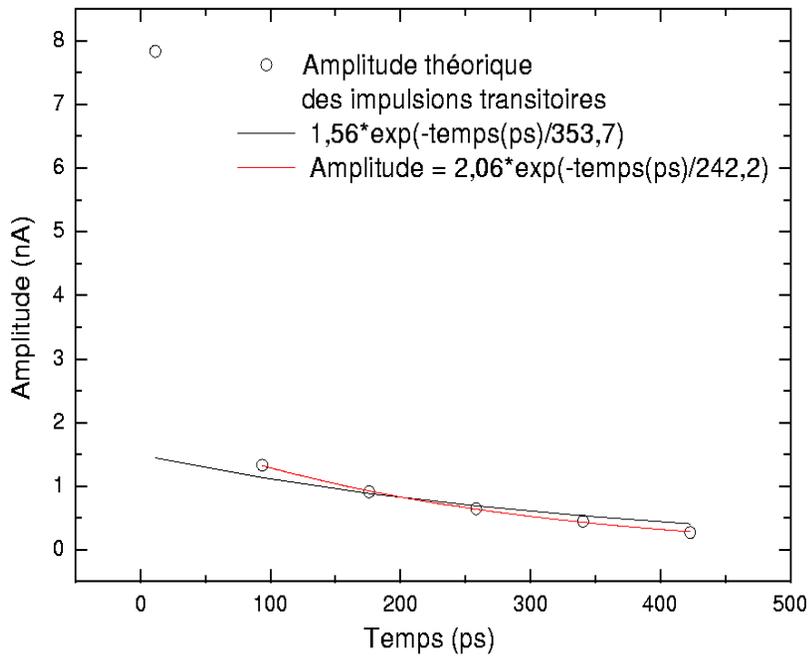


FIG. 1.33 – Décroissance des amplitudes des impulsions en fonction du temps pour une cellule de 25 cm.

### 1.5.3.4 Forme temporelle sans le coefficient de distorsion centrifuge

Nous avons vu précédemment que ce modèle théorique est validé par la qualité de l'accord entre le calcul et les enregistrements expérimentaux. Afin de comprendre l'influence du terme de la distorsion centrifuge, les formes théoriques avec et sans coefficient de distorsion centrifuge sont comparées sur la figure 1.34 pour une cellule de 58 cm contenant 101 mbar de sulfure de carbone pour les quatre premières impulsions transitoires. On observe que ce coefficient a donc un rôle non négligeable dans la forme temporelle alors qu'il n'est que de l'ordre du kHz. Ce changement de forme est causé par une déviation du modèle du rotateur rigide. La force centrifuge augmente le moment d'inertie de la molécule en rotation, et ainsi l'écart en fréquences des transitions rotationnelles adjacentes n'est pas constant mais décroît légèrement lorsque  $J$  augmente (relation 1.37). Cette anharmonicité provoque un déphasage graduel dans les transitions et donc un changement de forme. De plus, l'influence de la distorsion augmente au cours du temps. Pour comprendre classiquement ce phénomène, considérons des atomes reliés par des ressorts selon une droite. Si les ressorts sont rigides (approximation du rotateur rigide), lorsque la molécule tourne, les distances entre les atomes ne changent pas. Par contre, si les ressorts sont souples, les distances augmentent au fur et à mesure que la molécule tourne. Ceci est pris en compte par le terme de distorsion centrifuge et son influence augmente donc au cours du temps.

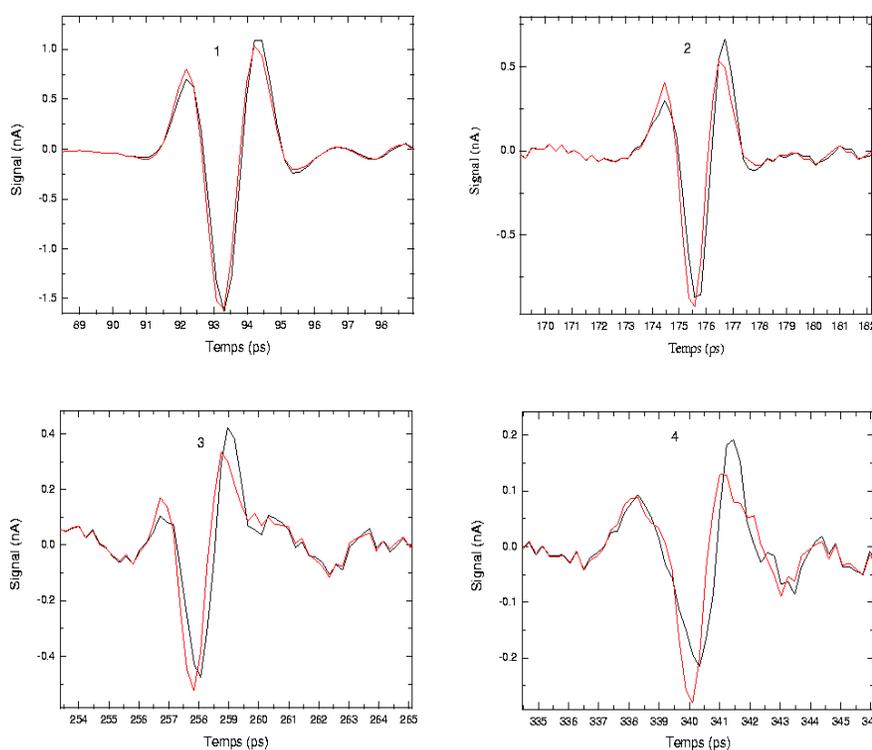


FIG. 1.34 – Influence de la distorsion centrifuge. Comparaison des formes théoriques avec (courbe noire) et sans (courbe rouge) coefficient de distorsion centrifuge.

## 1.6 Conclusion

Nous avons exposé, dans une première partie, la technique de spectroscopie résolue en temps. Le système d'émission a été analytiquement exposé et comparé à des mesures expérimentales. Les antennes dipôles ont été principalement utilisées lors de la thèse comme système d'émission et de détection. Un spectre de quelques GHz à 1,2 THz est obtenu en quelques minutes avec une résolution de l'ordre du GHz. Nous avons également montré l'avantage des antennes à large ouverture qui permettent d'obtenir des puissances plus intenses ( $\approx 10 \mu\text{W}$ ). D'un point de vue fondamental, cette technique a été exploitée pour étudier la réponse temporelle d'un gaz suite à une excitation subpicoseconde en analysant les formes cohérentes. Un modèle classique a été utilisé afin de comprendre ces signaux de précession libre observés dans le sulfure de carbone (OCS). Il serait ensuite utile d'envisager cette étude sur des molécules plus complexes.

# Chapitre 2

## Spectroscopie continue par photomélangement

### 2.1 Introduction

Le photomélangement est une méthode moins mature que la technique de spectroscopie résolue en temps. Les photomélangeurs sont des éléments compacts, quadratiques qui permettent de convertir un battement aux fréquences optiques dans le domaine THz. Le processus de photomélangement appliqué au THz a été introduit expérimentalement par Brown et al. pour la première fois en 1992. Un rayonnement de 200 MHz jusqu'à 20 GHz a été généré avec une puissance de  $200 \mu\text{W}$  [142], [143]. Dès lors, des améliorations en puissances ont été rapportées [144] puis une bande passante de 3,8 THz a été obtenue avec un photomélangeur couplé à une antenne spirale avec plus de 50 dB de dynamique [54].

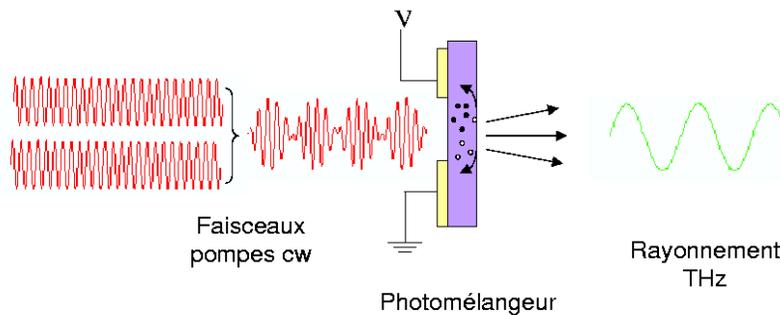


FIG. 2.1 – Principe du photomélangement.

Comme pour la génération d'impulsions THz par photoconduction, un faisceau optique est focalisé sur un semiconducteur (figure 2.1). L'absorption de photons par ce matériau crée des paires électron-trou (les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence) ce qui entraîne une augmentation de la conductivité du matériau. Le faisceau optique est modulé à la fréquence THz permettant l'oscillation des porteurs de charge à cette fréquence. Cette modulation provient de la superposition spatiale de deux faisceaux optiques dont la différence de fréquences se situe dans le domaine THz. Les photoporteurs sont accélérés par une tension appliquée sur le photomélangeur pour créer un courant modulé à la fréquence THz. Le photocourant est couplé à une

antenne pour permettre l'émission THz. La fréquence du rayonnement émis est ajustée en tirant profit des lasers accordables et l'utilisation de diodes lasers rend le montage compact [145], [146], [147], [148], [149], [150], [151]. Des sources continues térahertz compactes, opérant à température ambiante, sont donc disponibles avec une large accordabilité et une résolution inférieure à 10 MHz. L'antenne choisie, souvent une antenne spirale, a des caractéristiques larges bandes et est déposée sur de l'AsGa-BT [143], [142], [54], [152], [153], [154], [155] ou sur de l'Er :GaAs [156], [157], [158]. La puissance obtenue est d'environ de 1  $\mu$ W à 1 THz avec une extension spectrale de 3-4 THz qui décroît avec une pente à 12 dB/octave à haute fréquence [54], [157]. Pour obtenir une puissance plus importante autour d'une fréquence particulière, les antennes dipôles peuvent être privilégiées puisqu'elles possèdent des impédances plus élevées autour d'une fréquence de résonance [159], [160], [161], [162], [163], [155]. Duffy et al. ont obtenu une puissance de 1  $\mu$ W entre 600 GHz et 2700 GHz en adaptant les dimensions de l'antenne dipôle [162]. Pour augmenter les puissances rayonnées ou les réponses optiques-électriques, plusieurs améliorations sont possibles et seront détaillées dans la partie 2.3.1.5 de ce chapitre [164], [165], [166], [167], [144], [168], [169], [170].

Plusieurs travaux de spectroscopie de gaz à haute résolution ont été réalisés par photomélangé avec un détecteur bolométrique refroidi à l'hélium. Pine et al., en 1996, ont été les premiers à exploiter le rayonnement généré par une antenne spirale déposée sur de l'AsGa-BT pompé à 584 nm pour des mesures de coefficients d'autoélargissement sur des transitions de rotation pure du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) avec une résolution de 2 MHz dans la gamme de 100 à 1000 GHz [171]. D'autres études spectroscopiques concernant l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN) et le monoxyde de carbone (CO) ont été réalisées par l'équipe de Matssura avec une pureté spectrale de 5 MHz et une métrologie commerciale (300 MHz) grâce à deux diodes lasers [148]. Matsuura et al. ont ensuite amélioré ce spectromètre en terme de métrologie et de pureté spectrale afin d'enregistrer des spectres à très haute résolution. Cette équipe a obtenu un rayonnement accordable entre 230 à 1270 GHz, avec une pureté spectrale de 800 kHz pour une seconde d'intégration. Une excellente métrologie est obtenue en tirant profit de trois diodes et un Pérot Fabry de bonne finesse et de grande stabilité. Deux diodes lasers asservies sur un pic de transmission du Pérot Fabry, c'est-à-dire séparées en fréquence de  $n$  (entier) fois l'intervalle spectral libre. L'accordabilité est obtenue avec une troisième diode verrouillée en phase sur l'une des deux premières avec une source microonde accordable. Les performances de ce spectromètre ont permis d'étudier l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN) et le monoxyde de carbone (CO) [150]. Par ce même spectromètre, cette équipe a récemment fait des mesures de fréquences absolues et de décalages en fréquence avec la pression sur des transitions de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) [172]. Il faut également retenir les travaux de Podobedov qui ont mesuré des coefficients d'autoélargissement, d'élargissement par la température, et des décalages en fréquence avec la pression de transitions de rotations pures de l'eau entre 400 GHz et 1730 GHz avec une précision relative inférieure à 500 kHz (déduit de la reproductibilité des enregistrements) obtenue par des verrouillages d'une diode laser et d'un laser Ti :Saphir sur une cavité de référence commune [173]. Des mesures de coefficient d'élargissement du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) [174] et du sulfure de carbonyle (OCS) [133] ont également été réalisées par notre groupe.

Quelques applications biologiques (études de protéines, polysaccharide, bacille, myoglobine et biotine) ont été proposées aux fréquences THz [13], [175], [176], [177]. Le photomélangé a été également utilisé pour une application unique comme oscillateurs locaux en conjonction avec des détecteurs cryogéniques hétérodynes [178]. Les équipes de Roskos, Nahata et Gregory ont montré les applications en terme d'imagerie aux fréquences THz par photomélangé [179], [180], [181].

Comme pour la spectroscopie résolue en temps, une détection homodyne commence à se développer, c'est-à-dire qu'une antenne réceptrice similaire à celle utilisée en émission, [182], [179], [181], [183], [184], [185], [186], [187] ou un cristal électro-optique [188], [180] peut permettre une détection cohérente de l'onde, à température ambiante. Nous n'avons pas eu le temps d'exploiter efficacement cette méthode.

L'AsGa-BT est souvent privilégié dans ce type d'approche et nécessite donc une excitation au-dessus de la bande interdite, c'est-à-dire des longueurs d'onde plus courtes que 874 nm. La partie 2.4 propose des photomélangeurs excités à des plus grandes longueurs d'onde autour de 1,55  $\mu\text{m}$  afin de bénéficier du développement de la technologie en télécommunication à faible coût comme les diodes largement accordables fibrées et les amplificateurs optiques. Le spectromètre est donc rendu compact, fiable avec une bonne facilité de mise en oeuvre grâce à un montage presque totalement fibré.

La partie descriptive de ce système a été largement détaillée lors de la thèse de S Matton [111]. Nous reprenons ici brièvement l'étude analytique du photomélange afin de souligner l'influence des paramètres les plus pertinents que nous confronterons à nos résultats expérimentaux, puis nous utiliserons ce rayonnement pour des mesures spectroscopiques.

## 2.2 Principe de photomélange

Le schéma de principe du montage est décrit sur les figures 2.1 et 2.2 . Le tableau 2.1 synthétise le calcul de l'expression analytique de la puissance du rayonnement émis.

Deux faisceaux optiques issus de deux lasers Ti :Sa pompés chacun par un laser YAG doublé en fréquence de puissance 10 W (Verdi, COHERENT) sont injectés dans une fibre monomode à maintien de polarisation. Les lasers dont nous disposons sont continus, autoscan (COHERENT 899-29 Autoscan II) et accordables autour de 810 nm (environ 370 THz). La longueur d'onde du laser est asservie sur une cavité Pérot-Fabry de référence. L'autoscan permet la sélection et le balayage automatique de la fréquence ainsi qu'une acquisition de données. Les longueurs d'onde sont ajustées afin d'obtenir une différence de fréquences  $\nu_{THz} = \nu_1 - \nu_2$  dans la gamme THz, avec  $\nu_1$  et  $\nu_2$  fréquences optiques des lasers et  $h\nu_1, h\nu_2 > E_g$  où  $E_g$  est l'énergie de bande interdite. Nous définissons  $E_1 (P_1)$  et  $E_2(P_2)$  comme le champ (la puissance) de chaque laser incident sur le photomélangeur. La puissance totale correspondant à la superposition des lasers est donnée par :

$$P_{opt}(t) \propto |E_1(t) + E_2(t)|^2 \quad (2.1)$$

$$P_{opt}(t) = P_1 + P_2 + 2\sqrt{P_1 P_2} m \cos(\omega_{THz} t) \quad (W) \quad (2.2)$$

où  $\omega_{THz} = 2\pi\nu_{THz}$ . Les termes aux fréquences  $2\nu_1, 2\nu_2, \nu_1 + \nu_2$  sont, en moyenne temporelle, nuls puisque le semiconducteur n'est pas suffisamment rapide pour suivre ces oscillations ( $\nu_1, \nu_2 > 1/\tau_{car}$ ). Seul le terme de battement est conservé. Dans l'équation (2.2),  $m$ , compris entre 0 et 1, est un paramètre qui représente l'efficacité de mélange, c'est-à-dire la qualité de superposition des deux faisceaux. Nous avons utilisé un coupleur fibré à maintien de polarisation afin de superposer parfaite-

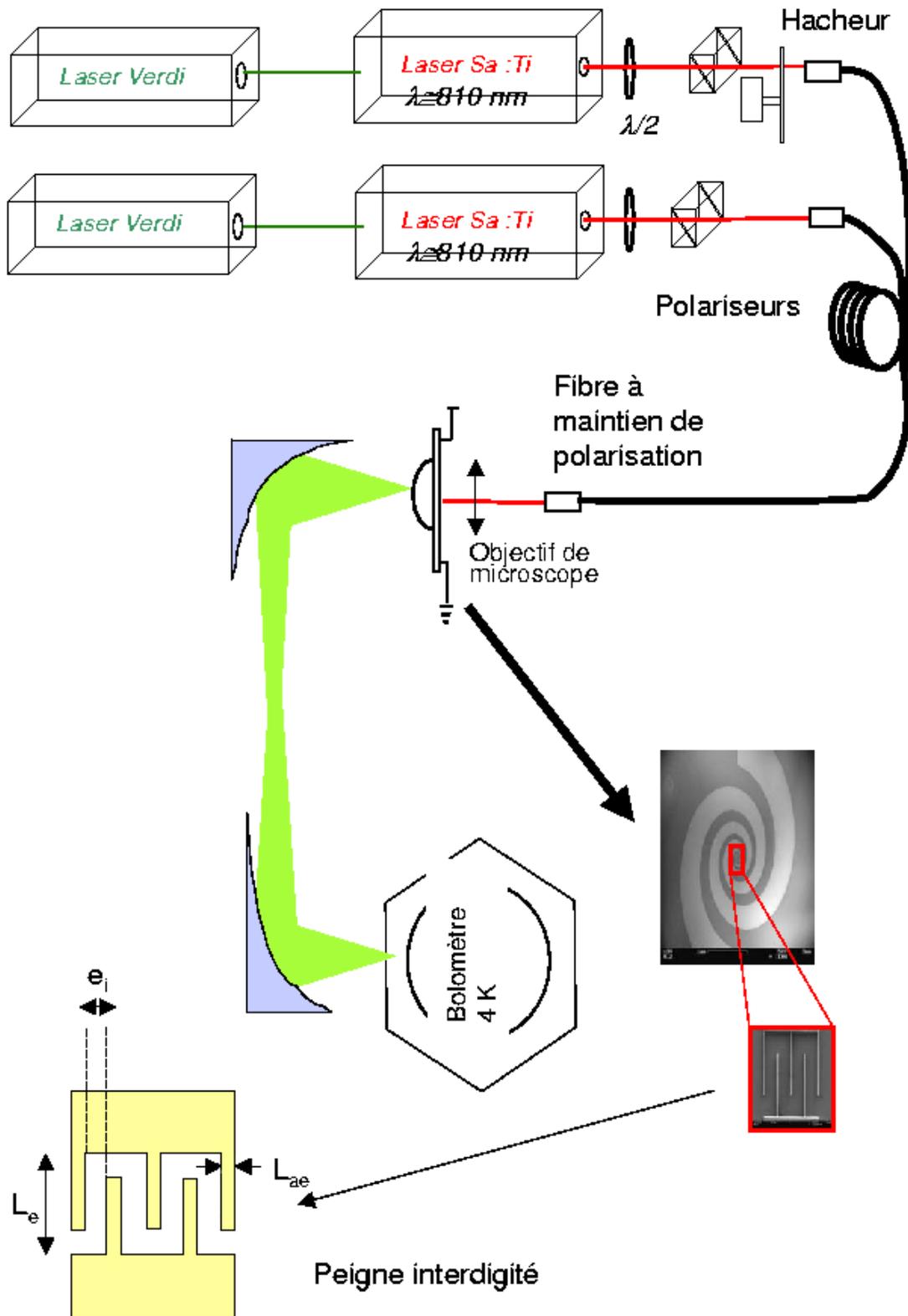


FIG. 2.2 – Vue d'ensemble d'une expérience de génération d'onde THz par photomélange.

ment les deux faisceaux. Par la suite, nous prendrons  $m=1$ .

Ce battement optique va induire la création de paires électron-trou augmentant ainsi la conductivité électrique  $\sigma(t)$  donné par :

$$\sigma(t) = n(t)e\mu_n \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (2.3)$$

où  $n(t)$  (en  $\text{m}^{-3}$ ) et  $\mu_n$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) sont la densité d'électrons photogénérée au temps  $t$  et sa mobilité,  $e$  (en  $C$ ) est la charge élémentaire. Nous avons négligé l'influence des trous puisque leurs mobilités est 20 fois plus faible que celles des électrons.

Nous déduisons la photoconductance,  $G(t)$ , dans le semiconducteur définie par :

$$G(t) = \frac{\sigma(t)A}{l} = \frac{n(t)e\mu_n A}{l} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou S}) \quad (2.4)$$

où les dimensions sont expliquées sur la figure 2.3.

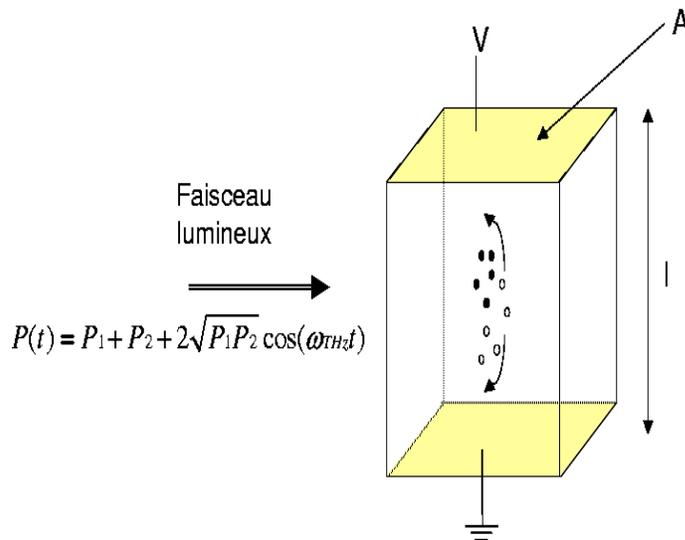


FIG. 2.3 – Représentation simplifiée d'un photomélangeur dont les dimensions sont les suivantes :  $l$  est la distance inter-électrode et  $A$  est la surface d'électrode.

L'évolution temporelle de la densité de porteurs dépend de la puissance optique qui les génère (premier terme de l'équation 2.5) mais aussi du processus de recombinaison avec le temps de vie  $\tau_{car}$  (second terme de l'équation 2.5). La variation du nombre de porteurs est donc donnée par ces deux contributions [143] :

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{\eta P_{opt}(t)}{h\nu V ol_{sc}} - \frac{n(t)}{\tau_{car}} \quad (2.5)$$

$\nu$  est la fréquence optique ( $\nu = \nu_1 \cong \nu_2$ ) et  $Vol_{sc}$  le volume du semiconducteur.  $\eta$  représente le rendement quantique externe, c'est-à-dire la proportion de porteurs créés par photon incident. Il dépend principalement du coefficient de réflexion à l'interface air/semiconducteur, de l'absorption dans le matériau et de la géométrie des électrodes. Après résolution de cette équation 2.5, nous obtenons [111] :

$$n(t) = \frac{\eta \cdot (P_1 + P_2) \cdot \tau_{car}}{h\nu \cdot Vol_{sc}} + \frac{2 \cdot \tau_{car} \cdot \eta \sqrt{P_1 \cdot P_2}}{h\nu \cdot Vol_{sc} \cdot \sqrt{1 + \omega_{THz}^2 \tau_{car}^2}} \cdot \sin[\omega_{THz} \cdot t + \phi(\omega_{THz})] \quad (2.6)$$

avec  $\phi(\omega_{THz}) = \tan^{-1}\left(\frac{1}{\omega_{THz} \tau_{car}}\right)$ .

En introduisant la forme obtenue dans la relation (2.4), la conductance devient :

$$G(t) = G_0 [1 + \gamma \cdot \sin(\omega_{THz} t + \phi(\omega_{THz}))] \quad (2.7)$$

avec

$$G_0 = \frac{\eta \tau_{car} e (P_1 + P_2) \mu_n A}{h\nu Vol_{sc} l} = g \cdot (\mu_n \cdot \tau_{car}) \quad (\Omega^{-1} \text{ ou } S) \quad (2.8)$$

$$g = \frac{\eta e (P_1 + P_2) A}{h\nu Vol_{sc} l} \quad (V \cdot \Omega^{-1} m^{-2} \text{ ou } V \cdot S \cdot m^{-2}) \quad (2.9)$$

$$\gamma = \frac{2\sqrt{P_1 P_2}}{(P_1 + P_2) \sqrt{1 + \omega_{THz}^2 \tau_{car}^2}} \quad (\text{sans unité}) \quad (2.10)$$

La conductance du matériau est donc modulée à la fréquence THz imposée par la différence de fréquence des deux lasers. Un champ électrique statique appliqué aux bornes du photoconducteur accélère les photoporteurs. Le photocourant,  $i(t)$ , est déduit de la conductance et de la tension appliquée  $U_p$  par  $i(t) = G(t) \cdot U_p$  :

$$i(t) = g \cdot (\mu_n \tau_{car}) \cdot U_p [1 + \gamma \sin(\omega_{THz} t + \phi(\omega_{THz}))] \quad (A) \quad (2.11)$$

Le premier terme,  $I_{DC} = G_0 \cdot U_p = g \cdot (\mu_n \tau_{car}) \cdot U_p$ , de la relation 2.11, correspond au photocourant continu mesuré expérimentalement. Le second est le courant modulé à la fréquence THz responsable de l'émission du rayonnement. Plus ce terme est important, plus le signal émis est intense.  $\gamma$  doit être optimisé et est maximal lorsque  $P_1 = P_2 = \frac{P_{tot}}{2}$ . Cette équation devient donc :

$$i(t) = I_{DC} + \frac{I_{DC}}{\sqrt{1 + \omega_{THz}^2 \tau_{car}^2}} \sin(\omega_{THz} t + \phi(\omega_{THz})) \quad (2.12)$$

Expérimentalement, optimiser le signal émis revient donc à maximiser le courant continu mesuré par un ampèremètre (ou la conductance). Or  $I_{DC} \propto U_p P_{tot}$ , la tension et la puissance optique incidente

doivent par conséquent être maximales. Afin de comparer différents photomélangeurs, nous définissons la réponse  $\mathcal{R}$  exprimé en  $(A.W^{-1})$  par  $\mathcal{R}=I_{DC}/P_{tot}$  à une tension de polarisation fixée.

Cependant, la réduction du courant contribuant à l'émission THz à haute fréquence est due au temps de vie des porteurs de charge. En effet, le courant statique est un bon paramètre pour caractériser l'émission uniquement à basse fréquence. Le terme  $\frac{1}{\sqrt{1+\omega_{THz}^2\tau_{car}^2}}$  traduit un comportement de type filtre passe bas de fréquence de coupure  $f_\tau = \frac{1}{2\pi\tau_{car}}$ . Le temps de vie des porteurs agit directement sur la bande passante d'émission du rayonnement THz. Ainsi, le choix d'un matériau ultrarapide est un critère primordial. Pour cette raison, lors de la thèse, l'utilisation de l'AsGa-BT a été privilégiée (partie 1.2.2).

Le photocourant, modulé à la fréquence THz, issu de cette région active génère le rayonnement grâce à une antenne connectée au système d'électrodes. On peut montrer que la région active agit comme une source de courant chargée par une impédance  $Z$  équivalente à un condensateur associé à la structure des électrodes et à une impédance de l'antenne rayonnante  $R_a$  [6], [111]. Nous négligeons la résistance de contact (figure 2.4).

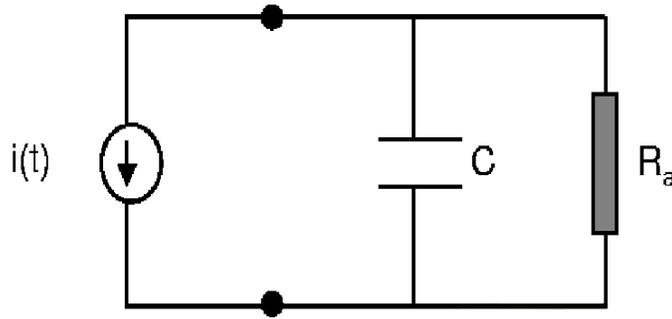


FIG. 2.4 – Schéma électrique équivalent de l'antenne rayonnante

La puissance THz émise est définie par  $P_{THz} = \text{Re} \{Z\} \langle i^2 \rangle$  et après calcul [111] :

$$P_{THz} = \frac{1}{2} \cdot \frac{I_{DC}^2 R_a}{(1 + \omega_{THz}^2 \tau_{car}^2) (1 + \omega_{THz}^2 R_a^2 C^2)} \quad (2.13)$$

ou

$$P_{THz} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(g \cdot U_p)^2 \cdot (\mu_n \tau_{car})^2 R_a}{(1 + \omega_{THz}^2 \tau_{car}^2) (1 + \omega_{THz}^2 R_a^2 C^2)} \quad (2.14)$$

La puissance THz émise est maximale si le courant statique est optimisé. Cette puissance augmente quadratiquement avec la puissance optique (terme compris dans  $g$ ) et la tension, mais une impédance d'antenne importante est également un paramètre pour accroître l'émission. A haute fréquence, la capacité des électrodes a tendance à court-circuiter la résistance d'antenne, ce qui limite

la puissance du rayonnement. La fréquence de coupure associée à cette constante est  $f_{R_a C} = \frac{1}{2\pi R_a C}$ . La largeur de la bande passante d'émission est donc limitée par le temps de vie des porteurs et par la constante  $R_a C$  de l'antenne rayonnante. A très haute fréquence, la puissance diminue à 6 dB/octave pour chaque contribution, soit 12 dB/octave.

Plusieurs types d'antennes peuvent être utilisés : les antennes à fente, dipôle (avec espace inter-électrode ou peigne interdigité) [162], [159], bowtie [147], [25], spirale planaire [54], spirale verticale [166], [167], [111], log-périodique (log-periodic circular-thooted) [153]. L'antenne utilisée lors de la thèse est l'antenne spirale planaire, qui est la plus utilisée dans la littérature pour sa caractéristique large bande. La capacité et la résistance de cette antenne valent respectivement 0.5 fF et 72  $\Omega$  [54], [152], [111]. La fréquence de coupure associée à l'antenne vaut donc 4.4 THz alors que la fréquence de coupure associée à un temps de vie de 1 ps est de 160 GHz. La limite de la bande passante est donc principalement attribuée au temps de vie des porteurs de charges et nécessite de ce fait des semiconducteurs ultrarapides.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux différentes antennes et semiconducteur utilisées et caractérisées lors de la thèse.

## 2.3 Caractérisation des antennes spirales

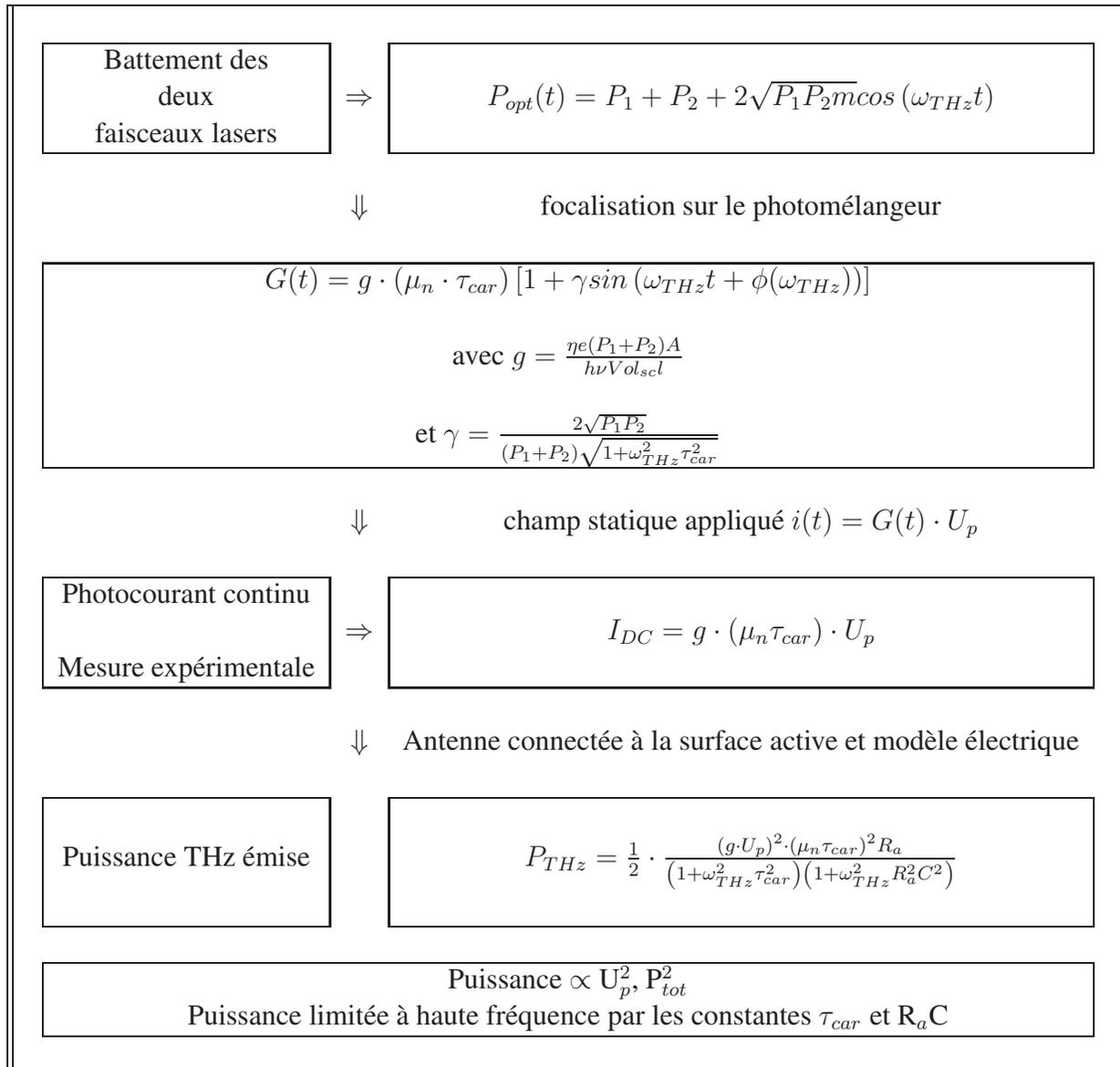
Les antennes utilisées dans cette partie proviennent de l'Institut d'Électronique de Microélectronique et de Nanostructure (IEMN) de Lille 1. Ces antennes ont déjà fait l'objet de diverses études aux laboratoires [167], [189], [111], [174], [187], [133]. Le but de cette partie est de compléter certaines informations, notamment l'influence du temps de vie sur la bande passante et la puissance émise.

### 2.3.0.5 Caractéristiques des photomélangeurs

Dans le cas des antennes spirales, le photomélangeur est constitué de deux peignes interdigités, déposés par une technique de lithographie électronique, reliés à une antenne spirale (voir figure 2.2) sur l'AsGa-BT. Les peignes sont composés de  $N_e=5$  électrodes de  $L_e=8 \mu\text{m}$  de long et  $La_e=0,2 \mu\text{m}$  de large. Les  $N_i=4$  espaces inter-électrodes, mesurent chacun  $e_i=1,8 \mu\text{m}$ . La surface active est donc de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  afin de limiter la capacité des électrodes [145]. Dans ce cas, le rendement quantique  $\eta$  est estimé à 0,46 [111]. Le champ électrique entre les électrodes  $E_{gap}$  est non uniforme [164] mais une bonne approximation peut se faire par un simple modèle d'électrode parallèle  $E_{gap} = \frac{U_p}{e_i}$ , où  $e_i$  est la distance inter-électrode. L'antenne spirale, connectée au peigne, a une caractéristique large bande. Les hautes fréquences sont rayonnées par la région active alors que les basses fréquences le sont par l'antenne. En tenant compte de la structure d'électrode la forme de  $g$  devient [111] :

$$g = N_i \cdot \frac{\eta \cdot e \cdot P_{tot}}{h\nu \cdot e_i \cdot (N_i \cdot e_i + N_e \cdot La_e)} \quad (2.15)$$

Nous avons vu dans la précédente partie que le temps de vie des porteurs doit être le plus bref possible pour avoir une bande passante d'émission large, et donc une puissance émise élevée à haute fréquence. Cependant, la puissance du rayonnement émis dépend du produit  $\mu_n \cdot \tau_{car}$  (relation 2.14). A basse fréquence ( $\nu_{THz} \ll 1/\tau_{car}$ ), plus le produit temps de vie-mobilité est élevé, plus le rayonnement



TAB. 2.1 – Résumé de la méthode de calcul

est intense. Généralement, plus le temps de vie des porteurs d'un matériau est élevé, plus leur mobilité est importante. Les porteurs de charges générés dans le GaAs-BT existent pendant un temps avant de se recombiner, et accroissent la densité de porteur de charge qui augmente la puissance rayonnée. Il s'agit alors de faire un compromis entre la bande passante ( $\tau_{car}$  faible) et la puissance THz ( $\tau_{car}$  élevé) pour le choix des caractéristiques du semiconducteur. Le temps de vie dépend des conditions d'épitanaxie et de la température de recuit [190]. Pour vérifier cette hypothèse, deux types d'échantillons à temps de vie différents ont été étudiés. La structure d'antenne est identique afin de comparer uniquement l'influence des matériaux. Les deux échantillons sont constitués d'AsGa-BT (partie 1.2.2) de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur dans des conditions de croissance différentes. 95 % de la puissance optique incidente est absorbée par la couche d'AsGa-BT puisque le coefficient d'absorption est de  $1,5 \mu\text{m}^{-1}$ . Ces échantillons ont été caractérisés par photoréflexance résolue en temps à 820 nm [190] à l'IEMN par J.F Lampin, afin de déterminer les temps de vie des porteurs de charges. Les formes observées normalisées sont représentées à la figure 2.5. Les temps de vie des porteurs des charges,  $\tau_{car}$  déduit sont 1,2 ps ( $f_{\tau}=132$  GHz) pour l'échantillon noté  $E_1$  et 340 fs ( $f_{\tau}=468$  GHz) pour l'échantillon noté  $E_2$ .

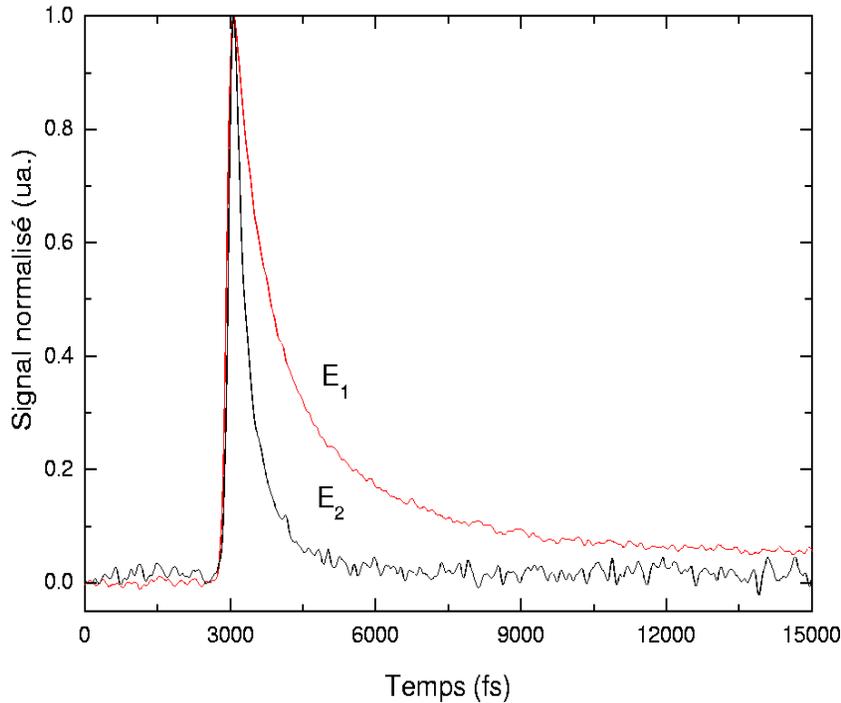


FIG. 2.5 – Résultats normalisés des mesures des temps de vie des porteurs de charge par photoréflectance résolue en temps sur les échantillons  $E_1$  et  $E_2$ .

### 2.3.1 Caractérisations expérimentales

Les échantillons ont été testés dans les mêmes conditions expérimentales. La représentation schématique 2.2 est légèrement modifiée. Pour cela, le faisceau pompe optique a été focalisé pour exciter ces antennes avec un objectif de microscope (X20, 0,4 ON). Une lame demi-onde est placée sur le trajet optique pour optimiser la polarisation puisque le peigne agit comme une grille polarisante. Une lentille hémisphérique en silicium est accolée sur le substrat des antennes (voir partie 1.2.3). Le rayonnement est ensuite focalisé sur le bolomètre par un miroir parabolique ( $f=60$  mm) placé à 27 cm de l'antenne. Le laser fixe est haché périodiquement pour permettre une détection synchrone.

#### 2.3.1.1 Évolution de la puissance avec la tension.

La puissance est mesurée au bolomètre à diverses tensions, à une fréquence  $\nu_{THz} = 600$  GHz pour une puissance incidente sur le photomélangeur de 15 mW de chaque laser, soit 30 mW. La figure 2.6 montre un comportement quadratique pour les deux photomélangeurs. Les pointillés sont issus d'un ajustement par une parabole en accord avec le modèle exposé précédemment. En effet,  $P_{THz} \propto I_{DC}^2 \propto U_p^2$  (relation 2.13).

Les lignes d'isocourant sont également tracées en rouge. L'antenne  $E_1$  émet une puissance moins importante que  $E_2$  à courant statique égal. En effet, la fréquence de coupure de l'échantillon  $E_1$  est

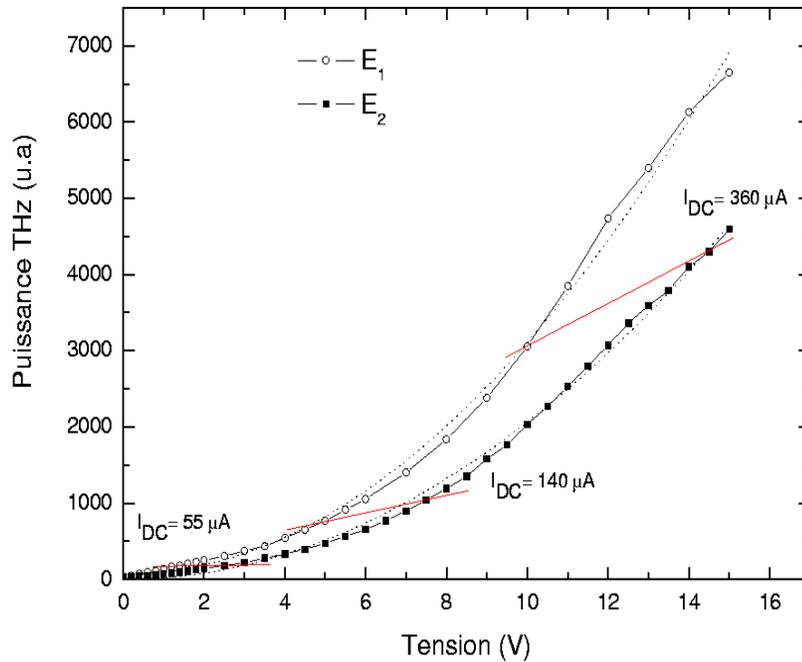


FIG. 2.6 – Comportement quadratique de la puissance THz (en unités arbitraires) avec la tension (V) à une fréquence de 600 GHz pour les échantillons  $E_1$  ( $\tau_{car}=1,2ps$ ) et  $E_2$  ( $\tau_{car}=340fs$ ). Les pointillés correspondent à un ajustement par une parabole. La puissance optique est de 30 mW.

de 132 GHz alors que la mesure est effectuée à 600 GHz. A 600 GHz, le courant statique n'est plus un paramètre pertinent pour caractériser la puissance de rayonnement puisque le courant modulé à la fréquence THz est bien inférieur au courant statique  $I_{DC}$  mesuré (relation 2.12). Par contre, l'échantillon  $E_2$  a une fréquence de coupure de 468 GHz proche de la fréquence THz utilisée. Le contraste entre les deux puissances rayonnées est suffisant à partir d'une tension de 3 V ( $55 \mu A$ ) pour pouvoir l'observer. Ce comportement est confirmé par la figure 2.7 qui représente la puissance THz en fonction du photocourant circulant dans l'antenne. Le comportement s'écarte d'une évolution quadratique alors que le modèle exposé précédemment le prévoyait (relation 2.13). Quelques explications seront évoquées dans le prochain paragraphe.

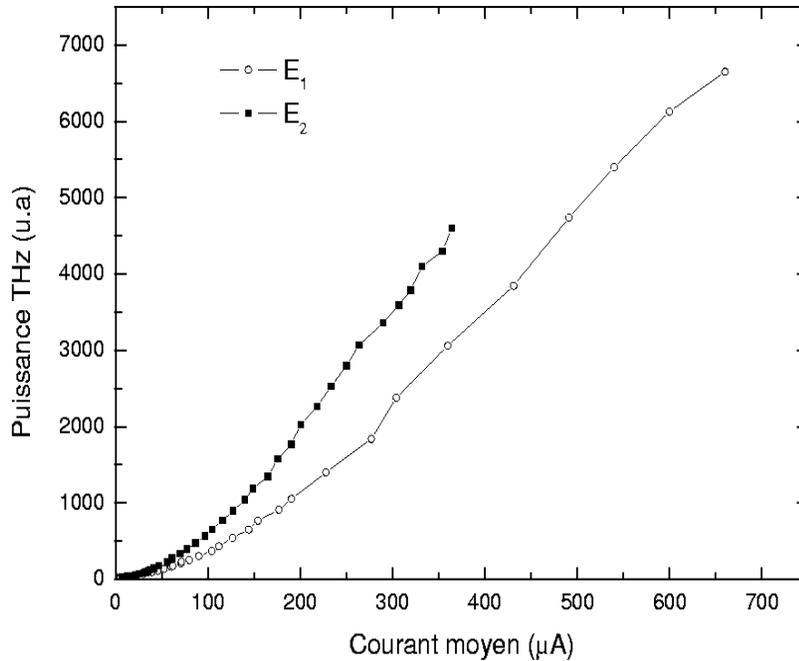


FIG. 2.7 – Evolution de la puissance THz (en unités arbitraires) avec le photocourant statique ( $\mu A$ ) à une fréquence de 600 GHz pour les échantillons  $E_1$  ( $\tau_{car} = 1,2$  ps) et  $E_2$  ( $\tau_{car} = 340$  fs). La puissance optique est de 30 mW

### 2.3.1.2 Mesure du photocourant.

Le photocourant statique mesuré à l'aide d'un ampèremètre en fonction de la tension de la polarisation est illustré sur la figure 2.8. Cette courbe montre deux régimes de conduction. En dessous de 8 V, le courant est linéaire pour une puissance optique moyenne de 50 mW ( $I_{DC} = U_p \cdot G_0$ ). Cette dépendance pour les deux échantillons indique un transport ohmique dans le dispositif. Il confirme aussi le comportement quadratique en tension de la puissance THz détectée. Au-delà de 8 V, le comportement change. Le simple modèle photoconductif développé en 2.2 n'est pas suffisant pour expliquer ce phénomène. Une explication implique un phénomène communément appelé "Space charge Limited Current" : lorsque les temps de vie des trous et des électrons sont différents et lorsque le champ statique séparant spatialement les charges opposées est élevé, l'évolution du courant est quadratique avec la tension sous forte excitation optique [191], [144], [156]. Une autre hypothèse proposée par Zamdmer et al est la dépendance du temps de vie des porteurs de charges avec le champ électrique selon une relation en  $U_p^{3/2}$  [192], [111]. Une troisième explication peut être les résistances de contact non ohmiques.

Les résistances ( $G_0^{-1}$ ) de  $E_1$  et de  $E_2$  valent respectivement 31 k $\Omega$  et 56 k $\Omega$ , et cet écart est dû à une réponse optique différente ce qui justifie un rayonnement issu de l'antenne  $E_1$  plus intense à condition d'excitation identique.

Les échantillons ont été testés jusqu'à une puissance optique moyenne de 30 mW et 15 V avant

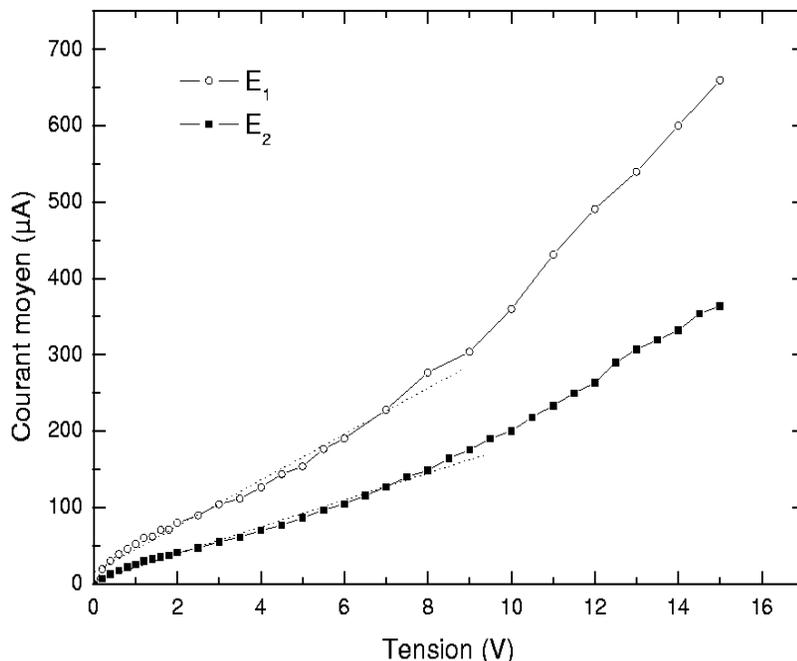


FIG. 2.8 – Comportement ohmique des photomélangeurs. La puissance optique est de 30 mW.

destruction des échantillons. A cette tension, les réponses de  $E_{1-2}$  sont  $\mathcal{R}(E_1)=22,0 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  et  $\mathcal{R}(E_2)=12,1 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ , soit  $\mathcal{R}(E_1) > \mathcal{R}(E_2)$  en accord avec nos attentes puisque  $\tau_{car}(E_1) > \tau_{car}(E_2)$ .

### 2.3.1.3 Réponse en fréquence.

La puissance THz émise est mesurée avec le bolomètre en décalant la fréquence d'un des deux lasers par pas de 100 GHz. La puissance optique est de 30 mW ( $2 \times 15 \text{ mW}$ ) et une tension de 14 V. La figure 2.9 montre la fonction de transfert des deux échantillons, c'est-à-dire l'évolution de la puissance avec la fréquence THz. Les spectres s'étendent jusqu'à environ 3 THz avec des fréquences de coupures à 3 dB à  $f_c(E_1)=320 \text{ GHz}$  et  $f_c(E_2)=432 \text{ GHz}$ . A basse fréquence, la puissance émise est plus importante pour l'antenne  $E_1$  puisque le courant continu  $I_{DC}$  et donc la réponse  $\mathcal{R}$  sont plus élevés ce qui s'explique par un produit  $\mu \cdot \tau_{car}$  probablement plus élevé. Les spectres de  $E_1$  et de  $E_2$  montrent une décroissance avec une pente d'environ 12 dB/octave comme le prévoit la partie 2.2 (relation 2.13). En dessous de 700 GHz, l'échantillon  $E_1$  émet un rayonnement plus intense que  $E_2$ . Au-delà de cette fréquence le photomélangeur  $E_2$  semble devoir être privilégié. Ceci s'explique par un temps de vie de porteurs de charges 3,5 fois plus important réduisant la bande passante. Les valeurs des fréquences de coupures confirment également ces remarques. Les raies d'absorption dans ce spectre sont les signatures des molécules d'eau dans l'atmosphère, notamment à 1100 GHz, 1800 GHz, 2200 GHz et 2400 GHz [193].

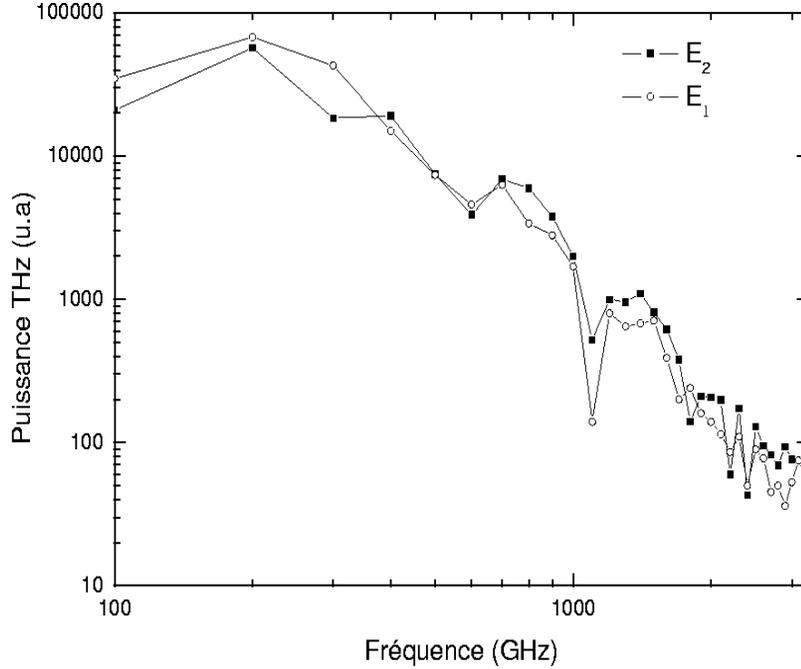


FIG. 2.9 – Réponse en fréquence pour les deux échantillons  $E_1$  ( $\tau_{car} = 1,2 ps$ ) et  $E_2$  ( $\tau_{car} = 340 fs$ ). L'antenne est excitée par une puissance optique totale de 30 mW et polarisée par 14 V.

#### 2.3.1.4 Mobilité-Temps de vie-Puissance estimée

Nous avons vu dans la partie 2.2, que la puissance THz émise évolue avec le produit  $(\mu_n \cdot \tau_{car})^2$ . Cependant, le courant continu  $I_{DC}$  dépend également de ce produit et est responsable d'un échauffement de l'échantillon par effet joule. La tension appliquée et la puissance optique limites avant détérioration sont alors réduites. En supposant que la contribution du courant modulé est négligeable, même à basse fréquence, devant celle du courant statique, la puissance dissipée par effet joule est donnée par la relation :

$$P_{Joule} = \frac{1}{G_0} \cdot I_{DC}^2 = I_{DC} \cdot U_p = g \cdot (\mu_n \tau_{car}) \cdot U_p^2 \quad (2.16)$$

Pour comparer les performances des deux échantillons, il faut alors faire le rapport entre la puissance THz émise (relation 2.14 avec la relation 2.15) et la puissance joule dissipée (relation 2.16). Un dispositif émettant une puissance importante grâce un courant statique élevé aura une durée de vie faible. Les conditions d'excitation seront donc limitées afin d'éviter toute détérioration. La normalisation revient à comparer les niveaux de puissances à courants identiques : les performances du dispositif.

$$\frac{P_{THz}}{P_{Joule}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{N_i \cdot \eta \cdot P_{tot} \cdot R_a}{h\nu \cdot e_i \cdot (N_i e_i + N_e L a_e)} \cdot \frac{\mu_n \tau_{car}}{(1 + \omega^2 \tau_{car}^2)(1 + \omega^2 R_a^2 C^2)} \quad (2.17)$$

L'évolution de cette puissance théorique normalisée avec le temps de vie  $\tau_{car}$  est montrée sur la figure 2.10 pour différentes fréquences. Dans une première analyse, la mobilité est supposée constante et identique.

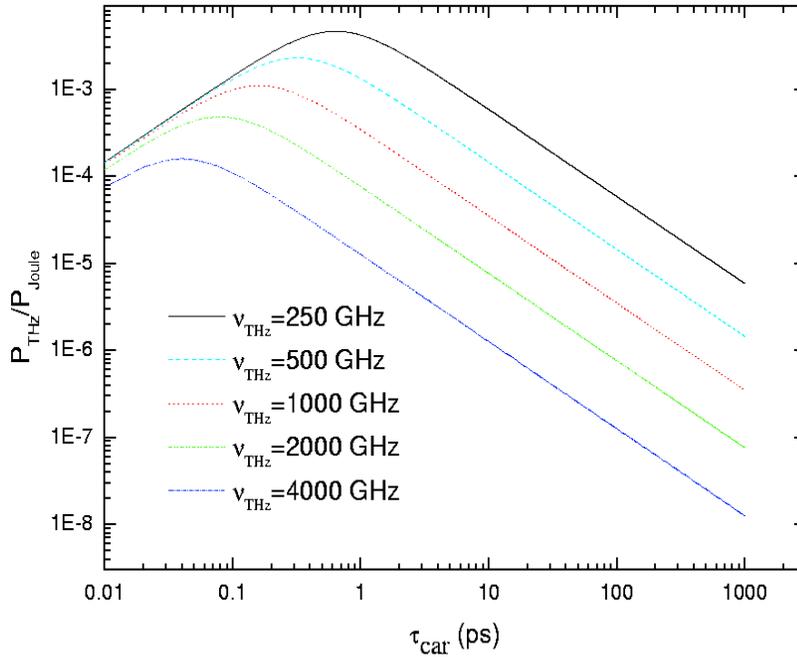


FIG. 2.10 – Puissance THz théorique normalisée en fonction du temps de vie des porteurs de charges  $\tau_{car}$ . La mobilité est constante.

A  $\tau_{car}$  faible devant la période THz ( $=1/(2\pi\omega_{THz})$ ), la puissance diminue lorsque le temps de vie décroît puisqu'une recombinaison trop rapide des porteurs de charge diminue la modulation de la conductivité. Si le temps de vie devient beaucoup plus grand, alors l'accumulation de charge augmente l'échauffement du dispositif, la puissance normalisée décroît et les performances ultimes du photomélangeur diminuent. A  $\tau_{car}$  fixe, la puissance est toujours plus importante à basse fréquence à cause de la fréquence de coupure caractéristique du temps de vie (relation 2.12). Quelle que soit la fréquence, il est préférable de travailler avec des temps de vie des porteurs de charges subpicosecondes afin d'optimiser la puissance normalisée émise et les performances des dispositifs. A  $\nu_{THz}$  constante, il existe un maximum de puissance émise déterminé par la dérivé par rapport à  $\tau_{car}$  de la relation 2.17 :  $\omega_{THz} \cdot \tau_{car} = 1$  [155].

Nous avons vu expérimentalement, dans la partie précédente, qu'à basse fréquence, l'antenne  $E_1$  émet un rayonnement plus intense grâce au terme  $\mu_n \cdot \tau_{car}$  mais un courant  $I_{DC}$  plus important circule dans l'antenne. Nous pouvons estimer les produits  $\mu_n \cdot \tau_{car}$  relatifs par les courants statiques. En effet, à tension et conditions d'excitation identiques, le rapport des courants est donné par :

$$\frac{I_{DC1}}{I_{DC2}} = \frac{\mathcal{R}(E_1)}{\mathcal{R}(E_2)} = \frac{\mu_1 \cdot \tau_1}{\mu_2 \cdot \tau_2} \quad (2.18)$$

Ce rapport est estimé à 1,8 ce qui conduirait à  $\mu_1 < \mu_2$ , alors qu'en général, plus le temps de vie est faible, plus la mobilité est réduite. Le modèle simple développé dans la partie 2.2 n'est pas tout à fait adapté. La différence des réponses semble être également due à la présence d'autres temps de vie, comme ceux des trous dans le semiconducteur ou des temps longs de porteurs de charge présents dans le substrat. Sur la figure de photoréfectance résolue en temps (figure 2.5), la courbe correspondante à l'échantillon 1 ne descend pas à zéro ce qui met en évidence un temps de vie long.

Par la réponse du bolomètre-amplificateur ( $12.1 \cdot 10^2 \text{ kV} \cdot \text{W}^{-1}$ ), la puissance émise est estimée. Le tableau 2.2 rassemble quelques puissances à différentes fréquences pour les deux échantillons.

| Fréquence | $E_1$  | $E_2$   |
|-----------|--------|---------|
| 200 GHz   | 56 nW  | 47 nW   |
| 600 GHz   | 3,8 nW | 3,2 nW  |
| 1 THz     | 1,4 nW | 1,6 nW  |
| 2 THz     | 115 pW | 171 pW  |
| 3 THz     | 43 pW  | 62,8 pW |

TAB. 2.2 – Puissance émise par les deux antennes pour une tension de 14 V et une puissance optique totale de 30 mW.

De ces mesures, une tendance peut être déduite. Un temps de vie court permet d'obtenir une bande passante plus large au détriment de la puissance basse fréquence. Cependant, un temps de vie long permet d'obtenir un courant utile plus important qui contrebalance la bande passante. D'autres mesures doivent être envisagées pour confirmer ces tendances et mieux comprendre le rôle de la mobilité.

### 2.3.1.5 Amélioration des antennes

L'inconvénient majeur des photomélangeurs est la faible puissance THz émise. Un facteur limitant est la dissipation thermique. Une combinaison des échauffements ohmique et optique à niveau élevé cause la détérioration des photomélangeurs. La conductivité thermique inhérente à l'AsGa-BT est très basse (de l'ordre de  $15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$ ) comparée à la faible valeur de AsGa ( $44 \text{ Wm}^{-1}\text{K}$ ) [6]. Une amélioration de cette dissipation peut être obtenue en diminuant l'épaisseur de la couche d'AsGa-BT. Une couche de AlAs ou de diamant peut être également appliquée en dessous de la couche active pour tirer profit de sa meilleure conductivité thermique. Un miroir de Bragg (DBR), constitué d'alternance de couche  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$  et AlAs, peut être également appliqué derrière l'AsGa-BT pour optimiser la puissance optique absorbée [164]. Une autre approche pour améliorer la tenue thermique est de refroidir le photomélangeur pour exploiter la conductivité thermique plus élevée à basse température [165].

Pour augmenter les niveaux de puissances émises, d'autres stratégies ont été utilisées. Peytavit et al ont mis au point une conception transversale du photomélangeur permettant d'obtenir une puissance de  $1 \mu\text{W}$  à 200 GHz [166], [167]. L'équipe de Brown a obtenu une puissance proche du milliwatt à 200 MHz en utilisant un espace inter-électrode faible [144]. Cette méthode est limitée à haute fréquence puisque la capacité est augmentée lorsque le gap diminue. Finalement, une structure d'onde propagative a été mise en place afin d'augmenter la surface active [168], [169], [170].

### 2.3.2 Comparaison à une antenne dipôle

L'utilisation d'une antenne dipôle peut être une alternative à l'antenne spirale [159], [148]. La réalisation d'une telle antenne sans peigne interdigités est plus aisée que celle d'antenne spirale puisque des techniques de lithographie optique sont suffisantes. L'antenne dipôle utilisée est décrite dans la partie 1.2.3, noté  $A_1$ . La figure 2.11 compare la réponse en fréquence de cette antenne à celles des spirales.

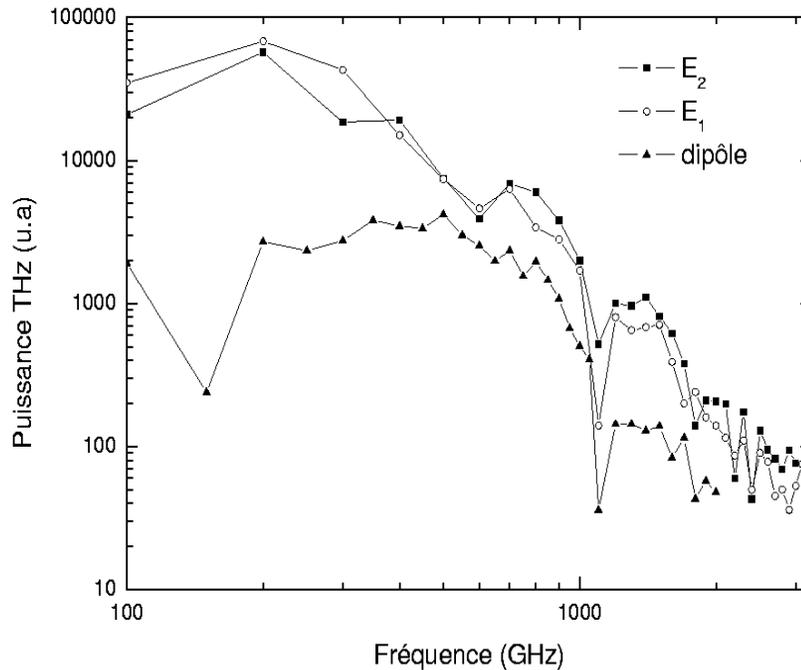


FIG. 2.11 – Réponse de l'antenne dipôle. L'échantillon est excité à 60 mW avec une tension de polarisation de 25 V. Les antennes spirales sont excitées à 30 mW avec une tension de 14 V.

L'antenne est à la limite de destruction : elle est excitée par une puissance de 60 mW (2x30 mW) avec une tension de 25 V, soit un champ statique moyen de  $5 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , comparable à celui appliqué aux antennes spirales. Le courant moyen est de  $380 \mu\text{A}$ . Les bandes passantes et les puissances peuvent être comparées dans des conditions maximales, proche de la rupture, pour chaque photomélangeur. L'antenne dipôle montre un plateau autour de 500 GHz avec une bande passante à 3 dB de 640 GHz (figure 2.11). La fréquence de résonance théorique est donnée par la relation  $\nu_r = \frac{c}{2l_e\sqrt{\epsilon_e}}$  avec la constante diélectrique effective  $\epsilon_e = (1 + \epsilon_d)/2$  où  $\epsilon_d$  est la constante diélectrique du substrat (12,9 pour l'AsGa),  $l_e$  est la longueur effective de l'antenne. La fréquence théorique est de 568 GHz ce qui explique la valeur de la fréquence centrale du plateau mesurée expérimentalement. Ceci illustre une résonance de finesse très médiocre de l'antenne dipôle. La mauvaise qualité de la résonance peut être attribuée à la largeur des électrodes. La résonance est obtenue en régime continu alors qu'elle semble être absente en impulsionnel. La puissance dans la partie basse de spectre est estimée à environ 3 nW. Les puissances émises par les antennes spirales sont donc globalement supérieures

avec un rendement de conversion bien meilleur puisque la tension appliquée ainsi que la puissance optique incidente sont plus faibles. De plus, la réponse en fréquence de l'antenne dipôle est limitée à 1,8 THz. Notre choix s'est donc tourné vers l'utilisation d'une antenne spirale pour exploiter le banc de spectroscopie.

## 2.4 Photomélangement à 1,55 $\mu\text{m}$

Les semiconducteurs usuels employés en photomélangement sont à base d'AsGa qui absorbe à des longueurs d'onde optiques inférieures à 874 nm ( $E_g = 1,42$  eV) [194], notamment l'AsGa-BT [54], [165], [157] et l'ErAs :GaAs [156], [157], [184]. Les lasers à Ti :Saphir sont tout à fait adaptés à l'excitation de tels matériaux. Il est également possible d'utiliser des diodes lasers afin de rendre l'expérience plus compacte au prix d'une accordabilité moindre. Ici, nous proposons des photomélangements excités à des longueurs d'onde de 1,55  $\mu\text{m}$  pour bénéficier de l'environnement technologique des télécommunications comme les lasers accordables fibrés ainsi que les amplificateurs qui doivent rendre le montage plus pratique, moins coûteux et plus compact. A 1,55  $\mu\text{m}$ , l'AsGa-BT est transparent. Un pompage optique à des longueurs d'onde plus importantes nécessite de ce fait d'autres matériaux de bandes interdites plus faibles, et possédant des caractéristiques similaires à celles de l'AsGa-BT en terme de mobilité, des temps de vie des porteurs photogénérés, de champ de claquage et de courant d'obscurité. En particulier l'introduction d'indium (In) dans l'AsGa permet l'absorption de longueur d'onde plus grande. La possibilité d'utiliser l' $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ -BT a été exploitée à 1,06  $\mu\text{m}$  en régime impulsionnel avec un spectre qui s'étend au-delà de 2 THz [195] et en régime continu à 1,03  $\mu\text{m}$  avec une antenne dipôle obtenant une bande passante à 3 dB de 500 GHz et une puissance estimée de 20 nW à 690 GHz [196]. Un photomélangement basé sur l' $\text{InGaAs}$ -BT ( $E_g = 0,75$  eV - 1,65  $\mu\text{m}$ ) a été récemment utilisé à une longueur d'onde d'excitation de 800 nm. Il génère une puissance moindre de 15 dB comparée à un dispositif utilisant l'AsGa-BT [197]. La génération THz par photomélangement, sous excitation à 1,55  $\mu\text{m}$  a déjà été utilisée dans des photoconducteurs en ErAs : $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  avec une bande passante à 3 dB de 200 GHz avec plus de 0.1  $\mu\text{W}$  à 100 GHz [198]. Cette génération à 1,55  $\mu\text{m}$  a été également obtenue dans des diodes à porteur de charge unique (Uni Travelling Carrier) avec une puissance de 2,6  $\mu\text{W}$  à 1 THz [199]. Suzuki et al ont récemment reporté une génération THz en utilisant une antenne basée sur le  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  avec implantation d'atomes de fer et des impulsions optiques à 1,56  $\mu\text{m}$  [200].

### 2.4.1 Caractéristique du photomélangement

C'est à l'initiative de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) de Paris XI que nous avons caractérisé un photomélangement basé sur  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  irradié par des ions lourds. L'ensemble de la technologie a été réalisé à l'IEMN dans le cadre de la plate-forme RTB (Recherche Technologique de Base) et ces dispositifs ont été testés en collaboration au sein du LPCA [201], [202]. L'irradiation par des ions lourds dans ce matériau réduit le temps de vie à des durées subpicosecondes [203]. Une couche non dopée de  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  (dopage résiduel type n) de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est épitaxiée par

jet moléculaire sur un substrat semi-isolant d'InP dopé Fer, puis bombardée par des ions lourds  $\text{Br}^+$  de haute énergie (11 MeV) à  $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Ce semiconducteur a déjà été utilisé en spectroscopie résolue en temps où la largeur de l'impulsion THz a été mesurée à 700 fs avec un spectre qui s'étend au-delà de 2 THz [204]. Dans notre cas, l'antenne spirale employée est identique à celle utilisée en photomélangage avec le AsGa-BT (partie 2.3) d'impédance de  $R_a=73 \Omega$  puisque  $\epsilon = 12,35$  et de capacité  $C \approx 1 \text{ fF}$ .

### 2.4.2 Mesure du photocourant.

Le photomélangeur a été testé sans illumination jusqu'à une tension de 3,1 V. A 2 V, le courant d'obscurité est de  $430 \mu\text{A}$ . La résistance moyenne d'obscurité, déduite du courant d'obscurité, est estimée à  $5,1 \text{ k}\Omega$ . La tension maximale atteinte de 3,1 V correspond à un champ de claquage de  $\approx 0,17 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour un espace inter-électrode de  $1,8 \mu\text{m}$ . Cette valeur est d'un ordre de grandeur supérieur à ce même matériau non irradié. Cependant il est environ 30 fois plus faible que pour l'AsGa-BT ce qui explique la plus faible tension appliquée aux bornes des électrodes. Le temps de vie a été estimé à 0,41 ps et la mobilité statique, mesurée par effet Hall, est de  $490 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , soit un facteur 1/2 par rapport à l'AsGa-BT utilisé pour les photomélangeurs à 800 nm. La fréquence de coupure associée au temps de vie est de 390 GHz alors que celle calculée à partir de la constante  $R_a C$  est de 1,1 THz.

Deux diodes lasers émettant autour de  $1,55 \mu\text{m}$  ont été utilisées pour caractériser les photomélangeurs sous illumination. Les deux lasers opèrent à température ambiante dont l'un est accordable par pas de 12,5 MHz. Les faisceaux lasers sont superposés spatialement grâce à un coupleur fibré monomode et la puissance totale est injectée dans un amplificateur dopé erbium. Le maximum de puissance disponible est de 40 mW. Le faisceau optique est ensuite focalisé sur l'antenne à tester. La polarisation est réglée pour optimiser le signal par des boucles de Legendre. La tension appliquée à l'antenne spirale est modulée en carré à 210 Hz. Le rayonnement est ensuite précollimaté par une lentille en silicium accolée sur la face arrière du substrat puis focalisé par un miroir parabolique ( $f=60 \text{ mm}$ ) sur le bolomètre refroidi à 4 K dans une configuration quasi-identique à celle réalisée précédemment à 800 nm afin de comparer le mieux possible les performances des deux dispositifs. La largeur de raie du battement a été mesurée en faisant le battement sur une photodiode rapide connectée à un analyseur de spectre (rf). La largeur de raie est inférieure à 3 MHz avec des fluctuations rapides de 10 MHz.

La figure 2.12 illustre l'évolution du courant statique avec la tension jusqu'à 1,7 V pour une puissance optique de 30 mW. Comme pour les dispositifs en AsGa-BT, deux régimes de conduction apparaissent. Le premier est linéaire entre 0 et 1 V, et s'explique par le comportement ohmique du dispositif. Le second peut être expliqué par les différentes hypothèses évoquées dans la partie 2.3.1.2. La réponse de l'antenne est de  $3,1 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  à 1,7 V.

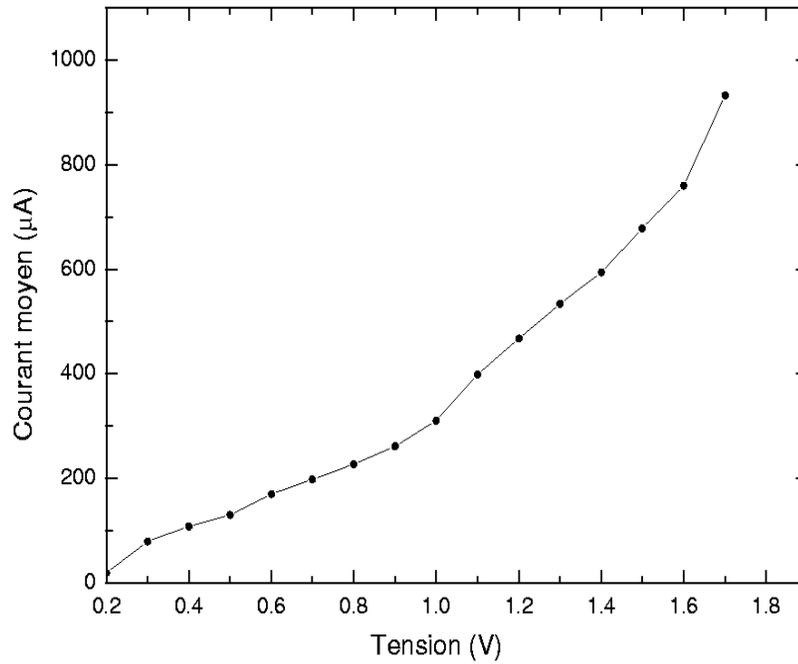


FIG. 2.12 – Comportement ohmique du photomélangeur pour une puissance optique de 30 mW.

### 2.4.3 Évolution de la puissance avec la tension et la puissance optique.

La figure 2.13 montre la dépendance du signal détecté à 500 GHz avec la tension pour une puissance de 30 mW. A cette même fréquence, l'évolution du signal avec la puissance optique est montrée à la figure 2.14 pour une tension de 1,2 V. La puissance des deux lasers est toujours identique ( $P_1=P_2$ ). Sur ces deux figures sont tracés des ajustements par une forme parabolique en pointillé en accord avec la relation 2.13 :  $P_{THz} \propto I_{DC}^2 \propto (U_p \cdot P_{opt})^2$

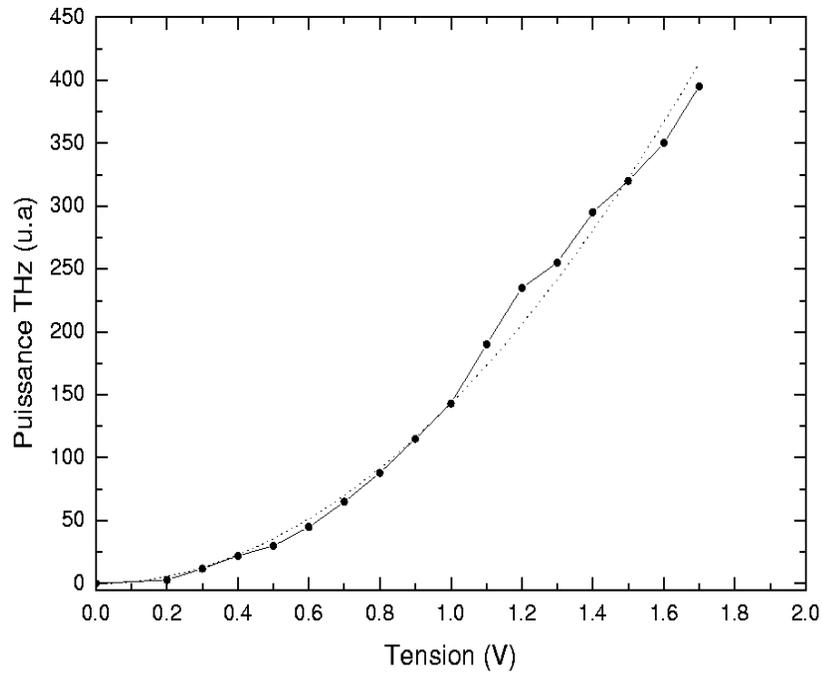


FIG. 2.13 – Signal détecté par le bolomètre mesuré à 500 GHz en fonction de la tension pour une puissance optique fixée à 30 mW.

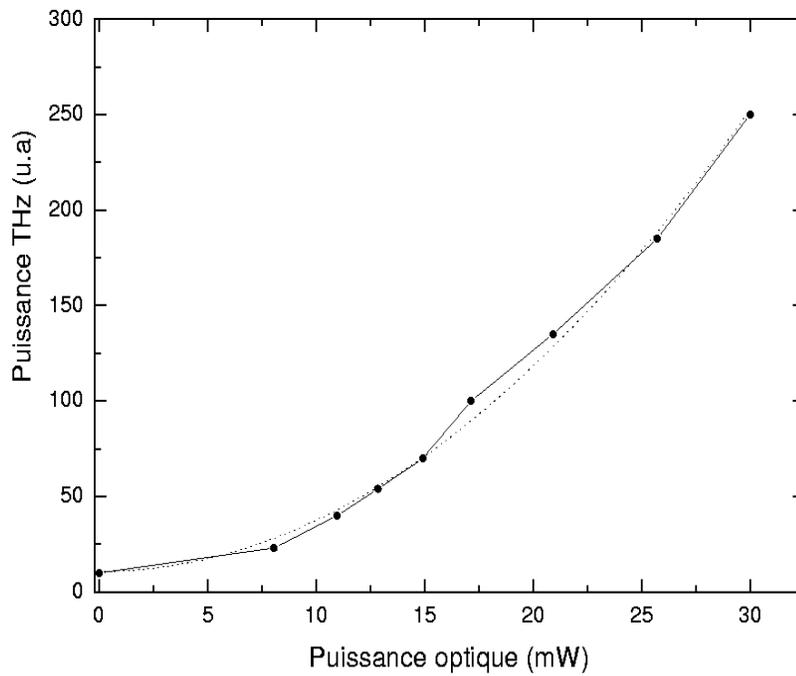


FIG. 2.14 – Signal détecté par le bolomètre mesuré à 500 GHz en fonction de la puissance optique pour une tension fixée à 1,2 V.

### 2.4.4 Réponse en fréquence.

La figure 2.15 illustre l'évolution de la puissance THz à différentes fréquences THz avec une tension de polarisation de 1.7 V et une puissance optique de 30 mW ( $2 \times 15$  mW). La fonction de transfert pour une antenne spirale déposée sur l'AsGa-BT ( $\tau=340$  fs), excitée par une puissance de 30 mW et polarisée par une tension de 14 V, est superposée à cette figure (figure 2.9) pour comparer l'étendue spectrale et la puissance du rayonnement émis. Dans les deux cas, les conditions expérimentales sont proches de la rupture du dispositif et les valeurs des temps de vie des porteurs sont quasi-identiques. En utilisant la réponse du bolomètre, une puissance maximale (à 200 GHz) de 2,6 nW est déduite, environ 17 fois (21 fois) moins intense que la puissance générée par une antenne en AsGa-BT avec un temps de vie de 340 fs (1,2 ps). De 190 GHz à 800 GHz, la puissance détectée de l'échantillon  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  diminue avec une pente de 6 dB/octave attribuée au temps de vie des porteurs. La fréquence de coupure mesurée à 3 dB est de 300 GHz, valeur proche de celle calculée (390 GHz). Un plateau est observé entre 600 GHz et 800 GHz qui n'est à présent pas expliqué. Autour de 1 THz, la puissance détectée diminue à cause de la présence de molécules d'eau sur le trajet THz [193]. Sur tout le spectre, le signal détecté issu du photomélangeur en  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  bombardé est environ 15 dB moins intense que celui émis par le dispositif en AsGa-BT. La différence s'explique par la possibilité de polariser plus fortement le photomélangeur à 800 nm ainsi que par une mobilité de l'AsGa-BT plus importante. La relative faible puissance explique la limitation de la couverture spectrale.

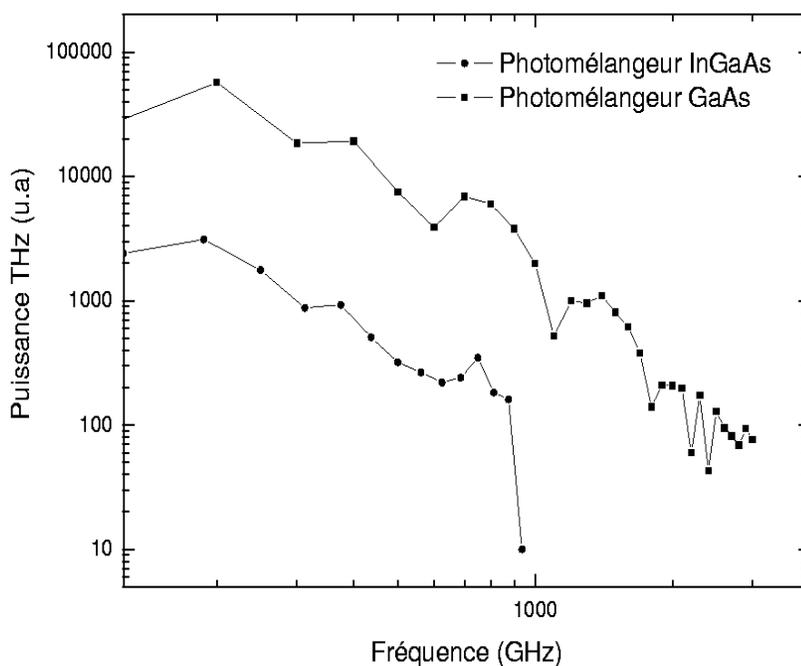


FIG. 2.15 – Signal détecté par le bolomètre en fonction de la différence de fréquence entre les deux lasers pour une puissance optique de 30 mW et une tension de 1,7 V.

Les photomélangeurs excités à 1,55  $\mu\text{m}$  sont pratiques à utiliser puisque les diodes lasers sont largement accordables et émettant des puissances élevées. Grâce à la possibilité de fibrer l'ensemble

de l'expérience, le montage peut être compact. Cependant les niveaux de puissances et les fréquences ultimes atteintes ne sont pas encore aussi performantes que ceux générés par les photomélangeurs à 800 nm. Dans toute la suite, les photomélangeurs à 800 nm seront exploités pour faire des mesures spectroscopiques.

## 2.5 Caractéristiques du spectromètre continu

Cette partie se propose de décrire quelques caractéristiques déjà exploitées [111] puis de mettre en avant d'autres performances grâce à l'étude de spectre du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ). Le sulfure d'hydrogène est une molécule légère et une toupie asymétrique de paramètre de Ray  $\kappa = 0.5234$ . C'est donc une molécule très asymétrique. Le spectre de rotation pure est plus complexe que dans le cas d'une molécule linéaire, précédemment étudiée, comme le sulfure de carbone [130]. Les raies seront labellisées sous la forme  $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$ . Le spectre de rotation pure de cette molécule a été étudié par de nombreux groupes de 300 GHz [205] à 2,5 THz [206]. En 1994, Yamada et al. ont combiné les mesures avec un spectromètre à transformée de Fourier et des calculs pour l'identification de raie jusqu'à 7800 GHz [207]. Nous retenons également les travaux de Flaud et al. qui ont mesuré le spectre infrarouge lointain de 1500 GHz ( $50 \text{ cm}^{-1}$ ) à 9000 GHz ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ) par transformée de Fourier avec une résolution de 150 MHz ( $0,005 \text{ cm}^{-1}$ ) [208]. Les transitions d'absorption moléculaires sont listées dans des bases de données comme HITRAN [193] ou celle gérée par le Jet Propulsion Laboratory (JPL) [132].

### 2.5.1 Accordabilité et résolution

Le banc de spectroscopie est décrit sur la figure 2.2. Une distance de 150 cm sépare les deux miroirs paraboliques afin de pouvoir insérer une cellule d'absorption en inox de longueur maximale de 128 cm et de 50 cm de diamètre. Les fenêtres sont constituées de polyéthylène de haute densité (HDPE) ( $n=1.44$ ). La longueur de la cellule doit éviter toute saturation afin de garder un profil correct des transitions sous études. Un système commercial enregistre la tension en sortie de bolomètre en fonction de la fréquence du laser accordable, et ce de façon continue. L'autre laser a une fréquence fixe, connue. Chaque laser est verrouillé sur une cavité Pérot-Fabry. Deux enregistrements sont effectués pour réaliser le spectre en transmission : un premier enregistrement est accompli lorsque la cellule est sous vide secondaire ( $\approx 10^{-5}$  mbar), un second est réalisé avec le gaz à étudier présent dans la cellule. Le rapport de ces données donne le spectre en transmission du gaz. Ainsi, les effets Pérot-Fabry, et l'influence des transitions d'eau présentes sur le parcours THz sont partiellement éliminés. L'effet Pérot-Fabry est prédominant aux fréquences inférieures à 1 THz puisque l'alignement est crucial aux longueurs d'onde relativement grandes ( $1 \text{ THz} \leftrightarrow 300 \mu\text{m}$  dans le vide).

Grâce à l'accordabilité des lasers Ti:Saphir couplés aux photomélangeurs, le spectromètre a une couverture spectrale qui s'étend sur plus de 3 THz. Cette limite a déjà été confirmée par une détection d'une raie d'absorption de sulfure d'hydrogène à 3028,4 GHz correspondant à la transition  $4_{41} \leftarrow 5_{05}$  [174]. De plus, un enregistrement peut être réalisé sur plusieurs dizaines de GHz : un spectre brut de 100 GHz peut être obtenu en environ 30 minutes.

La résolution du banc de spectroscopie est limitée par la largeur de raie du signal THz, c'est-à-dire la pureté spectrale du battement des deux lasers. Le battement est réalisé sur une photodiode rapide de bande passante 18 GHz reliée à un analyseur de spectre. La différence de fréquence a été fixée dans le domaine microonde. La pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) du battement est estimée à 5 MHz avec un temps de balayage de 5 ms. La résolution est donc de 5 MHz, limitées par les bruits acoustiques et mécaniques [174], [111]. La pureté spectrale de chaque laser est de 3,5 MHz.

## 2.5.2 Métrologie de fréquence

La longueur d'onde excitatrice de 800 nm correspond à une fréquence de 375 THz. Une précision en fréquence de 1 MHz pour le rayonnement THz exige de ce fait une précision relative d'environ  $10^{-9}$  sur les fréquences des lasers Ti :Sa. Aucune solution commerciale offre de telles caractéristiques. Cette partie propose dans un premier temps d'établir les performances de notre banc de spectroscopie en terme de métrologie de fréquence, puis une solution, au moins partielle afin de les améliorer.

La fonction AUTOSCAN est un système livré en option avec le laser Ti : Saphir (COHERENT). Il se compose d'une interface laser/ordinateur et d'un appareil de mesure de longueur d'onde en sortie du laser. Ce système permet de balayer une large région du spectre (quelques centaines de GHz) en réalisant plusieurs enregistrements successifs (de 10 GHz). Le caractère monomode est obtenu grâce à deux étalons et l'accordabilité se fait par une lame à Brewster. La mesure de la longueur d'onde se fait avec une précision d'environ 200 MHz et un taux de répétabilité inférieur à 50 MHz. Les performances du spectromètre, en terme de métrologie, ont été évaluées et mesurées grâce aux raies d'absorption du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) tabulées dans les bases de données [193], [132].

Les capteurs de pression utilisés sont des capteurs à effet capacitif. La capacité varie en fonction de la déformation d'une membrane proportionnellement à la pression à laquelle elle est soumise. Deux jauges, spécifiques à une échelle de pression, sont utilisées. La première (modèle Edwards, Model 600 Barocel) a une échelle de pression de  $10^{-1}$  à 1000 mbar avec une résolution de  $10^{-1}$  mbar. La seconde (modèle Edwards, Model 655 Barocel) a une échelle de  $10^{-4}$  à 1 mbar avec une résolution de  $10^{-4}$  mbar. Ces deux jauges ont une précision de mesure annoncée de 0,15 %.

Afin de connaître les performances sur les fréquences absolues THz du rayonnement émis, nous avons enregistré plusieurs raies d'absorption connues et répertoriées dans la base de donnée de HITRAN [193]. Un exemple de spectre de rotation pure enregistré sur 12 GHz est montré sur la figure 2.16 (courbe inférieure) avec une résolution de 5 MHz. La longueur de la cellule est de 128 cm pour pouvoir observer les raies faibles d'intensité de l'ordre  $5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2})$ . La pression est de 2,5 mbar pour diminuer la largeur de raie due à l'élargissement collisionnel afin de discriminer l'ensemble des raies suffisamment intenses. Les oscillations présentes sur la figure sont liées à des effets Fabry-Pérot entre émetteur et récepteur qui ne peuvent être que partiellement éliminés en modifiant l'alignement. La figure supérieure représente les positions des raies spectroscopiques en tirant profit de la base de donnée de HITRAN avec un décalage vertical arbitraire. Les transitions les plus intenses observées correspondent principalement à l'espèce la plus abondante de la molécule de  $H_2^{32}S$  présente à 94,93 % (notée  $i_1$ ). L'espèce isotopique  $H_2^{34}S$ ,  $i_2$ , est à 4,29 %. Les raies d'absorption notées 3, 4, 7, 13, 14 sont proches de la saturation. Les fréquences centrales sont déterminées par un ajustement par une forme de Lorentz qui prend l'ensemble du profil de raie. Pour ces transitions

intenses, les intensités de raie sont de l'ordre de  $10^{-21}$   $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule}\cdot\text{cm}^{-2})$ . Les fréquences de transitions mesurées, noté  $\nu_{cor}$  sur le spectre expérimental sont déterminées en utilisant la raie 3, du spectre comme transition étalon connue à 100 kHz [206] afin d'augmenter la précision de la position. Ensuite, il suffit de mesurer l'écart expérimental entre la fréquence de la transition 3 et celle à déterminer. Finalement, cette différence est ajoutée à la fréquence de l'étalon. Le tableau 2.3 liste les raies d'absorptions observées sur la figure 2.16.  $\nu_{lue}$  correspond à la fréquence directement lue sur le spectre brut enregistré. Le tableau donne les écarts entre  $\nu_{lue}$  ( $\nu_{cor}$ ) et la fréquence issue de Hitran [193], noté  $\nu_{bd}$ , appelés "écart<sub>lu</sub>" ("écart<sub>cor</sub>"). En tirant profit d'une transition étalon, l'écart est amélioré mais augmente lorsque la fréquence de la transition à mesurer s'écarte de la fréquence de référence à cause de la non linéarité du balayage en fréquence du laser Ti :Sa.

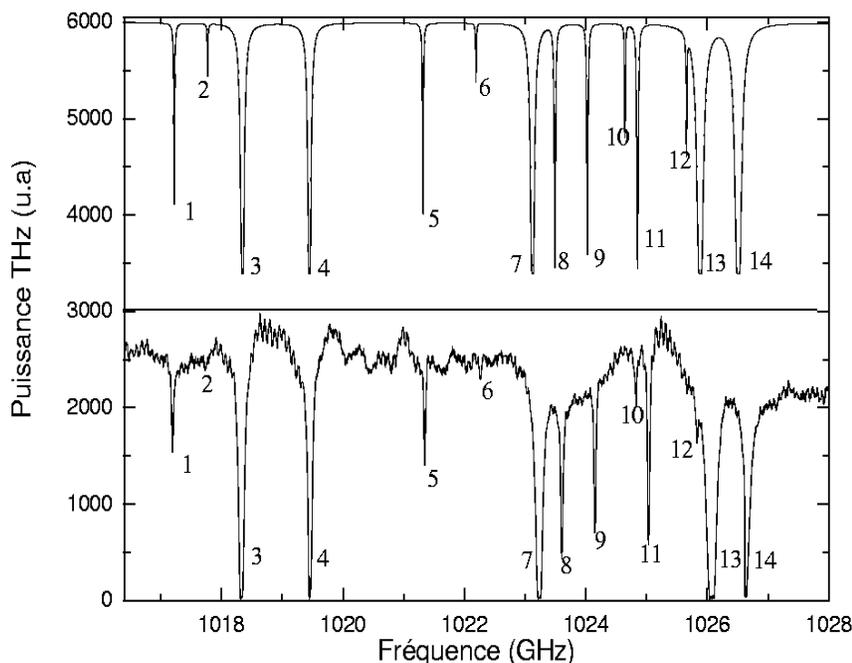


FIG. 2.16 – Enregistrement sur 12 GHz (courbe inférieure) du spectre rotationnel du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) dans une cellule de 128 cm et une pression de 2,5 mbar. Les raies d'absorption (1 à 14) sont listées dans le tableau 2.3. La courbe supérieure représente les données issues de la base de donnée de HITRAN.

Malgré une nette amélioration vis-à-vis d'un système commercial, la précision en absolue, de l'ordre de quelques centaines de MHz, reste incompatible avec celle attendue pour l'étude d'une molécule à ces fréquences. Pour éviter les saturations des espèces les plus abondantes et les plus étudiées, la longueur de la cellule d'absorption a été diminuée et mesurée 580 mm. En tirant profit de 2 transitions étalons répertoriées dans les bases de données et en réalisant des interpolations des données enregistrées, il est possible d'en déduire les positions de transitions inconnues en faisant l'hypothèse d'une linéarité de l'enregistrement, c'est-à-dire que lors de l'enregistrement, l'évolution de la fréquence est proportionnelle aux nombres de points. Dans la suite, pour valider cette méthode, nous allons tirer profit de transitions répertoriées à mieux que 100 kHz comme étalon [206]. Les raies d'ab-

| N° | Isotope | Transition                   | $\nu_{bd}$ (GHz) | $\nu_{lue}$ (GHz) | $\nu_{cor}$ (GHz) | écart <sub>lu</sub> (MHz) | écart <sub>cor</sub> (MHz) |
|----|---------|------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1  | $i_2$   | $4_{13} \leftarrow 4_{04}$   | 1017,223         | 1017,455          | 1017,232          | -232                      | -9                         |
| 2  | $i_3$   | $4_{13} \leftarrow 4_{04}$   | 1017,774         | 1018,000          | 1017,777          | -226                      | -3                         |
| 3  | $i_1$   | $4_{13} \leftarrow 4_{04}$   | 1018,347         | 1018,570          | 1018,347          | -223                      | 0                          |
| 4  | $i_1$   | $8_{72} \leftarrow 8_{63}$   | 1019,454         | 1019,705          | 1019,482          | -251                      | -28                        |
| 5  | $i_2$   | $5_{33} \leftarrow 5_{24}$   | 1021,318         | 1021,600          | 1021,377          | -282                      | -59                        |
| 6  | $i_3$   | $5_{33} \leftarrow 5_{24}$   | 1022,193         | 1022,515          | 1022,292          | -322                      | -99                        |
| 7  | $i_1$   | $5_{33} \leftarrow 5_{24}$   | 1023,123         | 1023,480          | 1023,257          | -357                      | -134                       |
| 8  | $i_2$   | $6_{43} \leftarrow 6_{34}$   | 1023,491         | 1023,860          | 1023,637          | -369                      | -146                       |
| 9  | $i_1$   | $11_{92} \leftarrow 11_{83}$ | 1024,023         | 1024,405          | 1024,182          | -382                      | -159                       |
| 10 | $i_3$   | $6_{43} \leftarrow 6_{34}$   | 1024,646         | 1025,082          | 1024,859          | -436                      | -213                       |
| 11 | $i_2$   | $4_{23} \leftarrow 4_{14}$   | 1024,852         | 1025,290          | 1025,067          | -438                      | -215                       |
| 12 | $i_3$   | $4_{23} \leftarrow 4_{14}$   | 1025,659         | 1026,090          | 1025,867          | -431                      | -208                       |
| 13 | $i_1$   | $6_{43} \leftarrow 6_{34}$   | 1025,884         | 1026,335          | 1026,112          | -451                      | -228                       |
| 14 | $i_1$   | $4_{23} \leftarrow 4_{14}$   | 1026,511         | 1026,880          | 1026,657          | -369                      | -146                       |

TAB. 2.3 – Transitions de rotation de  $H_2S$  observées sur le spectre enregistré entre 1016 et 1028 GHz.  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $i_3$  correspondant respectivement aux espèces isotopiques  $H_2^{32}S$ ,  $H_2^{34}S$ ,  $H_2^{33}S$ .  $\nu_{bd}$  est la fréquence issue de la base de données HITRAN.  $\nu_{cor}$  est mesurée avec l'aide de la fréquence de référence 3. L'écart<sub>lu</sub> (écart<sub>cor</sub>), en MHz, est la différence entre  $\nu_{bd}$  et  $\nu_{lue}$  ( $\nu_{cor}$ ).

sorption  $4_{13} \leftarrow 4_{04}$  (raie 1),  $8_{72} \leftarrow 8_{63}$  (raie 4), et  $5_{33} \leftarrow 5_{24}$  (raie 7) observées sur l'enregistrement de la figure 2.16 sont mesurées par cette méthode d'interpolation. 10 enregistrements successifs ont été réalisés. Les deux références ( $4_{13} \leftarrow 4_{04}$  et  $5_{33} \leftarrow 5_{24}$ ) sont espacées de 4775 MHz et correspondent à un nombre de points total de l'ordre de 2400 points. Sur ces dix enregistrements, la différence entre la fréquence de la transition  $8_{72} \leftarrow 8_{63}$  mesurée et celle de la base de données est systématiquement inférieure à 13 MHz. La moyenne de cette fréquence est mesurée à 1019,456 GHz avec un écart de 3 MHz avec celle répertoriée par Belov avec une déviation standard (SD) de 4 MHz (tableau 2.4). La précision de la méthode est donc inférieure à 3 MHz, valeur de l'ordre de la résolution, avec une bonne reproductibilité.

| Transition                 | N  | $\nu_{bd}$ (GHz) | $\nu_{moyen}$ (GHz) | SD(MHz) | écart (MHz) |
|----------------------------|----|------------------|---------------------|---------|-------------|
| $4_{13} \leftarrow 4_{04}$ | 10 | 1018,347         | 1018,347            | ref     | ref         |
| $8_{72} \leftarrow 8_{63}$ | 10 | 1019,454         | 1019,456            | 4       | 3           |
| $5_{33} \leftarrow 5_{24}$ | 10 | 1023,123         | 1023,123            | ref     | ref         |

TAB. 2.4 – Mesures de fréquences entre 1018 et 1024 GHz. L'écart correspond à la différence entre la moyenne des mesures et la valeur issue de la base de données ( $\nu_{bd}$ ). SD signifie déviation standard. N est le nombre d'enregistrement.

Le tableau 2.5 donne un autre exemple avec 16 enregistrements pour des transitions plus basses fréquences autour de 750 GHz où la déviation standard est systématiquement inférieure à 3 MHz et la moyenne des écarts est inférieure à 3 MHz. Les transitions étalons sont  $9_{63} \leftarrow 9_{54}$  et  $5_{51} \leftarrow 5_{42}$ . La figure 2.17 montre un enregistrement de ces 4 transitions. La fréquence est relativement basse ce qui

explique les effets Pérot-Fabry observés.

| Transition                 | N  | $\nu_{bd}$ (GHz) | $\nu_{moyen}$ (GHz) | SD (MHz) | écart (MHz) |
|----------------------------|----|------------------|---------------------|----------|-------------|
| $9_{63} \leftarrow 9_{54}$ | 16 | 746,726          | 746,726             | ref      | ref         |
| $3_{22} \leftarrow 3_{13}$ | 16 | 747,302          | 747,305             | 3        | -3          |
| $6_{60} \leftarrow 6_{51}$ | 16 | 748,241          | 748,243             | 3        | -2          |
| $5_{51} \leftarrow 5_{42}$ | 16 | 749,432          | 749,432             | ref      | ref         |

TAB. 2.5 – Mesures de fréquences entre 746 et 750 GHz. L'écart correspond la différence entre la moyenne des mesures et la valeur issue de la base de données ( $\nu_{bd}$ ). SD signifie déviation standard. N est le nombre d'enregistrement.

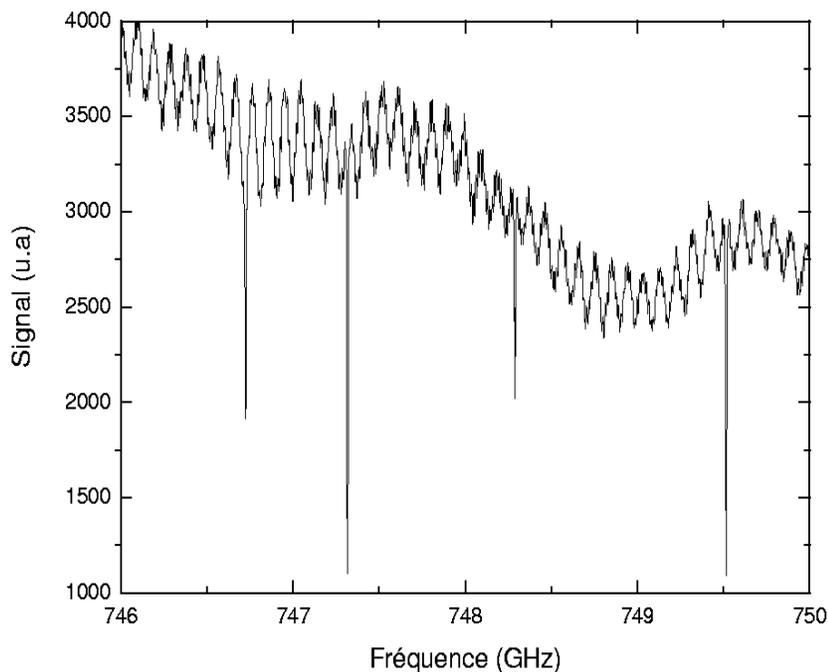


FIG. 2.17 – Enregistrement sur 4 GHz de transitions de rotation de  $H_2S$  autour de 750 GHz

Les précisions obtenues par interpolation sur deux transitions étalons deviennent compatibles avec celles attendues lors d'une étude spectroscopique et sont de l'ordre de la résolution du spectromètre (largeur de raie du battement). Dans l'état actuel, nous avons atteint la limite ultime en terme de mesure absolue en fréquence, de l'ordre de la pureté spectrale du rayonnement. Nous n'avons pas noté de dérive de fréquence du laser fixe sur le temps de l'expérience. Le spectromètre semble donc bien adapté pour des mesures de positions de raies avec une précision du MHz. Cependant, l'Autoscan effectuée des balayages de 10 GHz successifs accolés, ce qui modifie la linéarisation de l'enregistrement, ou provoque des sauts de mode. Cette méthode nécessite donc au moins deux transitions étalons tous

les 10 GHz, et limite de ce fait la couverture spectrale utile en principe total et continue de 100 GHz à 3000 GHz. C'est une solution transitoire vers d'autres solutions plus évoluées.

### 2.5.3 Résolution spectrale de doublet

Le spectromètre a résolu clairement deux transitions de l'hydrogène sulfuré proches à la fréquence d'environ 993,10  $\pm$  0.06 GHz,  $3_{03} \leftarrow 2_{12}$  et  $5_{23} \leftarrow 5_{14}$  (figure 2.18) [132]. Cette mesure nous a permis d'évaluer la pureté spectrale utile de notre banc et de confirmer la valeur obtenue avec un analyseur de spectre (partie 2.5.1).

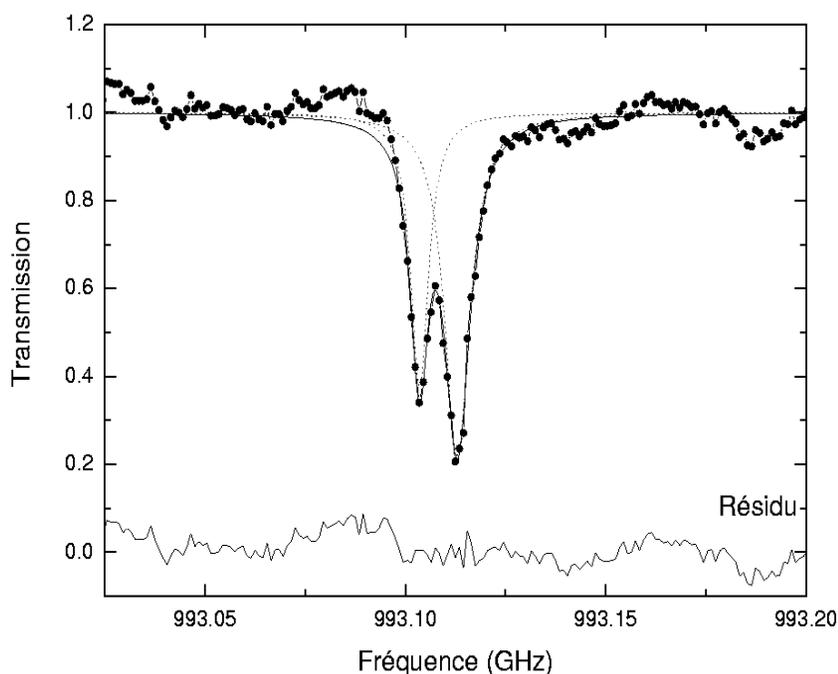


FIG. 2.18 – Enregistrement d'un doublet de transition  $3_{03} \leftarrow 2_{12}$  et  $5_{23} \leftarrow 5_{14}$ . La pression est de 1,3 mbar. L'ajustement par deux formes de Lorentz est superposé à la courbe.

Ce doublet n'a pas encore été résolu précédemment [132], [207]. Yamada et al. ont calculé un écart de 11,22 MHz entre ces transitions. La pression dans la cellule est de 1,3 mbar. La contribution Doppler ( $\approx$  1 MHz) et la fonction de l'appareil ( $\approx$  5 MHz) n'ont pas été pris en compte dans une première analyse. Les deux transitions ont donc été ajustées par une forme de Lorentz. L'intervalle de fréquence qui sépare ces transitions est estimé à 9 MHz. Le régime de pression non Doppler rapproche les fréquences centrales des transitions observées.

### 2.5.4 Détection de traces

Le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ )<sup>1</sup> est présent dans l'atmosphère à la suite des émissions de pots d'échappement, des industries alimentaires, pétrolières, papetière et des activités volcaniques. A faible concentration (inférieure à 0,1 ppm), ce gaz a l'odeur d'oeuf pourri. Cependant, il devient dangereux et n'est pas détectable à des concentrations plus élevées (supérieur à 20 ppm). Ce gaz est plus lourd que l'air et peut donc se confiner dans des sous-sols, égouts et fosses. Il peut former un mélange explosif avec l'air. En présence d'eau, il entraîne une corrosion rapide de certains métaux. Il peut réagir violemment avec les oxydants. En cas d'incendie, il peut conduire à des fumées toxiques de dioxyde de soufre. Ce gaz est très toxique par inhalation. Il peut causer des effets délétères sur le système nerveux central, le métabolisme, et l'appareil gastro-intestinal. L'exposition prolongée à de faibles concentrations peut entraîner un oedème pulmonaire. Cette molécule présente également un intérêt astronomique puisqu'elle a été notamment détectée dans la queue des comètes (comète de Halley) et compose le milieu interstellaire.

La présence de deux transitions proches ( $6_{16} \leftarrow 5_{05}$  et  $6_{06} \leftarrow 5_{15}$ ) à 1846,75GHz d'intensité importante ( $3/8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2})$ ) permet d'envisager une détection de traces (figure 2.19). Ces deux transitions ont été précédemment résolues par notre spectromètre [174], [111] avec un intervalle de fréquence entre ces deux transitions de 23,7 MHz avec la même méthode précédemment exposée. La figure ci-dessous présente le spectre d'absorption d'un mélange de 862 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  et d'azote pour une pression totale de 10 mbar. Pour optimiser l'absorption, et diminuer ainsi la limite de détection, la longueur de la cellule est de 128 cm. Le rapport signal sur bruit (SNR) est estimé à 32 dans cette gamme de fréquence. La limite de détection est donc de l'ordre de 27 ppm, soit 29 ppm.m pour un rapport signal sur bruit de 1. Cette limite peut être améliorée en tirant profit d'une cellule multipassage augmentant la longueur d'absorption [135], [209]. Par la méthode de corrélation à filtre de gaz, la limite de détection de  $\text{H}_2\text{S}$  atteinte est de 30 ppm.m [210], [94]

---

<sup>1</sup>[www.inrs.fr/](http://www.inrs.fr/)

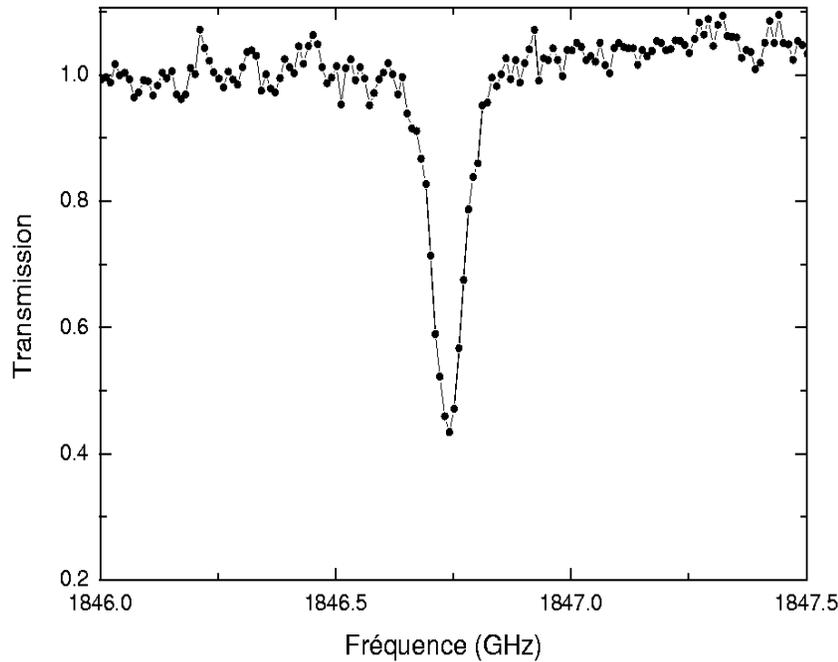


FIG. 2.19 – Détection de trace de  $H_2S$  avec les transitions rotationnelles  $6_{16} \leftarrow 5_{05}$  et  $6_{06} \leftarrow 5_{15}$  non résolue. La pression totale est de 10 mbar.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé analytiquement la technique de photomélangage et vérifié expérimentalement certaines caractéristiques attendues. Nous avons étudié deux échantillons afin de mettre en avant le compromis temps de vie/mobilité. La couverture spectrale obtenue est d'environ 3 THz avec une résolution de 5 MHz et des niveaux de puissances à l'état de l'art. La métrologie a été améliorée par des techniques d'interpolation ou d'extrapolation sur des transitions étalons. Elle est désormais de l'ordre du MHz.

Des études détaillées nous ont permis de déterminer une limite de détection du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) de 27 ppm ce qui montre la possibilité de surveiller et de détecter la présence de polluants atmosphériques.



## **Deuxième partie**

### **Application à la détection et à la quantification d'espèces**



# Chapitre 3

## Détection et quantification d'espèces dans un milieu hostile

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exploitons les deux spectromètres décrits précédemment pour la détection, la surveillance et la quantification d'espèces moléculaires au sein d'un mélange inconnu. Nous avons choisi comme exemple un milieu hostile, la fumée de cigarette. Les deux spectromètres sont utilisés pour cette analyse de la fumée issue du filtre. La fumée de cigarette est composée approximativement de 4000 composés, en phase gaz ou en aérosol, et certains d'entre eux réagissent et changent de phases [211]. La fumée de tabac est une source majeure de polluants intérieurs [212]. Différentes techniques analytiques comme la spectroscopie de masse [213], [214], et la chromatographie [215], [216] sont couramment utilisées pour faire ces analyses mais nécessitent une capture de la phase gaz. La spectroscopie optique infrarouge a été exploitée pour l'analyse directe in situ en phase gaz issue de la fumée de cigarette. L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), le méthanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ), l'acroléine ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ), l'acétaldéhyde ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), l'hydrazine ( $\text{H}_4\text{N}_2$ ) et le formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) ont été détectés avec plusieurs diodes lasers infrarouges autour de  $965\text{ cm}^{-1}$  ( $10,3\text{ }\mu\text{m}$ ) et  $2815\text{ cm}^{-1}$  ( $3,5\text{ }\mu\text{m}$ ) [217], [218], [219], [220], [221]. Par spectroscopie à transformée de Fourier, le dioxyde ( $\text{CO}_2$ ) et le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), le sulfure de carbonyle ( $\text{OCS}$ ), et l'oxyde nitrique ( $\text{NO}$ ) ont été détectés entre  $700$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  ( $14,3$  et  $3,6\text{ }\mu\text{m}$ ) [222]. A notre connaissance, un tel milieu complexe est pour la première fois étudié aux fréquences THz [223], [224]. Bien que la propagation du rayonnement THz soit notamment limitée par l'absorption de l'eau présente sur le trajet, il offre la possibilité d'obtenir des informations d'un environnement dominé par la diffraction aux grandes longueurs d'onde. Des expériences sur des milieux diffractant ont montré que le rayonnement THz peut être un atout pour la mesure de milieux diffractant et diffusant [225]. Le rayonnement THz est moins affecté par des environnements difficiles ("blind conditions") tel que brouillard, fumée ou pluie que l'infrarouge. La détection de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), de la méthylidyne ( $\text{CH}$ ) et de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) dans les flammes confirme cette potentialité en tirant profit du rayonnement à grande longueur d'onde et d'une détection cohérente permettant de s'affranchir du fond thermique [226].

La détection et l'identification d'espèces sont plus matures, pour le moment, dans le domaine infrarouge qui offre beaucoup d'opportunités où les spectres de vibration sont plus intenses [227], [61].

Cependant, d'autres espèces restent difficilement détectables à ces longueurs d'onde. C'est le cas, par exemple, du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) étudié précédemment (partie 2.5) qui possède des intensités de raie plus importantes aux fréquences THz. Par principe, le domaine THz offre une plus grande sélectivité que l'infrarouge puisque la largeur Doppler est bien moindre<sup>1</sup>. D'un point de vue plus fondamental, ces mesures sont complémentaires de celles effectuées en infrarouge puisque le moment dipolaire permanent de la molécule peut être déduit par les intensités de raie de rotation [111], [133], alors que les vibrations ou rovibrations des molécules sont observées en infrarouge par le moment de transition.

## 3.2 Comparaison des performances des spectromètres

La spectroscopie résolue en temps (TDS) est une méthode qui offre un rapport signal sur bruit élevé. Un spectre large sur plus d'une décade est obtenu en quelques minutes et permet la détection simultanée de plusieurs espèces [228], [81]. Ce spectromètre permet donc d'identifier un échantillon de gaz inconnu. Lorsque le gaz analysé n'est pas répertorié dans les bases de données [193], [132], le spectromètre permet de localiser rapidement les transitions inconnues à étudier. Cependant, la médiocre résolution de l'ordre du GHz rend difficile une mesure quantitative fiable ou précise. Une estimation de la concentration des espèces peut néanmoins être déduite lorsque les largeurs de raies deviennent compatibles avec la résolution du spectromètre en enregistrant des spectres à des pressions proches de celle de l'atmosphère mais ceci a pour conséquence immédiate une diminution de la sélectivité du fait d'un possible recouvrement de raies adjacentes. Pour éviter ce problème de résolution et pour augmenter la sensibilité, une méthode de corrélation à filtre de gaz a été développée dans le domaine THz [210], [94]. Des études précédentes ont montré les potentialités de la spectroscopie résolue en temps pour détecter des gaz à l'état de traces avec une cellule multipassage [135]. Si des mesures quantitatives fiables sont désirées, le spectromètre continu est plus adapté puisqu'une meilleure résolution est disponible (quelques MHz).

Le spectromètre continu permet d'atteindre des fréquences ultimes d'environ 3 THz alors que cette gamme de fréquence n'est, pour l'instant, pas accessible en régime impulsionnel. La puissance moyenne THz émise en régime impulsionnel est de l'ordre d'une dizaine de nW sur tout le spectre alors que cette même puissance est disponible en régime continu. Ce banc permet de faire des mesures fondamentales spectroscopiques sur des raies d'absorption [171], [174], [111], [173], [133]. La sensibilité et le rapport signal sur bruit dépend de la fréquence puisque les bruits et l'influence des effets Pérot-Fabry ne sont pas identiques à chaque fréquence. La comparaison avec la sensibilité du spectromètre TDS n'est pas aisée pour plusieurs raisons. La forme directe obtenue, en TDS, est temporelle et les résolutions ne sont pas comparables. Un inconvénient majeur du spectromètre continu est le système de détection cryogénique, système coûteux, encombrant, et quadratique, perdant l'information de phase. Une alternative à cet inconvénient est la détection homodyne [182], [179], [184], [181], [183], [185], [187], [188], [180]. Nous n'avons pas eu le temps d'exploiter cette alternative concernant la surveillance d'un mélange.

---

<sup>1</sup>La largeur Doppler (FWHM) est donnée par la relation suivante  $\Delta\nu = \frac{\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} \ln 2} = 3,581 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \nu$  avec  $m$  et  $M$ , la masse de la molécule et la masse molaire [130].

Nous allons tirer profit de la complémentarité qu'offre nos deux spectromètres. En effet, une analyse rapide et globale se fera par spectroscopie résolue en temps pour identifier les espèces en présence, puis chaque transition d'absorption sera étudiée par le spectromètre continu.

### 3.3 Protocole d'injection de la fumée

Les cellules ont été reliées à un tuyau en téflon (PTFE) de 6,3 mm de diamètre et aux jauges de pression décrites dans la partie 2.5.2 (figure 3.1). L'ensemble des éléments est soumis à un vide secondaire grâce à une pompe turbo moléculaire ( $10^{-5}$  mbar). La cigarette commerciale (tabac blond) est ensuite reliée à l'extrémité du tuyau du côté du filtre puis est allumée jusqu'à la combustion totale. La différence de pression aspire naturellement la fumée à l'intérieur de la cellule. Elle est ensuite vidée partiellement jusqu'à la pression désirée. Plusieurs minutes sont nécessaires afin d'assurer l'équilibre thermique. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante ( $T=294$  K). Dans toutes les expériences, les cigarettes sont allumées avec une allumette et selon le même protocole puisque la mesure des composés, notamment ceux présents au début de la combustion, est affectée par la procédure pour allumer la cigarette [218], [222].

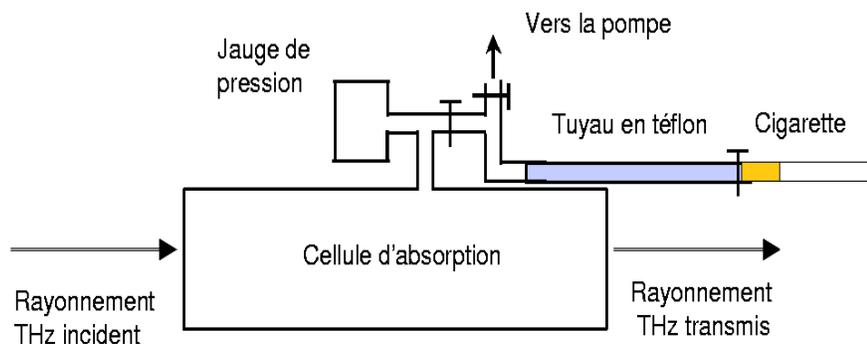


FIG. 3.1 – Protocole d'injection de la fumée de cigarette dans les cellules d'absorption.

## 3.4 Identification multi-espèces

### 3.4.1 Spectre impulsionnel

La spectroscopie résolue en temps a été d'abord utilisée dans le but d'identifier les différentes raies d'absorption de molécules présentes dans la fumée de cigarette. Un spectre en transmission de la fumée entre 400 GHz et 1200 GHz est montré sur la figure 3.2 illustrant les différentes raies issues des espèces présentes à une pression totale de 938 mbar de fumée.

Cette pression correspond approximativement à la combustion totale d'une cigarette dans notre cellule de 58 cm de long correspondant à un volume de 1,14 L. La durée nécessaire pour obtenir ce

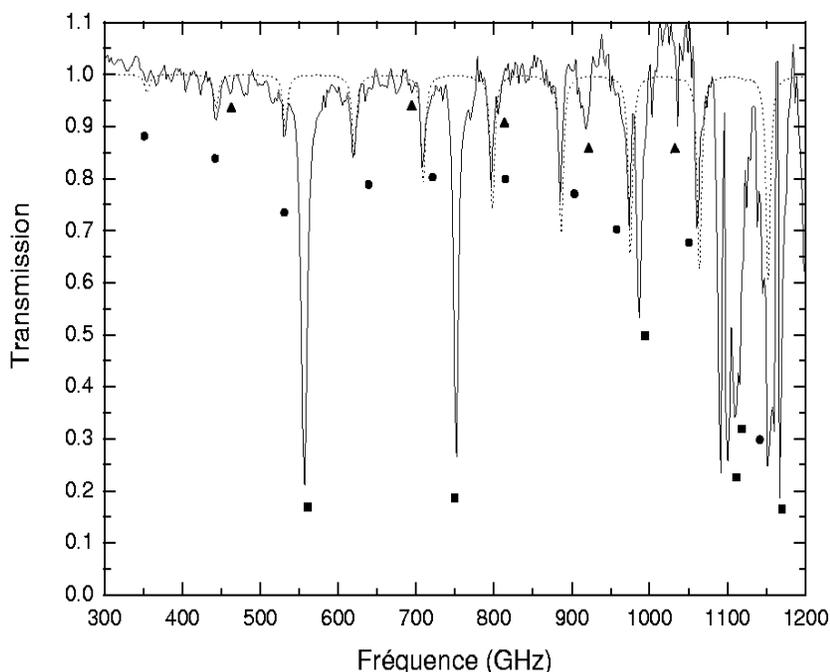


FIG. 3.2 – Spectre en transmission de la fumée de cigarette obtenu par TDS à une pression de 938 mbar. Les points, les carrés et les triangles correspondent aux transitions de rotation de HCN, H<sub>2</sub>O et CO, respectivement. Le spectre simulé de HCN est en pointillé. ( $P=938$  mbar,  $[HCN]=180$  ppm),  $T=294$  K

spectre en transmission, avec une résolution de 2,2 GHz, est 40 minutes. Les raies les plus intenses, marquées par un carré, sont dues à l'absorption du rayonnement par l'eau, issue à la fois du résultat de la combustion de la cigarette et de la vapeur présente dans l'atmosphère à l'extérieur de la cellule. Au-delà de 1100 GHz, plusieurs raies d'absorption intenses de l'eau sont présentes ce qui laisse difficile la discrimination précise de transitions. Sur le spectre, 9 raies d'absorption équidistantes, marquées par un point, sont observées avec un intervalle de fréquences de 88,46 GHz. Cette structure répétitive, caractéristique d'une molécule linéaire, résulte de l'absorption des molécules d'acide cyanhydrique (HCN). HCN est une molécule de constante de rotation ( $B$ ) égale à 44,32 GHz [229] et possède un moment dipolaire de 2,98 D [230]. La différence entre l'intervalle de fréquence mesuré et  $2B$  (à l'approximation du rotateur rigide) est due à la médiocrité de la résolution. La figure 3.3 montre un agrandissement des transitions  $7 \leftarrow 6$  et  $8 \leftarrow 7$  de HCN à 620,30 GHz et 708,87 GHz. Sur la figure 3.2 est superposé un spectre simulé de la molécule HCN à une concentration de 180 ppm. Les fréquences centrales, les coefficients d'élargissement et les intensités des raies sont issus de la base de données de HITRAN [193]. La largeur de raie a été calculée avec le coefficient d'élargissement par l'air, même si celle-ci peut être différente en raison d'un environnement riche en divers composés. La comparaison du spectre expérimental et simulé vérifie l'attribution des raies équidistantes à la molécule de HCN. Ces raies sont dues aux transitions  $J+1 \leftarrow J$  avec  $4 \leq J \leq 12$  et sont répertoriées dans le tableau 3.1.

Quelques raies de CO, marquées par un triangle, sont présentes aux fréquences mesurées de

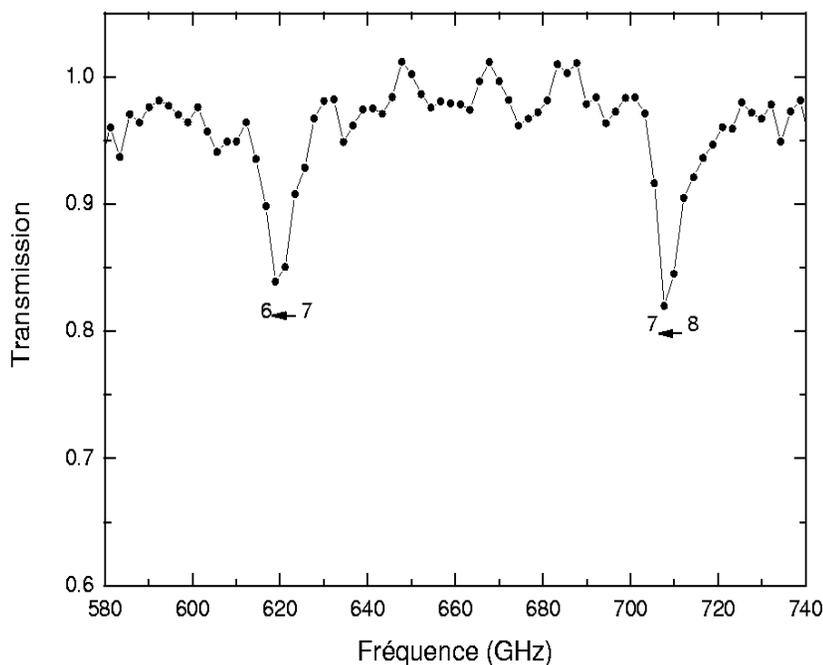


FIG. 3.3 – Spectre en transmission de la fumée de cigarette obtenu par TDS à une pression de 938 mbar. Transitions  $7 \leftarrow 6$  et  $8 \leftarrow 7$  de HCN à 620,30 GHz et 708,87 GHz.

918,45 et 1036,03 GHz et ont été attribuées en comparant ces positions à celles connues et tabulées dans la base de données de HITRAN [193]. Les autres transitions ne sont pas observées pour plusieurs raisons : l'intensité des raies plus faible et/ou un recouvrement des raies adjacentes de l'eau et de l'acide cyanhydrique rendent difficile la détection des transitions. L'observation de ces raies suppose que la concentration en CO doit être supérieure à celle en HCN. En effet, le monoxyde de carbone (CO) a un moment dipolaire permanent environ 27 fois plus faible ( $=0,11$  D) [231] que celui de HCN et comme l'intensité de raie dépend du carré de ce coefficient, la possibilité d'observer une raie de cette molécule est plus faible que celle pour HCN. Du fait des faibles amplitudes des transitions de CO et pour des raisons de clarté, nous n'avons pas, contrairement à HCN, superposé un spectre simulé.

| Transition | $\nu_{exp}$ (GHz) | $\nu_{bd}$ (GHz) | écart (GHz) |
|------------|-------------------|------------------|-------------|
| 5 ← 4      | (443,70)          | 443,12           | (0,58)      |
| 6 ← 5      | (530,22)          | 531,72           | (1,5)       |
| 7 ← 6      | 620,31 (618,95)   | 620,30           | 0,01 (1,35) |
| 8 ← 7      | 708,92 (707,69)   | 708,87           | 0,05 (1,18) |
| 9 ← 8      | 797,41 (796,43)   | 797,43           | 0,02 (1,00) |
| 10 ← 9     | 886,78 (885,17)   | 885,97           | 0,81 (0,80) |
| 11 ← 10    | 974,65 (973,91)   | 974,49           | 0,16 (0,58) |
| 12 ← 11    | 1063,00 (1060,43) | 1062,98          | 0,02 (2,55) |
| 13 ← 12    | 1151,47 (1151,39) | 1151,45          | 0,02 (0,06) |
| 14 ← 13    | 1239,98           | 1239,89          | 0,09        |
| 15 ← 14    | 1328,28           | 1328,31          | 0,04        |
| 16 ← 15    | 1416,72           | 1416,69          | 0,04        |
| 17 ← 16    | 1505,18           | 1505,04          | 0,14        |
| 18 ← 17    | 1593,44           | 1593,36          | 0,08        |
| 19 ← 18    | 1681,48           | 1681,64          | 0,16        |
| 20 ← 19    | 1769,88           | 1769,88          | 0,00        |
| 21 ← 20    | 1858,26           | 1858,08          | 0,18        |
| 22 ← 21    | 1946,44           | 1946,23          | 0,21        |
| 23 ← 22    | 2034,25           | 2034,35          | 0,10        |
| 24 ← 23    | 2122,45           | 2122,42          | 0,03        |
| 25 ← 24    | 2210,48           | 2210,44          | 0,04        |
| 26 ← 25    | 2298,20           | 2298,41          | 0,37        |

TAB. 3.1 – Transitions de rotation de la molécule HCN présente dans la fumée de cigarette mesurée par le spectromètre continu et par TDS (valeurs entre parenthèse).

| Transition | $\nu_{exp}$ (GHz) | $\nu_{bd}$ (GHz) | écart (GHz) |
|------------|-------------------|------------------|-------------|
| 4 ← 3      | (461,44)          | 461,04           | (0,4)       |
| 6 ← 5      | 691,42 (694,38)   | 691,47           | 0,05 (2,91) |
| 7 ← 6      | 806,78 (805,31)   | 806,65           | 0,13 (1,34) |
| 8 ← 7      | 921,70 (918,45)   | 921,79           | 0,09 (3,34) |
| 9 ← 8      | 1036,83 (1036,03) | 1036,91          | 0,08 (0,88) |
| 10 ← 9     | 1151,21           | 1151,98          | 0,23        |
| 11 ← 10    | 1266,97           | 1267,01          | 0,04        |
| 12 → 11    | 1382,03           | 1381,99          | 0,04        |
| 13 ← 12    | 1496,96           | 1496,92          | 0,04        |
| 14 ← 13    | 1611,80           | 1611,79          | 0,01        |
| 15 ← 14    | $H_2O$            | 1726,60          | -           |
| 16 ← 15    | 1841,36           | 1841,34          | 0,02        |
| 17 → 16    | 1956,26           | 1956,02          | 0,24        |
| 18 ← 17    | $H_2O$            | 2070,61          | -           |
| 19 ← 18    | 2185,57           | 2185,13          | 0,44        |
| 20 ← 19    | 2299,42           | 2299,57          | 0,15        |

TAB. 3.2 – Transitions de rotation de la molécule CO présente dans la fumée de cigarette mesurée par le spectromètre continu et par TDS (valeurs entre parenthèse)

### 3.4.2 Spectres continus

La fumée de cigarette a été ensuite étudiée avec le spectromètre continu pour faire une recherche systématique de toutes les raies de HCN et CO présentes entre 600 GHz et 2300 GHz. La cellule mesure 128 cm correspondant à un volume de 2,51 L et la pression est d'environ 273 mbar pour une combustion totale de la cigarette. La pression dans la cellule est ensuite diminuée à 20 mbar pour augmenter la sélectivité et pour améliorer la discrimination entre les transitions spectroscopiques et les effets Pérot Fabry, tout en conservant des largeurs de raies supérieures à la résolution du spectromètre. La demi-largeur à mi-hauteur de la raie de HCN, essentiellement collisionnelle à cette pression, est de l'ordre de 60 MHz (HWHM), ce qui correspond à 20 points si la résolution est pleinement exploitée. Toutes les transitions  $J + 1 \leftarrow J$  avec  $6 \leq J \leq 25$  de HCN ont été observées et sont répertoriées dans le tableau 3.1. Les transitions  $J + 1 \leftarrow J$  avec  $5 \leq J \leq 19$  de CO ont été également observées entre 690 et 2300 GHz (tableau 3.2). Les figures 3.4 sont des exemples de longs enregistrements, de plus de 100 GHz, effectués sur la fumée de cigarette à 294 K. Les transitions de la vapeur d'eau sont également observées et sont utilisées comme transitions de référence. Ces raies d'absorption proviennent de la superposition de l'absorption de l'eau présente dans la cellule issue de la combustion de la cigarette (largeur de raie de l'ordre de 250 MHz) et de la vapeur d'eau présente sur le trajet THz à la pression atmosphérique entre l'antenne d'émission-cellule et cellule-antenne de réception (largeur de raie de l'ordre de 12 GHz). La transition  $4_{13} \leftarrow 4_{04}$  à 1602,22 GHz est une transition d'absorption intense saturée. Seule la contribution de la vapeur d'eau à pression atmosphérique est observée.

Les raies d'absorption de la molécule de formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) ont été détectées dans la fumée de cigarette uniquement à des pressions de l'ordre de 0,5 mbar et ne sont donc pas observables en spectroscopie résolue en temps. Le formaldéhyde possède un grand nombre de transitions  $J_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K''_a, K''_c}$  dans la gamme de fréquences accessible par notre spectromètre puisque cette molécule est une toupie asymétrique. La recherche des transitions a été limitée entre 1000 et 1500 GHz puisque les raies les plus intenses sont présentes dans cette région. La figure 3.5 montre un exemple d'observation des transitions  $14_{1,13} \leftarrow 15_{1,14}$ ,  $15_{1,15} \leftarrow 16_{1,16}$  et  $14_{2,12} \leftarrow 15_{2,3}$  aux fréquences 1115,83 GHz, 1116,33 GHz et 1117,13 GHz. La transition de l'eau ( $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ) à la fréquence 1113,34 GHz nous sert de référence.

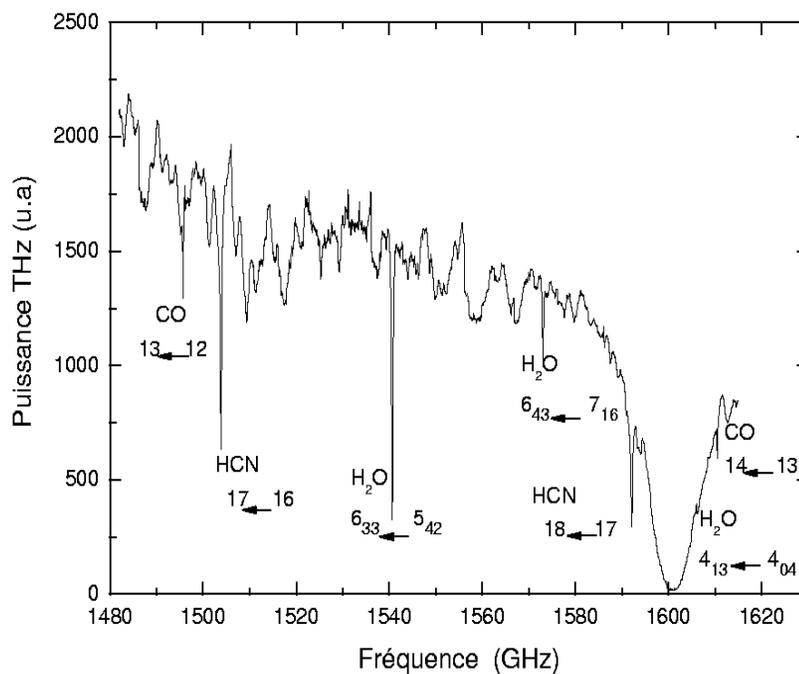
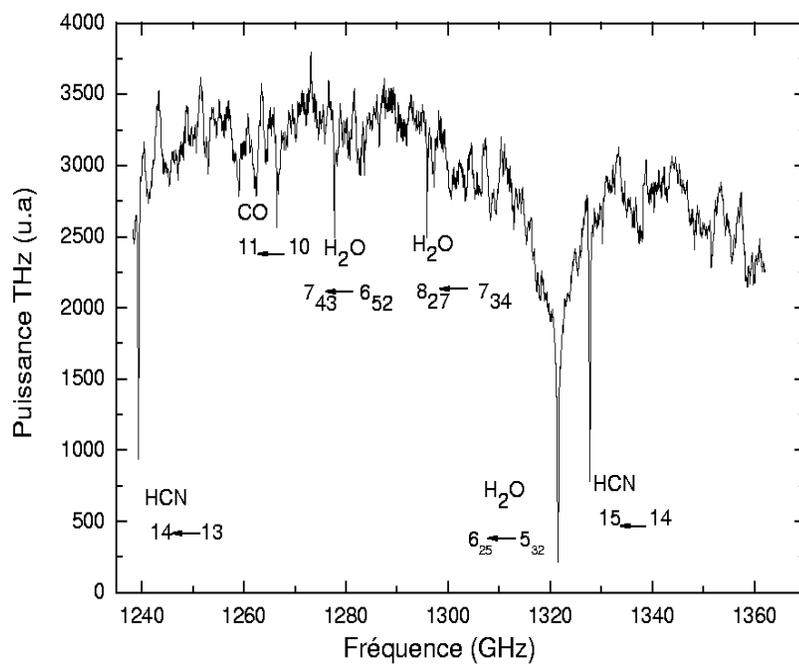


FIG. 3.4 – Transitions de rotation des molécules de HCN, CO et H<sub>2</sub>O présentes dans la fumée de cigarette mesurées par le spectromètre continu. ( $P=20$  mbar,  $T=294$  K)

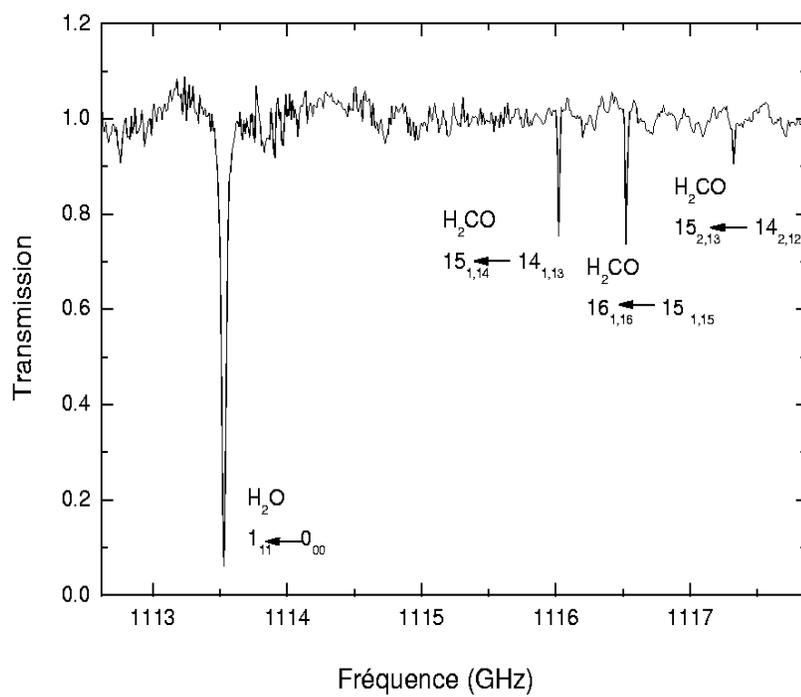


FIG. 3.5 – Spectre en transmission montrant les transitions de rotation pure de la molécule  $H_2CO$ .  $P=0,5$  mbar,  $T=294$  K

## 3.5 Mesure quantitative

Des mesures quantitatives sur les différentes espèces toxiques présentes dans la cigarette sont intéressantes pour démontrer la potentialité des spectromètres pour la surveillance atmosphérique et sanitaire. A partir des mesures des coefficients d'absorption ( $\alpha \cdot L$ ) de transitions de rotation et des intensités des raies répertoriées dans les bases de données, des mesures quantitatives sont effectuées directement. Une seule raie spectroscopique permet de faire une mesure quantitative. La bonne pureté spectrale du rayonnement THz permet d'éliminer la possibilité de recouvrement entre raies adjacentes.

### 3.5.1 Présentation des molécules <sup>2</sup>

#### 3.5.1.1 Acide cyanhydrique

L'acide cyanhydrique, ou cyanure d'hydrogène (HCN), se présente à l'état pur, dans les conditions normales de température et de pression, sous forme d'un liquide très volatile, ou d'un gaz incolore (ou légèrement bleu pâle) exhalant une odeur caractéristique d'amandes amères, habituellement détectable à la concentration de 1 ppm. Il est utilisé dans les insecticides, dans les solutions photographiques, les processus métallurgiques, pour le polissage d'argent et de métal, la production de fibre synthétique ou de plastique. Il est également utilisé dans la manufacture de sel cyanide, de l'acrylonitrile, du cyanure métallique, des ferrocyanures, de certains colorants . . . C'est un produit extrêmement inflammable. L'ion cyanure ( $CN^-$ ) est un poison cellulaire. Il se lie à certains ions métalliques, en particulier à l'ion ferrique de la cytochrome-oxydase mitochondriale bloquant ainsi la respiration cellulaire. En milieu industriel, l'intoxication aiguë est due le plus souvent à une absorption par voie pulmonaire, digestive, cutanée ou oculaire. Une perte de conscience brutale apparaît, parfois précédée de céphalées, de vertiges, d'ébriété, d'oppression thoracique et d'angoisse intense. Les troubles de conscience sont accompagnés d'une respiration ample et rapide, et souvent de convulsions. L'évolution se fait rapidement vers un coma profond avec cyanose, collapsus cardio-vasculaire, avec parfois des oedèmes pulmonaires aigus et d'arrêt cardiorespiratoire. L'inhalation d'une forte concentration a un effet immédiat et entraîne la mort en quelques minutes par coma convulsif avec apnée et collapsus cardio-vasculaire. Des taux atmosphériques supérieurs à 50 ppm respirés pendant plus d'une demi-heure représentent un risque important et 200 à 400 ppm pendant quelques minutes sont des concentrations susceptibles d'être mortelles. La limite d'exposition dans l'air de locaux, imposée par le ministère du Travail, est de 10 ppm (10 mg/m<sup>3</sup>)

#### 3.5.1.2 Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est utilisé en métallurgie comme agent réducteur et pour la génération de catalyseurs tel que le nickel. Dans l'industrie chimique, il est utilisé pour la synthèse de nombreux composés comme le méthanol, l'acide acétique et formique, l'acrylique, des aldéhydes . . . Le monoxyde de carbone est émis lors de combustions incomplètes de combustibles. Il peut se dégager dans de nombreuses opérations industrielles ou domestiques : métallurgie de différents métaux

---

<sup>2</sup>[www.inrs.fr/](http://www.inrs.fr/)

ferreux ou non, synthèse chimique notamment dans la fabrication du carbure de calcium et des métaux carbonyles. Il est dégagé lors de l'utilisation de moteurs à explosion, d'explosifs sur les chantiers hydroélectriques et miniers, et de chauffage. C'est un polluant très fréquent des grandes villes dont la concentration dépasse souvent 20 ppm. Du fait qu'il est invisible et inodore, il est très difficile à détecter. Il est extrêmement inflammable et peut former des mélanges explosifs avec l'air. Le monoxyde de carbone est absorbé principalement par les poumons. Il traverse également les barrières méningée et placentaire. Il se fixe sur l'hémoglobine, dont l'affinité est environ 200 fois supérieure à celle pour l'oxygène. En cas d'intoxication massive, la paralysie des membres apparaît ainsi qu'un coma, des convulsions et une évolution rapide vers le décès en quelques secondes ou quelques minutes. En cas d'intoxication aiguë, l'individu a des nausées et des vomissements, associés à des violentes céphalées avec battements temporaux. On observe aussi une asthénie, des vertiges, ainsi que des troubles de l'humeur et comportementaux. En France, le ministère du travail a fixé la limite d'exposition à 50 ppm (55 mg/m<sup>3</sup>).

### 3.5.1.3 Formaldéhyde

Le formaldéhyde (H<sub>2</sub>CO), également appelé aldéhyde formique ou méthanal, est un gaz incolore d'odeur piquante, et extrêmement inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air. Cette odeur de formaldéhyde est détectable par la plupart des individus à une concentration située entre 0,1 et 1 ppm. Le formol est en fait un nom commercial pour des solutions de formaldéhyde qui sont employées comme désinfectants, insecticides, fongicides, engrais et désodorisants. Il est un intermédiaire de synthèse de nombreux produits chimiques (agents chélatants, polyols, hexaméthylène-tétramine . . .). Il est l'un des composés chimiques les plus communs et les plus polluants de l'atmosphère de nos habitations parce qu'il est largement utilisé dans des matériaux de construction dans les produits manufacturés (résines, colles, vernis, mousses isolantes, laines de verre, peintures . . .), et d'entretien. La recherche de l'origine de l'émanation de formaldéhyde est parfois complexe car il est émis par certains matériaux et peut être absorbé par d'autre. Plusieurs effets sur la santé peuvent apparaître, comme des irritations des muqueuses (des yeux, du nez, de la gorge). Un séjour bref dans une atmosphère de concentration supérieure à 50 ppm peut être responsable de bronchospasmes sévères et de lésions caustiques graves de l'appareil respiratoire. Des effets neuropsychologiques, des maux de têtes, fatigues, crises d'asthmes et dyspnées aiguës, allergies cutanée ou respiratoire peuvent également apparaître. Le formaldéhyde est impliqué dans la genèse des cancers nasopharyngés et des leucémies. En France, la limite d'exposition du formaldéhyde est de 1 ppm.

### 3.5.1.4 Ammoniac

L'ammoniac (NH<sub>3</sub>) est utilisé dans la fabrication des engrais, de produits d'entretien, pour le traitement des métaux, synthèse organique, dans l'industrie du textile et du papier. C'est un gaz incolore à odeur piquante, plus léger que l'air. Il se liquéfie facilement. Il est relativement peu inflammable. L'exposition à l'ammoniac provoque immédiatement une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires. La plus grande partie de l'ammoniac inhalé est retenue au niveau des voies aériennes supérieures après s'être transformée en ammoniacque. A concentration élevée, on observe une irritation trachéobronchique, des atteintes oculaires avec lésions sévères, des brûlures chimiques cutanées, des ulcérations et un oedème des muqueuses nasales, oropharyngée et laryngée. Au contact avec

l'humidité, l'ammoniac est rapidement transformé en ammoniacque ( $\text{NH}_4^+$ ), responsable de l'attaque caustique de la peau et des muqueuses. L'ingestion d'ammoniacque est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques. Des hémorragies digestives, des perforations oesophagiennes ou gastriques, acidose métabolique intense, et détresse respiratoire apparaissent ensuite. La valeur limite d'exposition est de 50 ppm (36 mg/m<sup>3</sup>).

### 3.5.2 Méthode de mesure de concentration

L'absorption de la lumière par une couche homogène de gaz irradiée par un rayonnement se propageant dans la direction  $z$  est caractérisée par un coefficient d'absorption  $\alpha(\nu)$  qui décrit l'atténuation de l'intensité  $I$  à la fréquence  $\nu$  par :

$$dI = -\alpha I dz \quad (3.1)$$

Lorsque l'absorption par une transition est indépendante de l'intensité, l'intégration de (3.1) conduit à la loi de Beer-Lambert (relation 3.2) caractérisant une absorption linéaire pour une couche d'épaisseur  $L$ .

$$I(\nu, L) = I_0(\nu) \cdot \exp(-\alpha(\nu)L) \quad (3.2)$$

où  $I_0$  est l'intensité optique de la radiation incidente en  $z=0$ , position de l'entrée de la cellule. Le coefficient d'absorption  $\alpha(\nu)$  est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  si  $L$  est en  $\text{cm}$ .

La transmittance  $T(\nu)$  et l'absorbance  $A(\nu)$  sont les grandeurs observées expérimentalement et sont définies par :

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0} = \exp(-\alpha(\nu) \cdot L) \quad (3.3)$$

$$A(\nu) = \ln\left(\frac{I_0}{I(\nu)}\right) = \alpha(\nu) \cdot L$$

Si le milieu où le rayonnement se propage est un gaz, le spectre d'absorption est discret. On définit le coefficient d'absorption intégré  $S'$  par l'intégrale du coefficient d'absorption sur toute la raie qui représente la quantité d'énergie absorbée par unité de longueur de parcours.

$$S' = \int_{raie} \alpha(\nu) d\nu \quad (\text{cm}^{-2}) \quad (3.4)$$

et

$$\alpha(\nu) = S' \cdot \varphi(\nu - \nu_0) \quad (3.5)$$

où  $\varphi(\nu - \nu_0)$  est un profil normalisé de la raie, exprimé en  $(\text{cm})$  :

$$\int_{raie} \varphi(\nu - \nu_0) \cdot d\nu = 1 \quad (3.6)$$

Le profil de raie dépend des régimes de pressions. A faible pression ( $< 1$  mbar), la forme adaptée est celle de Gauss puisqu'elle est imposée par l'effet Doppler. A plus haute pression ( $> 10$  mbar), une forme de Lorentz est utilisée qui tient compte des collisions entre les molécules. Pour des pressions intermédiaires, la forme de Voigt, produit de convolution entre celles de Gauss et de Lorentz, est privilégiée. L'élargissement naturel de la raie est négligé [232] [130], [111], [61]. En général, lors de nos mesures, les pressions pour réaliser les spectres sont de l'ordre de 20 mbar, la forme de Lorentz (relation 3.7) sera utilisée.

$$\varphi(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2} \right] \quad (\text{cm}) \quad (3.7)$$

avec  $\nu_0$  la fréquence centrale de la transition et  $\Delta\nu$  la demi-largeur à mi-hauteur.

L'intensité de raie est définie par :

$$S = \frac{1}{N} \int_{raie} \alpha(\nu) d\nu = \frac{1}{N \cdot L} \int_{raie} A(\nu) d\nu = \frac{S'}{N} \quad (\text{cm}^{-1}/\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (3.8)$$

et la section efficace d'absorption par :

$$\sigma_a = S \cdot \varphi(\nu - \nu_0) \quad (\text{cm}^2) \quad (3.9)$$

où  $N$  est la concentration (en molécule. $\text{cm}^{-3}$ ). L'intensité de raie,  $S$ , est directement liée à la surface de la raie. Elle est maintenant indépendante de la concentration (ou de la pression partielle) mais dépend de la température, des conditions thermodynamiques et du moment dipolaire électrique. Ces coefficients sont alors compilés dans des bases de données [193]. L'expression théorique de  $\alpha(\nu)$  est donnée dans la partie 1.5.2.2 pour le cas d'une molécule linéaire (relation 1.64).

Des relations 3.9 et 3.5, on en déduit une nouvelle forme de l'absorbance et du coefficient d'absorption :

$$A(\nu) = \alpha(\nu) \cdot L = S \cdot N \cdot \varphi(\nu - \nu_0) \cdot L \quad (3.10)$$

qui dépend du nombre de molécule dans la cellule, de l'intensité de la raie spectroscopique, de son profil, et de la longueur d'interaction rayonnement-molécule. La loi de Beer-Lambert, autour d'une résonance, devient :

$$I(\nu, L) = I_0(\nu) \cdot \exp(-S \cdot N \cdot \varphi(\nu - \nu_0) \cdot L) \quad (3.11)$$

Pour mesurer la concentration  $N$ , à partir d'une raie d'absorption mesurée, il faut intégrer la raie mesurée en absorbance pour obtenir l'absorbance totale, noté  $A_t$ . L'intégration de la forme 3.10 conduit à (en utilisant la relation 3.6) :

$$A_t = S \cdot N \cdot L \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (3.12)$$

La concentration peut finalement être déduite de :

$$N = \frac{A_t}{S \cdot L} \quad (\text{molécule.cm}^{-3}) \quad (3.13)$$

Le taux de mélange  $\chi$  est défini par le rapport entre les concentrations en molécules ciblées  $N$  et en molécules totales, notée  $L_N$  (en molécule.cm<sup>-3</sup>). Il se mesure également par le rapport entre les pressions partielle ( $p_p = N \cdot kT \cdot 10^6$  en Pa) et totale  $p$ . Le facteur  $10^6$  est présent puisque l'unité couramment utilisée en spectroscopie est le cm<sup>-1</sup>.

$$\chi = \frac{p_p}{p} = \frac{N \cdot kT \cdot 10^6}{p} = \frac{N}{L_N} \quad (3.14)$$

où  $k$  et  $T$  sont respectivement la constante de Boltzman et la température du gaz. Par abus de langage, le taux de mélange  $\chi$  est appelé concentration (au lieu de  $N$ ) puisqu'il lui est proportionnel (relation 3.14).

$L_N$ , appelé nombre de Loschmidt<sup>3</sup>, est la densité ou la concentration de molécules totales. Pour connaître ce nombre, nous faisons l'hypothèse d'un gaz parfait. Nous le calculons à partir de la pression totale et de la température mesurée lors de l'expérience ( $p = \frac{L_N \cdot 10^6}{kT}$ ). Les unités parties par million (ppm) ou % sont utilisées lorsque  $\chi$  est faible. La relation 3.13 est alors multipliée par  $10^6$  ou  $10^2$ .

Lorsque différentes méthodes de mesures sont comparées, il est plus judicieux de mesurer les masses des espèces plutôt que les concentrations qui dépendent de la technique utilisée (en flux ou statique/liquide-gaz). Le nombre de molécules est déduit par le produit volume  $V_{cell}$  (en cm<sup>3</sup>) de la cellule par la concentration  $N$  :  $N \cdot V_{cell}$ , puis à partir du nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A$  et de la masse molaire du composé,  $M$  (en g.mol<sup>-1</sup>), la masse est déduite (relation 3.15) :

$$m = \frac{N \cdot V_{cell} \cdot M}{\mathcal{N}_A} \quad (\text{g}) \quad (3.15)$$

La figure 3.6 montre une transition  $J = 14 \leftarrow J = 13$  de HCN à 1239,89 GHz simulée avec les données issues de HITRAN en transmission et en absorbance pour une forme de Lorentz (en absorbance) dans les conditions de l'expérience en spectroscopie résolue en temps ( $p=938$  mbar et  $L=58$  cm) avec une résolution de 200 MHz. De l'intégrale de l'ajustement effectuée numériquement, la concentration est déduite directement par la relation 3.13 ou 3.14. Par cette méthode, aucune calibration n'est nécessaire si les paramètres spectroscopiques sont connus. Cependant ils ne sont pas encore disponibles pour de nombreux Composés Organo-Volatiles (COV). Dans ce cas, un spectre du gaz calibré est utilisé en référence [61].

<sup>3</sup>Le nombre de Loschmidt  $L_0$  est la densité de molécules dans les conditions normales de température ( $T_0=273,15$  K) et de pression ( $P_0=1$  atm). Il vaut  $2,68678 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Dans les conditions quelconques à la température  $T$  et à une pression  $P$ , le nombre de Loschmidt  $L_N = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot L_0$ .

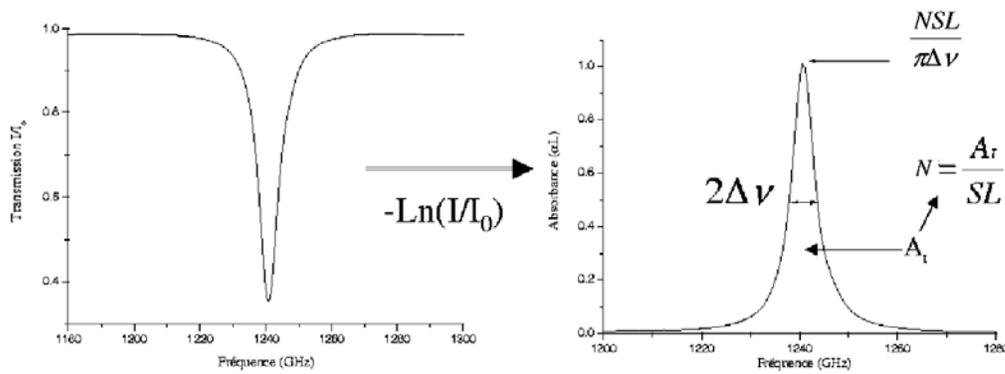


FIG. 3.6 – Transition  $J = 14 \leftarrow J = 13$  de HCN à 1239,89 GHz simulée avec les données issues de HITRAN en transmission et en absorbance pour une forme de Lorentz.  $p_t=938$  mbar  $T=294$  K

### 3.5.3 Mesure des concentrations des espèces dans la fumée de cigarette

#### 3.5.3.1 Spectres impulsionnels

Les raies spectroscopiques des molécules présentes dans la fumée de cigarette ont été exploitées afin de déterminer les différentes concentrations des espèces par la méthode décrite précédemment. Le spectre simulé à la figure 3.2 considère une concentration de 180 ppm de HCN pour une pression totale de 938 mbar. Cette concentration (ce taux de mélange) a été estimée par le calcul précédent en ajustant une forme de Lorentz sur la transition  $7 \leftarrow 6$  à la fréquence 620,30 GHz. Cependant, le désaccord n'est pas identique pour chaque transition puisque la résolution est médiocre et le rapport signal sur bruit n'est pas identique pour chaque fréquence. La pression doit être élevée pour favoriser une largeur de raie importante. A 938 mbar, la pleine largeur à mi-hauteur d'une raie de HCN est de l'ordre de 5,6 GHz, soit moins de trois points par raie pour une résolution de 2,2 GHz. De plus, le recouvrement des raies adjacentes, par exemple avec les raies intenses de l'eau, rend difficile la réalisation d'un ajustement. La spectroscopie résolue en temps ne permet donc pas de mesurer une concentration fiable.

#### 3.5.3.2 Spectres continus

Le spectromètre continu nous a permis de déterminer des concentrations plus fiables. La forme de Lorentz a été ajustée sur toutes les raies. En effet, à la pression d'environ 20 mbar, la composante Doppler, de l'ordre de 1,2 MHz à 1 THz pour HCN, est négligeable devant celle des collisions, de l'ordre de 120 MHz. Pour la même raison, la pureté spectrale du rayonnement (fonction de l'appareil) a été négligée (de l'ordre de 5 MHz). Les raies observées de HCN ont été ajustées en utilisant les coefficients d'élargissement par l'air, et les fréquences centrales issues de la base de données de HITRAN comme paramètres initiaux [193]. La figure 3.7 montre une raie d'absorption et son ajustement par une forme de Lorentz de la transition ( $J = 14 \leftarrow J = 13$ ) de HCN, en absorbance, centrée à 1239,89 GHz [132] pour une résolution de 10 MHz. Le spectre en transmission est montré en enca-

dré. Le coefficient d'élargissement par l'air est de 2,96 MHz/mbar. La fréquence centrale et la pleine largeur à mi-hauteur déduites de l'ajustement sont 1239,38 GHz et 136,4 MHz respectivement. L'absorbance totale ( $A_t$ ) est 0,296 GHz ( $=0,01 \text{ cm}^{-1}$ ). La concentration en HCN déduites de cette valeur (relation 3.13) est  $1,1 \cdot 10^{14}$  molécules/cm<sup>3</sup> dans 21,4 mbar pour une longueur de cellule de 128 cm et des intensités de raie de  $7,01 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-2})$ . La pression partielle est de  $45 \cdot 10^{-4}$  mbar et le taux de mélange, calculé par la relation 3.14, de 210,3 ppm. Cette mesure a été répétée sur cinq enregistrements dont trois sur cette transition  $J = 14 \leftarrow J = 13$  et deux sur la transition  $J = 12 \leftarrow J = 11$  à 1062,98 GHz. L'intensité de raie ainsi que le niveau de bruit autour de la fréquence centrale ciblée sont les critères pour choisir les transitions étudiées pour optimiser la mesure et l'ajustement. La valeur moyenne sur ces cinq mesures est de 210 ppm ( $1,03 \cdot 10^{14}$  molécules/cm<sup>3</sup>) avec un écart type de 11 ppm ( $5,42 \cdot 10^{12}$  molécules/cm<sup>3</sup>) et une pression totale de 20 mbar. La limite de détection, pour un rapport signal sur bruit de 1, est estimée à 9 ppm, soit 11,5 ppm.m. Le volume de la cellule utilisée,  $V_{cell}$ , est de 2513,27 cm<sup>3</sup> et la masse de HCN déduite par la relation 3.15 est de  $11,64 \mu\text{g} \pm 0,61 \mu\text{g}$ . Lorsque la cigarette est consommée totalement, la pression totale dans la cellule est en moyenne de 273 mbar. Pour estimer la masse totale présente dans une cigarette, il suffit de multiplier la masse précédente par le rapport des pressions, un facteur  $\frac{273}{20}$ , soit une masse moyenne de  $158,9 \pm 8,3 \mu\text{g}/\text{cigarette}$ .

La figure 3.7 montre également un ajustement d'une forme de raie de CO, en absorbance, de la transition ( $J = 12 \leftarrow J = 11$ ) à 1381,99 GHz, d'intensité  $1,45 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$  et de coefficient d'élargissement par l'air de 1,67 MHz/mbar à une pression de 21,6 mbar. La concentration obtenue de cet ajustement est  $7,7 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>3</sup> dans 21,6 mbar, soit un taux de mélange de 1,43 %. Cette mesure a également été renouvelée cinq fois dont deux sur la transition précédente  $J = 12 \leftarrow J = 11$  et trois sur la transition à  $J = 14 \leftarrow J = 13$  à 1611,79 GHz. La moyenne sur ces cinq mesures est de 1,7 % ( $8,38 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>3</sup>) avec un écart type de 0,3 % ( $1,48 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>3</sup>). La limite de détection est de 0,1 %. Cette valeur est élevée puisque les intensités de raie ciblées sont environ 480 fois plus faibles que celles utilisées pour la détection de HCN. Le rapport signal sur bruit influence directement la précision de la mesure et par conséquent la concentration déduite et l'intensité de raie conditionnent la fiabilité. La masse moyenne, déduite de la même manière que précédemment, est de  $13,4 \pm 2,4 \text{ mg}/\text{cigarette}$ .

Les limites de détection obtenues en infrarouge sont meilleures puisque les transitions fondamentales sont plus intenses et les sources optiques émettent des puissances plus importantes. De plus, des techniques pour augmenter la sensibilité sont couramment utilisées en infrarouge. Par exemple, les limites de détection, obtenues par CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) par diode laser dans l'infrarouge, de l'HCN et de CO sont respectivement 7,9 ppb et 2 ppm [233].

Un gaz calibré certifié contenant  $1,00 \pm 0,02 \%$  de CO dilué dans l'azote a vérifié la qualité du spectromètre et la validité de la méthode de mesure. Ce gaz a été introduit à 20 mbar et une concentration de 0,96 % a été mesurée avec un écart type de 0,13 % en effectuant des ajustements par des formes de Lorentz sur les mêmes transitions que précédemment. Nous n'avons pas vérifié la validité de la mesure de HCN puisque ce gaz n'est pas commercialisé. Les fréquences de HCN considérées sont proches de celles de CO étudiées ce qui laisse supposer que la méthode reste valide.

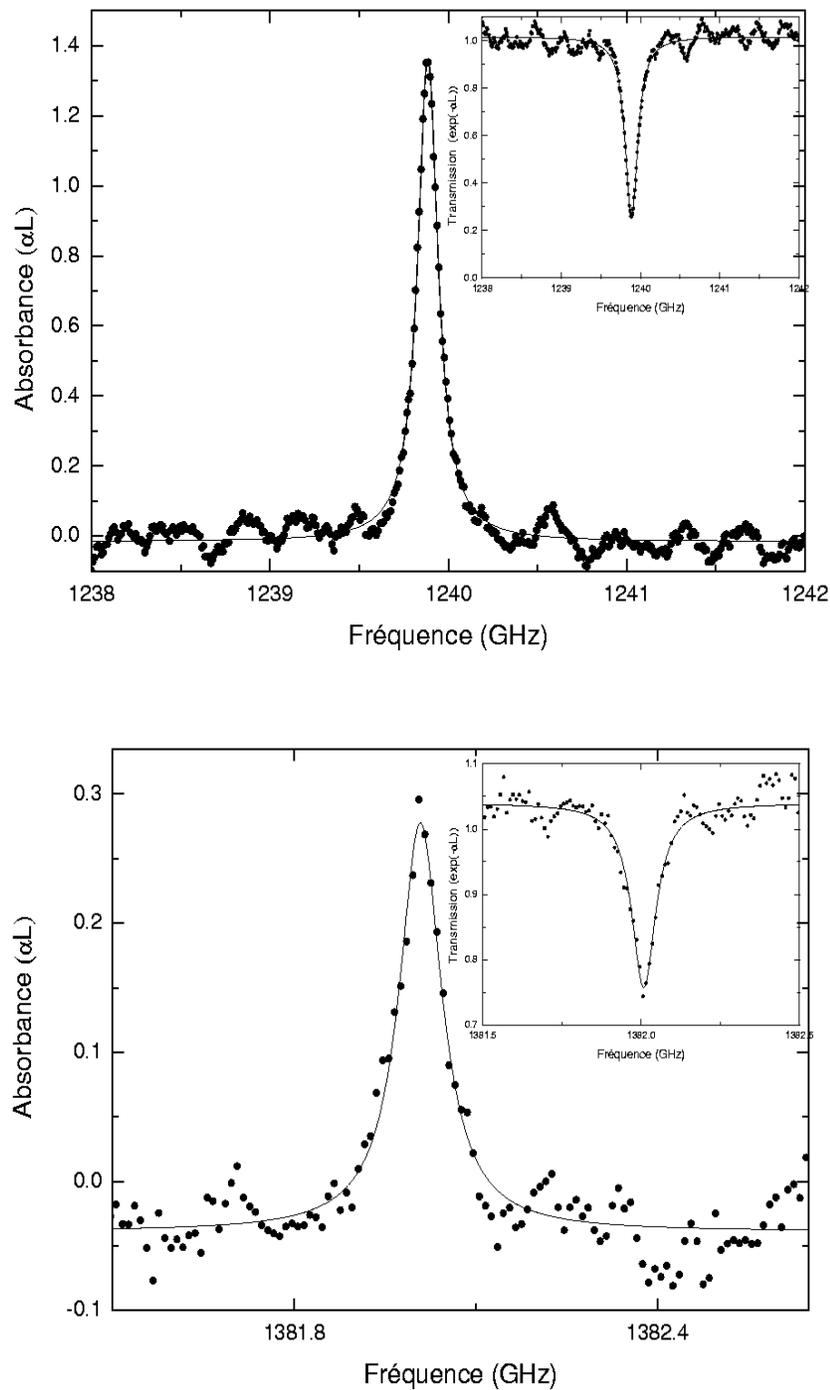


FIG. 3.7 – Transitions  $J = 14 \leftarrow J = 13$  (courbe supérieure) de HCN ( $p=21,4$  mbar,  $T=294$  K) et  $J = 12 \leftarrow J = 11$  (courbe inférieure) de CO ( $p=21,6$  mbar,  $T=294$  K). Une forme de Lorentz est ajustée.  $\nu_0=1239,38$  GHz (et 1382,00 GHz) et  $\Delta\nu=68,2$  MHz (et 42,6 MHz).  $A_t=0,296$  GHz (et 0,042 GHz). Les coefficients de corrélation  $r^2$  pour HCN et CO sont respectivement 0,977 et 0,911.

Le formaldéhyde ( $H_2CO$ ) a été observé et une concentration de 386 ppm ( $N=2,0 \cdot 10^{13}$  molécules/cm<sup>3</sup> dans 2,1 mbar) a été estimée. La masse correspondante est de 2,5  $\mu\text{g}$ . La pression dans la cellule est de l'ordre de 1 mbar, cette molécule n'ayant pas été détectée à plus haute pression. L'ajustement a été réalisé par une forme de Lorentz même si à de telles pressions, la forme de Voigt, convolution entre les profils de Lorentz et de Gauss, est plus adaptée. La pleine largeur à mi-hauteur calculée à partir des bases de données est d'environ de 13 MHz. Cette valeur est proche de la pureté spectrale du spectromètre, et nous mesurons la convolution entre le profil de raie d'absorption et celui de la source de rayonnement. La raie expérimentale est déformée et la validité de la mesure est moindre. Pour améliorer la mesure, il faut prendre en compte la fonction d'appareil, c'est-à-dire le profil de raie du rayonnement qui n'est plus négligeable. La mesure du formaldéhyde est difficile puisqu'elle résulte d'une combustion incomplète, et cette molécule est réactive avec une bonne solubilité dans l'eau [218]. La pression de vapeur saturante du formaldéhyde induit un nombre de molécule de  $H_2CO$  constant quelle que soit la pression totale. Lorsque la pression totale (ensemble des constituants) diminue, la raie d'absorption est moins large et l'absorbance à la fréquence centrale est plus importante de telle façon à ce que la surface de raie soit constante. Il est donc préférable d'étudier cette molécule à basse pression pour la détecter. L'adsorption sur les parois internes de la cellule n'a pas été prise en compte dans cette présente analyse mais peut compliquer la détection de la transition [218], [217]. Cette mesure de concentration n'est donc pas représentative de la quantité dans une cigarette. Un travail en flux pourrait être plus judicieux pour limiter cette éventuelle adsorption.

Des mesures par spectroscopie infrarouge [219] ont montré la présence de l'ammoniac ( $NH_3$ ) dans la fumée de cigarette. Dans le domaine THz, cette molécule possède plusieurs raies intenses, notamment à 1763,52 GHz et 2994,79 GHz où les intensités de raies sont  $2,04 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$  et  $3,41 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$  [193]. Harde et al. ont étudié l'absorption de cette molécule par spectroscopie résolue en temps jusqu'à 2,5 THz [234] et Chen et al. ont étudié ce spectre par photomélangement entre 770 GHz et 1400 GHz [172]. Cependant aucune transition de  $NH_3$  n'a été détectée dans la fumée de cigarette, quelle que soit la pression utilisée. La quantité de  $NH_3$  est trop faible pour pouvoir être détectée ou/et les molécules adsorbent sur les parois de la cellule [217] comme pour le formaldéhyde ou réagit avec d'autres espèces. Afin d'estimer la limite de détection de l'ammoniac, nous considérons la transition à 1214,86 GHz d'intensité  $8,22 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$ . Cette transition est proche de celle étudiée de HCN à 1239,89 GHz. Le rapport signal sur bruit est donc identique autour de ces deux transitions. De plus, le coefficient d'élargissement par l'air serait identique. L'absorbance maximale est donnée par  $\frac{N \cdot S \cdot L}{\pi \cdot \Delta\nu}$  (voir la figure 3.6). Le rapport des limites de détections de  $NH_3$  et de HCN devrait être égal au rapport des intensités de raie. La limite de détection de  $NH_3$  est estimée à 76,7 ppm. La masse correspondante est de 36,6  $\mu\text{g}$  dans 273 mbar. Avec les mesures chimiques décrites dans la partie suivante, cet aspect sera approfondi.

### 3.6 Comparaison à des méthodes chimiques

Des techniques chimiques sont couramment utilisées pour la détection et la quantification de composés moléculaires dans des milieux complexes. Nous avons effectué des mesures par des méthodes

plus conventionnelles en collaboration avec le Centre Commun de Mesure (CCM) à Dunkerque [224]. Cette partie n'est en aucun cas une description complète des méthodes chimiques utilisées. En général, les substances doivent être piégées et transformées (pour HCN, H<sub>2</sub>CO et NH<sub>3</sub>). A chaque composé, une méthode différente est employée afin d'estimer les quantités de CO, HCN, H<sub>2</sub>CO et NH<sub>3</sub> issues de la combustion d'une cigarette complète dans des conditions similaires. Le but de ces mesures est de valider et de confronter les résultats du spectromètre THz afin de mieux connaître les potentialités de ce banc de mesure. Le tableau 3.3 résume les méthodes utilisées et les résultats. Nous garderons les mêmes conditions de combustion. Ce paramètre est important puisque les conditions expérimentales influent sur la concentration des espèces mesurées. L'analyse chimique de HCN, H<sub>2</sub>CO ou NH<sub>3</sub> nécessite, dans ces cas, un piégeage par barbotage pour capturer la phase gaz en solution. Toutes les mesures obtenues sont converties en masses afin de confronter les résultats.

### 3.6.1 Mesure du monoxyde de carbone par analyseur infrarouge

La mesure du monoxyde (CO) de carbone a été effectuée par un analyseur infrarouge non dispersif (Non Dispersive Infra Red Analyser), instrument commercial utilisé en routine (Hartman and Braun, Model URAS 10 P) basé sur l'absorption autour de 4,67  $\mu\text{m}$  avec flux. Cet appareil est peu influencé par la valeur du débit ; il n'exige pas de piégeage par barbotage ; le temps de réponse est court ; il est sensible et répond dans une large gamme de concentration. La limite de détection de l'appareil commercial est de 5 ppmv. Les particules et l'humidité ont été éliminées par un filtre supplémentaire et un système de refroidissement [235]. La figure 3.8 montre le montage utilisé.

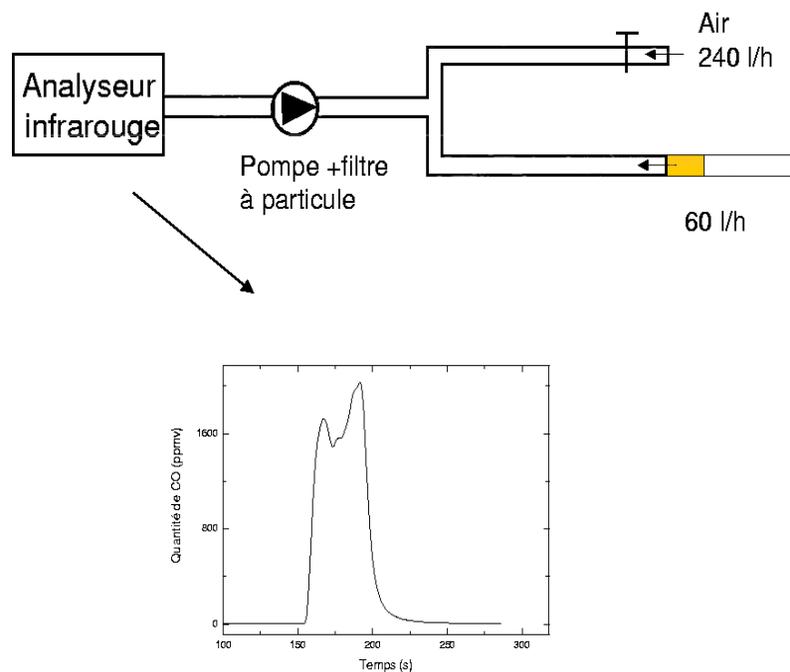


FIG. 3.8 – Schéma de principe de la mesure par analyseur infrarouge.

Les premiers essais indiquent une saturation à une concentration supérieure à 4000 ppmv (soit  $0,18 \cdot 10^{-3}$  mol/L dans les conditions normales de pression et de température). Une dilution à 20 % a donc été nécessaire, avec un débit d'air de 240 litres/heure ajusté à l'aide d'une pince de Mohr alors que celui de la fumée de cigarette est de 60 litres/heure. La mesure se fait en flux continu et fonctionne à pression atmosphérique : les conditions expérimentales sont différentes de celles utilisées avec les spectromètres THz. Ces appareils sont calibrés grâce à des mélanges commerciaux étalons. Un étalonnage journalier est nécessaire afin de réduire les erreurs. La figure 3.8 montre également une forme typique observée. De cette courbe est déduite une concentration (en ppmv) moyenne, noté  $C_m$ . La mesure s'est déroulée pendant un temps total,  $t_t$  de l'ordre de 72 secondes. A partir du débit total de 300 litres/heure, le volume est déduit (débit  $\cdot$   $t_t$ ), puis le nombre de moles et la masse.

$$m = \underbrace{\frac{C_m}{22,4 \cdot 10^6}}_{\text{Concentration en mol/L}} \cdot \underbrace{(\text{débit} \cdot t_t)}_{\text{volume}} \cdot (\text{Masse molaire de CO}) \quad (3.16)$$

La mesure a été répétée 5 fois. La masse moyenne est de 17,9 mg avec un écart type de 4,9 mg. Cette valeur est proche de celle mesurée de  $13,4 \pm 2,4$  mg effectuée par spectroscopie THz.

Un avantage de cette méthode est la possibilité de détection d'autres composés (le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) en sélectionnant par un filtre la longueur d'onde d'absorption adéquate. Nous avons, à titre d'exemple, mesuré 75 mg pour le CO<sub>2</sub>.

### 3.6.2 Autres méthodes : barbotage, colorimétrie et chromatographie.

Lorsque le gaz à analyser est un mélange complexe de diverses molécules, il est souvent intéressant de séparer les produits par famille. Le principe de **barbotage** est de fixer sélectivement les substances à doser sous forme d'une solution. Le piégeage par absorption se fait par dissolution dans un milieu absorbant suivi par une réaction chimique entre ce milieu et les composés ciblés du mélange gazeux. Le composé stable formé est ensuite analysé par des méthodes appropriées aux molécules. La figure 3.9 schématise le principe du dispositif de piégeage par absorption dans le cas de la fumée de cigarette.

La pompe entraîne le gaz à travers des solutions de piégeage disposées en série. Dans notre cas, deux flacons laveurs ont été utilisés afin de s'assurer du piégeage complet des molécules. Un filtre a également été introduit après la cigarette pour limiter la présence des particules et de goudron, responsable d'une couleur jaunâtre de la solution. Le volume de solution influence directement la concentration de l'espèce cible et donc la sensibilité.

La méthode de spectrophotométrie UV/visible, ou de **colorimétrie** (cas particulier du domaine visible), caractérise le changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On déduit la concentration en comparant l'absorption obtenue à celle d'un échantillon de concentration connue (la référence). La figure 3.10 montre un schéma de la méthode utilisée. La source de lumière est suivie d'un monochromateur (prisme, réseau, ou filtre coloré) pour ajuster la longueur d'onde. Deux cuves sont souvent utilisées, l'une contenant

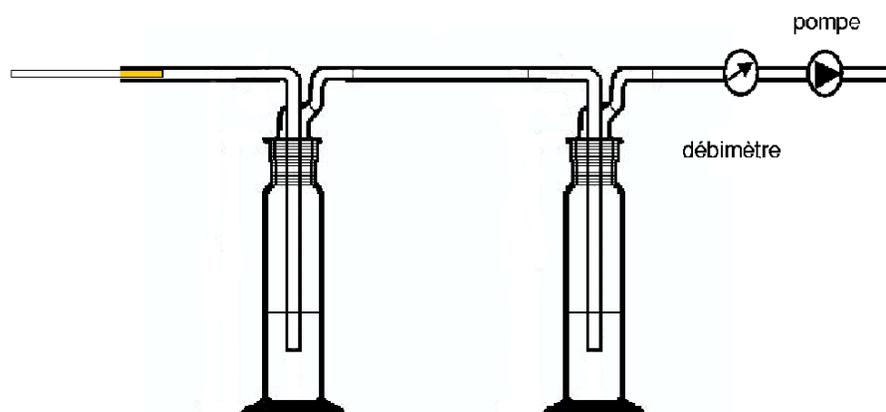


FIG. 3.9 – Schéma de principe d'un dispositif de piégeage par absorption. Les flacons laveurs contiennent différentes solutions (NaOH, HCl, DNPH).

l'échantillons, l'autre le blanc (cuve+solvant) [236]. Cependant, l'utilisation d'une seule voie peut être suffisante en effectuant des mesures successives sur la référence et l'échantillon. La solution piégée contient les substances à doser et l'introduction d'un produit spécifique crée une coloration caractéristique à une longueur d'onde donnée dont l'absorbance dépend linéairement de la concentration. L'étalonnage se fait par une série de solutions de référence. En pratique, la longueur d'onde choisie sera celle qui correspond au maximum d'absorbance du produit à analyser.

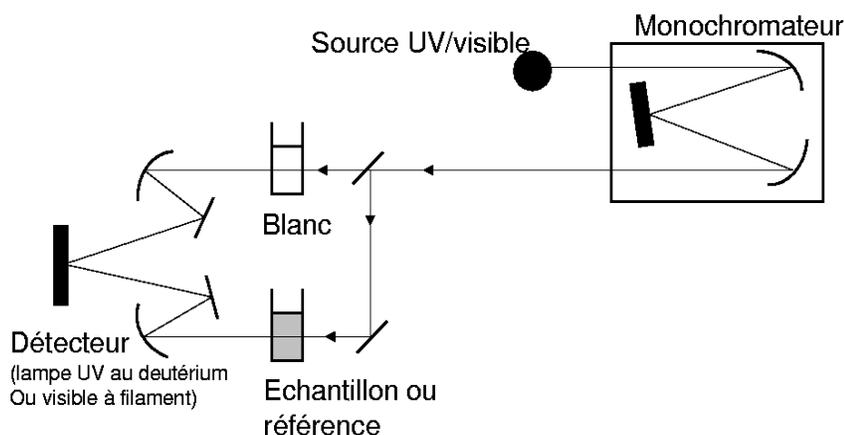


FIG. 3.10 – Méthode de colorimétrie à double faisceau.

D'autres espèces présentes dans la solution de barbotage peuvent être détectées et quantifiées par la **chromatographie en phase liquide**. Il existe plusieurs types de chromatographie et ici, nous expliquons brièvement le principe fondamental de toutes les chromatographies liquides. La figure 3.11 schématise le principe.

Les séparations sont fondées sur la différence de distribution (ou de migration) des espèces entre deux phases non miscibles, l'une stationnaire (silice ou échangeur d'ions présents dans la colonne), l'autre mobile ou l'éluant (phase liquide constituée par un solvant pur ou le plus souvent par un mé-

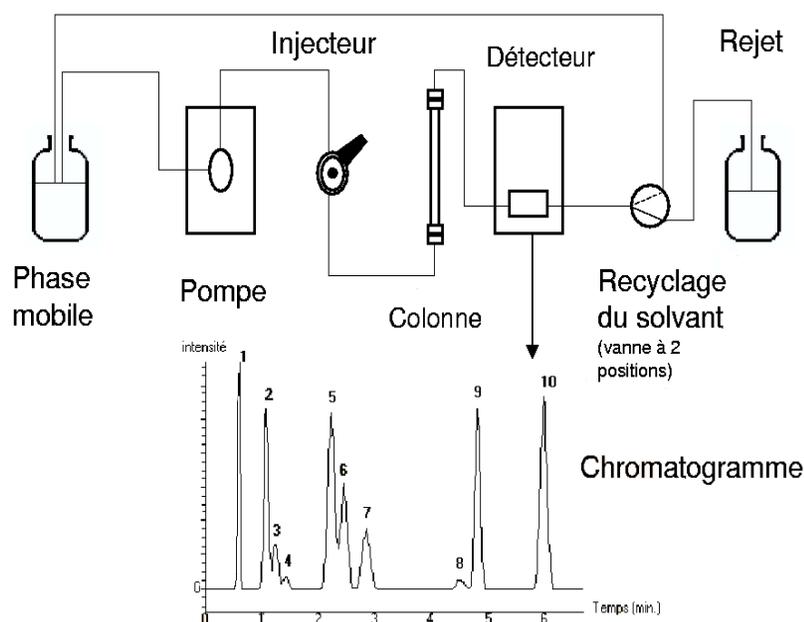
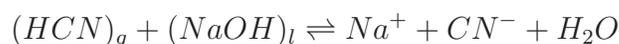


FIG. 3.11 – Schéma de principe de la chromatographie liquide.

lange de solvants). La mobilité du solvant est assurée par une pompe. Chaque soluté injecté sur la colonne est soumis à deux effets antagonistes : un effet d'entraînement par la phase mobile dans laquelle il est soluble, et un effet de rétention par la phase stationnaire avec laquelle il interagit. Chaque constituant d'un mélange présentant des caractéristiques de distribution différentes progressera dans la colonne à des vitesses différentes, l'effet retardateur exercé par la phase stationnaire étant d'autant plus prononcé qu'ils ont plus d'affinité pour celle-ci. Il en résulte que les solutés ont des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celles de la phase mobile. Ils traverseront donc celle-ci en un temps plus ou moins long selon leurs interactions propres avec la phase stationnaire : c'est l'élution. Si les quantités injectées sont suffisamment faibles, des pics symétriques et gaussiens sont observés en sortie de colonne sur le détecteur, plus ou moins séparés sur le chromatogramme. Ces temps sont caractérisés par leur temps de rétention, temps auquel les pics apparaissent [236], [237], [238]. Un échantillon de référence est injecté en concentration connue. Le temps de rétention permet d'identifier les espèces et la comparaison des surfaces des pics permet de connaître la concentration.

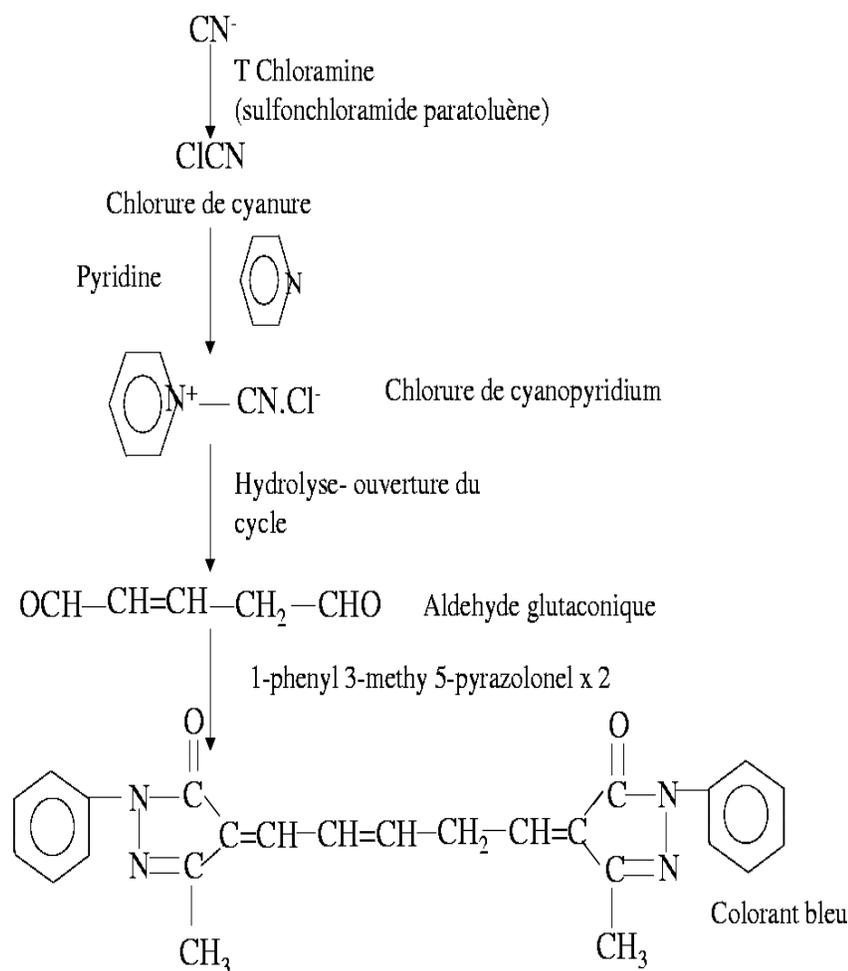
### 3.6.2.1 Mesure de l'acide cyanhydrique par colorimétrie

Pour mesurer la quantité de HCN, les anions  $CN^-$  sont absorbés dans une solution de NaOH (0,1 N ou 0,1 mol/L) par barbotage, puis dosés par la méthode colorimétrique.



D'autres acides sont également piégés par une réaction similaire (anionique). Le volume de NaOH

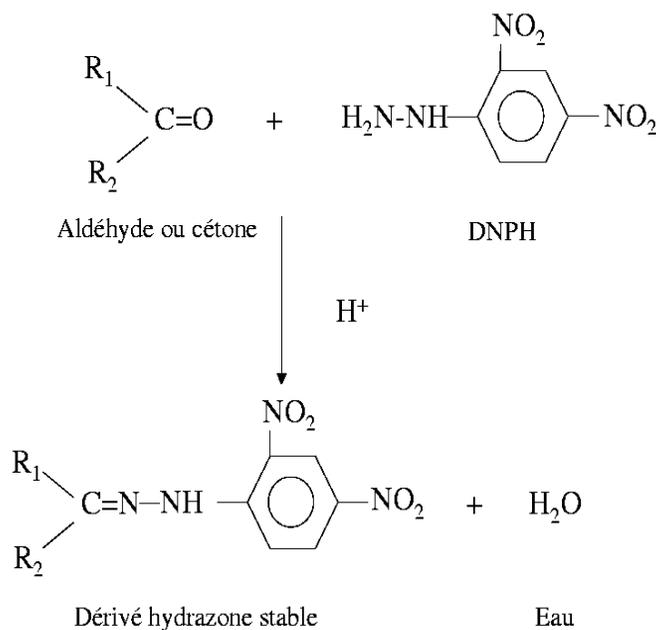
dans chaque barboteur est de 20 mL. Des réactions entre le  $\text{CN}^-$  et la chloramine T, pyridine et pyrazolone produisent une coloration bleue de la solution (réaction ci-dessous) [239].



Le dérivé formé présente une coloration caractéristique dont l'intensité dépend de la concentration gazeuse initiale en  $\text{CN}^-$ . L'absorbance est mesurée par un spectromètre UV-visible à 612 nm et la concentration est déduite à partir de mélanges calibrés. Une masse de  $13,4 \mu\text{g}$  a été obtenue par cette méthode. Cette valeur est faible par rapport à la mesure de  $158,9 \pm 8,3 \mu\text{g}$  obtenue par la spectroscopie THz. Cette différence semble être attribuée à la méthode chimique où il existe des interférences négative lors de la coloration entre les autres espèces de la fumée et les réactifs, probablement entre d'autres acides et la pyridine. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons introduit une quantité connue de  $\text{CN}^-$  dans la solution colorée ( $\text{CN}^-$  issu de la cigarette + réactifs) ainsi que dans une solution de référence. Par dosage, nous n'avons pas retrouvé cette concentration dans la solution colorée alors que la présence de ces anions est détectées dans l'échantillon de référence. Dans la suite, nous considérons que la masse de  $13,4 \mu\text{g}$  est une limite inférieure de la masse de HCN contenue dans la fumée de cigarette puisque seule une partie des anions ont réagi avec les réactifs. Les mesures par spectroscopie THz semblent plus efficaces pour la détection directe et la quantification de molécules fortement polaires comme HCN dans un mélange complexe comme la fumée de cigarette. D'autres mesures et expériences seront nécessaires pour valider cette première conclusion.

### 3.6.2.2 Mesure du formaldéhyde par chromatographie liquide haute performance.

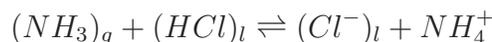
Pour mesurer la concentration du formaldéhyde, une méthode standard de mesure d'aldéhydes et de cétones a été utilisée [216]. Cette méthode est basée sur la réaction des cétones et aldéhydes en phase gaz avec le 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) en phase liquide par barbotage en milieu acide. La réaction est montrée ci-dessous avec  $R_1$  et  $R_2$  qui sont des groupements alkyles, aromatiques (cas des cétones) ou un hydrogène (cas des aldéhydes).



Le volume de barbotage est de 20 mL par flacon en utilisant deux flacons laveurs pour augmenter la sensibilité. La forme obtenue, dérivé d'hydrazone coloré stable, est analysée par une chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un volume injecté de 10  $\mu$ L dans une colonne (ALTIMA C18 5 250 mL X4,6) et un détecteur ultraviolet à 360 nm [236], [237]. La phase mobile a été préparée à partir de mélange d'acétonitrile et d'eau (60 :40) avec un flux de 0,8 mL/min. En comparant à des échantillons de références, une masse de  $103,7 \pm 2,0 \mu$ g de formaldéhyde par cigarette a été mesurée, ce qui est en accord avec notre limite inférieure de  $2,5 \mu$ g calculée par spectroscopie THz. Wang et al. ont obtenu par la même méthode une masse de formaldéhyde de  $101,9 \pm 2,3 \mu$ g, valeur en accord avec nos mesures [216]. Par comparaison à d'autres échantillons de référence, la détection et des mesures de concentrations de plusieurs aldéhydes ont été réalisées, notamment la masse d'acétaldéhyde ( $C_2H_4O$ ) calculée qui est de  $9,5 \mu$ g. Cependant cette mesure est en contradiction avec l'expérience de Wang qui détermine une masse de  $631,4 \pm 5,5 \mu$ g [216]. Cette différence n'a pas été expliquée. L'acroléine ( $C_3H_4O$ ) ou/et l'acétone ( $C_3H_6O$ ) ont été détectés mais les temps de rétention sont trop proches pour faire une identification fiable. Nous ne nous sommes pas attardés sur ces molécules puisqu'elles n'ont pas été détectées dans l'infrarouge lointain. Il est cependant possible de résoudre et d'identifier plus rigoureusement ces deux espèces.

### 3.6.2.3 Mesure de l'ammoniac par chromatographie ionique.

Pour mesurer la quantité d'ammoniac,  $\text{NH}_3$ , présent dans la fumée de cigarette, les cations  $\text{NH}_4^+$  sont piégés dans une solution de  $\text{HCl}$  (0,1 N) par barbotage de 20 mL selon la réaction



La solution obtenue est ensuite analysée par chromatographie ionique avec un détecteur mesurant la conductivité (en Siemens). La phase stationnaire est une échangeuse d'ions (résine CS DIONEX 12 A 4 X250 mL) [237], [238]. Le volume injecté est de 25  $\mu\text{L}$ . L'utilisation de solutions étalons, nous permet de connaître les temps de rétention. L'ion ammonium n'a pas été détecté dans la solution de barbotage. Nous avons également augmenté la concentration en  $\text{NH}_4^+$  en consommant trois cigarettes consécutives et la présence de ce cation n'a pas non plus été détectée. A partir des échantillons de référence, la limite de détection est estimée à 0,06 ppmv pour un signal de 0,01 Siemens. Cette valeur nous permet de connaître la limite inférieure de 0,4  $\mu\text{g}$  de  $\text{NH}_3$  présent dans la fumée d'une cigarette. Ce résultat permet de valider une des hypothèses émise précédemment : la quantité de  $\text{NH}_3$  présente dans la cigarette est trop faible pour être détecté par notre spectromètre. Un avantage de cette méthode chimique est qu'elle permet également de détecter le sodium, potassium, magnésium et calcium simultanément.

Le tableau 3.3 donne également la quantité de chaque composé mesurée par des autres groupes spécialisés dans le tabac avec différentes techniques. A part la mesure de  $\text{H}_2\text{CO}$  par diode laser, la comparaison des mesures des autres groupes à celles réalisées par spectroscopie THz révèle que les résultats concordent malgré les différences entre les protocoles utilisés. En effet, les conditions expérimentales des autres laboratoires sont celles imposées par la FTC d'Amérique (American Federal Trade Commission) qui indique les conditions standards sous lesquelles une cigarette doit être fumée par des bouffées de 2 secondes de 35 mL de volume à des intervalles de 60 secondes [217]. Dans nos conditions, la cigarette est totalement consommée en quelques secondes et la totalité de la fumée est étudiée en statique. Ce protocole n'a pas pour but de respecter l'inhalation d'un fumeur mais de connaître la composition de la fumée. Dans notre expérience, la combustion complète d'une cigarette nécessite environ 30 secondes ce qui est rapide par rapport aux conditions FTC. Le protocole utilisé ne respecte pas la vraie inhalation d'un fumeur : le processus s'est déroulé à un débit estimé à plus de 5 litres/minute en continu alors que celui de l'homme est de 10 litres/minute mais de façon discontinue.

## 3.7 Conclusion

L'étude de la fumée de cigarette a permis de démontrer les possibilités de la spectroscopie THz pour la détection et la quantification de composés moléculaires dans un milieu hostile. Les signatures spectrales de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{CO}$  ont été détectées et analysées en tirant de la complémentarité des spectromètres THz.  $\text{HCN}$  et  $\text{CO}$  présentent une série de transitions de rotation pure entre 400 et 2300 GHz que nous avons détectées. Les concentrations de  $\text{HCN}$  et de  $\text{CO}$  sont respectivement 210 ppm et 1,7 % et ces mesures ont été validées par l'analyse d'un gaz calibré dans les mêmes conditions. La potentialité de détection de traces a été mise en avant par une limite de détection de  $\text{HCN}$  à 9 ppm. Plusieurs transitions de  $\text{H}_2\text{CO}$  ont été observées entre 1000 GHz et 1500 GHz.

| Molécules         | Méthodes chimiques      | Masses déduites         | Par spectroscopie THz   | Autres groupes  |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---|
| CO                | Absorption IR           | $17,9 \pm 4,9$ mg       | $13,4 \pm 2,4$ mg       | $11,5 \pm 2,4$ mg <sup>a</sup><br>$16,4 \pm 1,4$ mg <sup>b</sup>          |
| HCN               | Colorimétrie            | $> 13,4$ $\mu$ g        | $158,9 \pm 8,3$ $\mu$ g | $200 \pm 22$ $\mu$ g <sup>b</sup>   |
| H <sub>2</sub> CO | HPLC                    | $103,7 \pm 2,0$ $\mu$ g | $> 2,5$ $\mu$ g         | $27 \pm 4,6$ $\mu$ g <sup>c</sup><br>$101,9 \pm 2,3$ $\mu$ g <sup>d</sup> |
| NH <sub>3</sub>   | Chromatographie ionique | $< 0,4$ $\mu$ g         | Non détecté             | $3,0 \pm 0,5$ $\mu$ g <sup>e</sup>  |

TAB. 3.3 – Masses de CO, HCN, H<sub>2</sub>CO et NH<sub>3</sub> mesurée par différentes méthodes. (a) Expérience utilisant une méthode standard avec un analyseur infrarouge non dispersif avec une machine à fumer [240]. (b) Mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [222]. (c) Mesures par spectroscopie infrarouge par diode laser [218]. (d) Mesures par chromatographie liquide haute performance (HPLC) [216] (e) Mesures par spectroscopie infrarouge avec lasers à cascade quantique [221].

Des analyses chimiques ont confirmé les mesures et ont mis en avant plusieurs avantages de notre banc, notamment la détection de HCN qui ne semble pas être aisée par des méthodes standards. La mesure de CO par méthode conventionnelle (par NDIR) donne un résultat similaire à la mesure effectuée par spectroscopie THz. En revanche, la détermination du formaldéhyde, et plus généralement d'aldéhyde et de cétone, est plus sensible par les méthodes chimiques. Cependant, l'avantage de notre spectromètre réside dans l'utilisation d'une seule méthode pour trois composés distincts et d'une source de rayonnement unique. Aucun piégeage du gaz dans un liquide n'est nécessaire : la mesure est directe.

Il faut distinguer la fumée que nous avons étudiée de celle qui ne passe pas à travers le filtre, c'est-à-dire celle qu'un fumeur passif absorbe. Plusieurs publications [221], [212] ont comparé les espèces dans ces deux milieux. Ceci n'a jamais été effectué aux fréquences THz et peut être envisagé dans le prolongement de cette étude. Une analyse similaire à la notre pourrait s'intéresser à la fumée d'échappement de véhicule, étude qui a déjà été effectuée en infrarouge [241].



# Conclusion générale

Le but initial de ces travaux de thèse était de souligner les potentialités qu'offrent le rayonnement THz pour la surveillance, la détection et la quantification d'espèces d'intérêt atmosphériques, en mettant en lumière la possibilité de travailler dans des conditions hostiles en terme d'opacité ou de diffusivité. Pour se faire, nous avons mis à profit deux nouvelles techniques de génération d'ondes THz par conversion optoélectronique. En particulier deux bancs de spectroscopie THz, aux propriétés complémentaires ont été développés ou améliorés.

En premier lieu, un banc de spectroscopie THz résolue en temps (THz-TDS) a été développé puis caractérisé. De part sa détection cohérente, celui-ci permet d'obtenir instantanément les propriétés d'absorption et de dispersion d'un échantillon placé entre émetteur et récepteur sur plus d'une décade de longueur d'onde avec un excellent rapport signal sur bruit (>5000).

Une fois disponible, cet outil a été mis à profit pour une étude plus fondamentale afin de modéliser la réponse d'une molécule linéaire à une excitation subpicoseconde, c'est-à-dire d'interpréter sur la base d'un modèle classique, la réémission par le gaz d'une série d'impulsions transitoires, c'est-à-dire d'expliquer les signaux de précessions libres observés.

L'influence de divers paramètres spectroscopiques, comme la constante de rotation ou la distorsion centrifuge a été évaluée tout comme le rôle de la pression dans l'efficacité des réémissions de ces signaux transitoires. Dès lors, il serait utile d'envisager ce même type d'étude avec des molécules légèrement asymétriques et/ou de modifier la forme de l'impulsion THz afin d'exciter de façon sélective une partie du spectre d'absorption d'une molécule dans le but d'obtenir des signaux temporels plus complexes [68].

Des transformations sont déjà envisagées afin d'améliorer, en particulier la couverture spectrale utile du spectromètre. Les fortes absorptions de l'humidité ambiante provoquent d'importantes fluctuations sur les formes temporelles et atténuent probablement de façon non négligeable le signal au-dessus de 1 THz. Une enceinte sous atmosphère contrôlée doit permettre de travailler au-delà de 1,2 THz, fréquence ultime du banc actuel. Ensuite, un spectromètre "tout optique" peut être envisagé. Il s'agit alors de générer l'onde THz par rectification optique et de la détecter grâce à une réception électro-optique basée sur l'effet Pockels. Cette solution offre sans nul doute le plus de possibilité en terme de couverture spectrale. Des mesures jusque 37 THz ( $\lambda \approx 8,1 \mu\text{m}$ ) sont en effet rapportées [67] et cette étendue spectrale permettrait de prolonger nos études dans l'infrarouge où les bandes de vibration existent. Ce type de détection a d'ailleurs été testé avec succès à l'occasion de cette thèse conjointement à une émission par une large ouverture, dispositif nécessitant une impulsion optique amplifiée et capable d'émettre un signal THz beaucoup plus intense (quelques dizaines de  $\mu\text{W}$ ).

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté et caractérisé un spectromètre continu utilisant une technique de photomélangement. Un modèle simple permet de comprendre l'influence sur le rayonnement généré de nombreux paramètres comme la puissance optique de pompe, le temps de vie des porteurs de charge photocréés ou la tension de polarisation. Pour la plupart, l'ensemble des caractéristiques attendues a été vérifié expérimentalement. Malgré tout, nous avons mis en évidence un possible compromis entre temps de vie des porteurs photogénérés et mobilité, élément d'importance puisque jusqu'à maintenant la priorité s'orientait vers la diminution des temps de vie des porteurs afin d'étendre la couverture spectrale. Malgré tout, ces mesures sur un nombre trop restreint d'échantillons nécessitent d'être confirmées lors de futures expériences. Au final, les performances de ce spectromètre, en terme de puissance générée, de couverture ou de pureté spectrale sont à l'état de l'art et en font un outil de choix pour explorer cette bande spectrale. La très large accordabilité en est son atout principal. Ce point fort est à nuancer avec les faibles puissances disponibles et les problèmes de métrologie inhérents à cette technique. Nous avons partiellement surmonté ce dernier inconvénient par des techniques d'interpolation ou d'extrapolation sur des transitions étalons souvent utilisées en spectroscopie. Cependant, cette solution nécessite des références de fréquences tous les 10 GHz ce qui limite fortement le potentiel et le champ d'investigation du spectromètre.

C'est sous l'impulsion de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF), que nous avons testé en collaboration, la possibilité de travailler aux longueurs d'onde télécoms. Il s'agit, à terme de bénéficier de l'environnement technologique disponible autour de  $1.55 \mu\text{m}$  afin de rendre le spectromètre moins coûteux, plus compact, moins volumineux et plus facile à utiliser. Même si ces premières expériences sont encourageantes le matériau utilisé n'a pas permis d'égaliser les performances obtenues avec le semiconducteur phare de l'optoélectronique ultrarapide qu'est le LTG-GaAs.

Les futurs travaux s'attacheront à résoudre de meilleure façon le problème de la métrologie afin d'entrevoir de prochaines études spectroscopiques. La solution la plus élégante et la plus performante consiste à tirer profit du peigne de fréquence produit par un laser femtoseconde [242]. Cette solution a révolutionné la métrologie de fréquences dans le domaine optique et a donné lieu au prix Nobel de physique 2005 [243]. La pureté spectrale actuelle de 5 MHz doit pouvoir être améliorée en adoptant des solutions de verrouillage beaucoup plus performantes [150], [244]. En revanche, nous pensons que la fréquence ultime de 3000 GHz ne sera pas surmontée par une technique de photomélangement. Une conversion paramétrique sur cristal non linéaire doit permettre d'atteindre des fréquences bien plus importantes mais nécessite des puissances optiques de pompe beaucoup plus élevées.

Les opérations à court terme consisteront à remplacer les lasers Ti : Saphir par des diodes lasers à cavités étendues puis le système cryogénique par une détection homodyne [111], [187].

Les deux spectromètres ont été ensuite conjointement exploités dans une deuxième partie pour l'analyse de produits toxiques issus d'un processus de combustion. Nous nous sommes attardés principalement sur les polluants intérieurs, présents dans la fumée de cigarette. La spectroscopie résolue en temps nous a permis d'identifier rapidement plusieurs espèces et les bandes d'absorptions les plus intenses. Les mesures quantitatives ont été obtenues en tirant profit du spectromètre continu, beaucoup plus adapté de part sa bien meilleure résolution. Cette étude révèle la présence de  $158,85 \mu\text{g}$  d'acide cyanhydrique (HCN) et de  $13,36 \text{ mg}$  de monoxyde de carbone (CO). Seule une limite inférieure de  $2,5 \mu\text{g}$  de formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) a pu être mesurée. Ces mêmes mesures ont été également réalisées au Centre Commun de Mesure (CCM) afin de confronter nos résultats à ceux tirant profit de méthode

d'analyse standard. Un bon accord entre ces deux approches a pu être constaté.

La multidétection en temps réel d'espèces moléculaires font du spectromètre THz un outil d'importance pour la surveillance de milieux hostiles, mais sa sensibilité reste, dans certains cas, moindre que celle de méthodes standards éprouvées depuis fort longtemps. L'utilisation d'une cellule multipassage ou d'une absorption intra-cavité doit permettre de détecter ces mêmes composés à des concentrations sub-ppm et d'élargir le nombre de composés détectables. Les prochains candidats sont l'acétaldéhyde, l'acide formique, l'acide acétique et l'acétone. Il reste également possible d'éteindre ces mesures à l'IR en utilisant le spectromètre à différence de fréquences également disponible au sein du laboratoire. D'autres espèces pourraient être détectés comme de nombreux Composés Organo-Volatiles (éthylène [219], [221], méthanol [220], acétaldéhyde [222]).

Au final, de nombreuses solutions, déjà utilisées dans d'autres domaines spectraux ou champs d'activités, sont disponibles pour améliorer la métrologie ainsi que la sensibilité de nos spectromètres. Malgré tout, toute solution se heurtera au faible niveau de puissance générée. C'est sans nul doute le point faible de nos bancs d'analyses. Nous espérons qu'une prochaine collaboration avec l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) apportera de nouvelles perspectives et champs d'activités à nos études de polluants en milieux " difficiles ".



# Bibliographie

- [1] C Elichegaray. *La pollution atmosphérique disponible sur www.ademe.fr*, 2004.
- [2] W.C King and W Gordy. One to two millimeter wave spectroscopy. i. *Phys. Rev.*, 90(2) :319–320, 1953.
- [3] W.C King and W Gordy. One-to-Two Millimeter Wave Spectroscopy. IV. Experimental Methods and Results for OCS, CH<sub>3</sub>F, and H<sub>2</sub>O. *Phys. Rev.*, 93 :407–412, 1954.
- [4] W Gordy. Microwave Spectroscopy in the Region of 4-0.4 Millimeters. *J. Pure Appl. Chem.*, 165(2) :403–434, 1965.
- [5] F.C De Lucia. Millimeter and Submillimeter-wave Spectroscopy. *Molecular Spectroscopy, Modern Research*, 2(2) :73–92, 1976.
- [6] D Mittelman. *Sensing with THz Radiation*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [7] F.C De Lucia, E Herbst, M Grant, M Plummer, and G.A Blake. The Production of Large Concentrations of Molecular Ions in the Lengthened Negative Glow Region of a Discharge. *J. Chem. Phys.*, 78 :2312–2316, 1983.
- [8] S LeBoiteux, N DelFatti, I Manek-Honninger, and L Sarger. THz Time Domain Spectroscopy system for applications to radical detection. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris, Série IV*, 2 :983–988, 2001.
- [9] P.H Siegel. Terahertz Technology. *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, 50(3) :910–928, 2002.
- [10] G Beaudin and P Encrenaz. Les instruments heterodynes submillimétriques et supra terahertz et leurs applications spatiales. *REE*, (1) :42–49, 2003.
- [11] C Winnewisser. Interstellar and laboratory spectroscopy in the terahertz region. *J. Mol. Struct.*, 408/409 :1–10, 1997.
- [12] N.C Luhmann and W.A Peebles. Instrumentation for magnetically confined fusion plasma diagnostics. *Rev. Sci. Instrum.*, 55(3) :279–331, 1984.
- [13] D.F Plusquellic, T.M Korter, G.T Fraser, R.J Lavrich, E.C Benck, C.R Bucher, A.R.H Walker, and J.L Domenech. Continuous-Wave Terahertz Spectroscopy of Plasmas and biomolecules. *Int. J. of High Speed Electronics ans Systems*, 13(4) :385–404, 2003.
- [14] B.B Hu and M.C Nuss. Imaging with terahertz waves. *Opt. Lett.*, 20(16) :1716–1718, 1995.
- [15] J.F Federici, B Schulkin, F Huang, D Gary, R Barat, F Oliveira, and D Zimdars. Thz imaging and sensing for security applications- explosives, weapons and drugs. *Semicond. Sci. and Technol.*, 20 :266–280, 2005.

- [16] K Yamamoto, Md.H Kabir, and K Tominaga. Terahertz time-domain spectroscopy of sulfur-containing biomolecules. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22(11) :2417–2426, 2005.
- [17] D Lippens. Génération aux fréquences THz : Approche électronique et photonique. *REE*, (1) :25–31, 2003.
- [18] H Eisele. Second-harmonic power extraction from InP Gunn devices with more than 1 mW in the 260-320 GHz frequency range. *Electron. Lett.*, 34 :2412–2413, 1998.
- [19] H Eisele and G.I Haddad. Two terminals millimeter wave sources. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-46 :739–745, 1998.
- [20] E.R Brown, J.R Söderström, C.D Parker, L.J Mahoney, K.M Molvar, and T.C McGill. Oscillations up to 712 GHz in InAl/AlSb resonant-tunneling diode. *Appl. Phys. Lett.*, 58(20) :2291–2293, 1991.
- [21] P Mounaix. *Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille*. 1992.
- [22] D Lippens. Les ondes Terahertz. *Journées d'études, Observatoire de Paris*, 1998.
- [23] Q Lee, Agarwal B, D Mensa, R Pullela, J Guthrie, L Samoska, and M.J.W Rodwell. A > 400 GHz,  $f_{max}$  transferred-substrate heterojunction bipolar transistor IC technology. *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 19 :77–79, 1998.
- [24] G.P Gallerano and S Biedron. *Proceedings of the 2004 FEL Conference*, pages 216–221, 2004.
- [25] D Dragoman and M Dragoman. Terahertz fields and applications. *Progress in Quantum Electron.*, 28 :1–66, 2004.
- [26] A Crocker, H.A Gebbie, M.F Kimmitt, and I.E.S Mathias. Stimulated emission in the far infrared. *Nature*, 201 :250–251, 1964.
- [27] J Farhoomand, G.M Blake, M.A Frerking, and H.M Pickett. Generation of Continuously Tunable Laser Sidebands in the Far-Infrared Region. *J. Appl. Phys.*, 57 :1763–1766, 1985.
- [28] W Chen. *Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille*. 1991.
- [29] G.A Blake, K.B Laughlin, R.C Cohen, K.L Busarow, C.A Schmuttenmaer, D.W Steyert, and R.J Saykally. The Berkeley tunable far-infrared spectrometers. *Rev. Sci. Instrum.*, 62 :1701–1716, 1991.
- [30] D Boucher, R Bocquet, J Burie, and W Chen. A far-infrared heterodyne sidebands spectrometer. *J. Phys. III, France*, 4 :1467–1480, 1994.
- [31] C.A Brau. *Free-Electron Laser*. Academic Press, 1990.
- [32] G Winnewisser, A.F Krupnov, M.Y Tertyakov, M Liedtke, F Lewen, A.H Saleck, R Schieder, A.P Shkaev, and V Volokhov. Precision broadband Spectroscopy in the Terahertz region. *J. Mol. Spec.*, 165(1) :294–300, 1994.
- [33] G Grüner. *Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of solids*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [34] J Faist, F Capasso, D.L Sivco, C Sirtori, A.L Hutchinson, and A.Y Cho. Quantum Cascade Laser. *Science*, 264 :553–556, 1994.

- [35] R Köhler, A Tredicucci, F Beltram, H.E Beere, E.H Linfield, A.G Davies, D.A Ritchie, R.C Iotti, and F Rossi. Terahertz semiconductor-heterostructure laser. *Nature*, 417 :156–159, 2002.
- [36] B.S Williams, S Kumar, H Callebaut, Q Hu, and J.L Reno. Terahertz quantum-cascade laser operating up to 137 K. *Appl. Phys. Lett.*, 83(25) :5142–5144, 2003.
- [37] B.S Williams, S Kumar, Q Hu, and J.L Reno. Resonant-phonon terahertz quantum-cascade laser operating at 2.1 THz ( $\lambda \approx 4.1 \mu\text{m}$ ). *Electron. Lett.*, 40(7) :431–433, 2004.
- [38] C Sirtori, C Gmachl, F Capasso, J Faist, D.L Sivco, A.L Hutchinson, and A.Y Cho. Long-wavelength semiconductor lasers with waveguides based in surface plasmons. *Opt. Lett.*, 23(17) :1366–1368, 1998.
- [39] A.A Andronov, I.V Zverev, V.A Kozlov, Y.N Nozdrin, S.A Pavlov, and V.N Shastin. Stimulated emission in the long-wavelength IR region from hote holes in Ge in crossed electric and magnetic fields. *JEPT Lett.*, 40 :804–806, 1984.
- [40] E Bründerman, H.P Röser, W Heiss, E Gornik, and E.E Haller. High repetition rate far-infrared p-type germanium hot hole lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 67(24) :3543–3543, 1995.
- [41] W Gordy. Millimeter and Submillimer Waves in Physics. *Proc.Symp. MM Waves, Polytecnic Press 9, Poly. Inst. of Brooklyn, New York*, pages 1–23, 1960.
- [42] P Helminger, J.K Messer, and F.C De Lucia. Continuously tunable coherent spectroscopy for the 0.1-1.0 THz region. *Appl. Phys. Lett.*, 42(4) :309–310, 1983.
- [43] R Bocquet. *Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille*. 1986.
- [44] H Rothermel, T.G Phillips, and J Keene. A Solid-State Frequency Source for Radio Astronomy in the 100 to 1000 GHz Range. *Int. J. Infr. Millimeter Waves*, 10(1) :83–100, 1989.
- [45] G.A Blake, K.B Laughlin, R.C Cohen, K.L Busarow, C.A Schmuttenmaer, D.W Steyert, and R.J Saykally. Tunable far infrared laser spectrometers. *Rev. Sci. Instrum.*, 62 :1693–1700, 1991.
- [46] G Chattopadhyay, E Schlecht, J Gill, S Martin, A Maestrini, D Pukula, F Maiwald, and I Medhi. A broadband 800 Ghz Schottky Balanced Doubler. *IEEE Microwave and Wireless Components Letter*, 12 :117–118, 2002.
- [47] E.L Kollberg and A Rydberg. Quantum-barrier-varactor diode for high efficiency millimeter-wave multiplier. *Electron. Lett.*, 25(25) :1696–1697, 1989.
- [48] T David, S Arscott, J.M Munier, T Akalin, P Mounaix, G Beaudin, and D Lippens. Monolithic Integrated Circuits Incorporating InP-Based Heterostructure Barrier Varactors. *IEEE Microwave and Wireless Component letters*, 12 :281–283, 2002.
- [49] A Karpov, D Miller, F Rice, J Zmuidzinas, J.A Stern, B Bumble, and H.G Leduc. Low noise 1.2 THz SIS receiver. *8th Int. Superconduct. Electron. Conf. Osaka, Japon*, 2001.
- [50] W.R McGrath. Hot-electron bolometers mixers for submillimeter wavelengths : An overview of recent developments. *6th Int. Space Terahertz Technol. Symp., Pasadena, CA*, 1995.
- [51] B.S Karasik, M.C Gaidis, W.R McGrath, B Bumble, and H.G LeDuc. Low noise in a diffusion-cooled hot-electron mixer at 2.5 THz. *Appl. Phys. Lett.*, 71(11) :1567–1569, 1997.

- [52] K.M Evenson, D.A Jennings, and F.R Petersen. Tunable far-infrared spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 44(6) :576–578, 1984.
- [53] D.A Jennings. Coherent tunable far infrared radiation. *Appl. Phys. B*, 48(4) :311–313, 1989.
- [54] E.R Brown, K.A McIntosh, K.B Nichols, and C.L Dennis. Photomixing up to 3.8 THz in low-temperature-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 66(3) :285–287, 1995.
- [55] W Shi, Y.J Ding, N Fernelius, and K Vodopyanov. Efficient, tunable, and coherent 0.18-5.27-THz source based on GaSe crystal. *Opt. Lett.*, 27(16) :1454–1456, 2002.
- [56] W Shi and Y.J Ding. Generation of backward terahertz waves in GaSe crystal. *Opt. Lett.*, 30(14) :1861–11863, 2005.
- [57] K Kawase, M Mizuno, S Sohma, H Takahashi, T Taniuchi, Y Urata, Wadan S, H Tashiro, and H Ito. Difference-frequency terahertz-wave generation from  $\alpha$ -dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium-tosylate by use of an electronically tuned Ti :sapphire laser. *Opt. Lett.*, 24(15) :1065–1067, 1999.
- [58] R.L Aggarwal, B Lax, H.R Fetterman, P.E Tannenwald, and B.J Clifton. cw generation of tunable narrow-band far-infrared radiation. *J. Appl. Phys.*, 45(9) :3972–3974, 1974.
- [59] R.W Boyd. *Nonlinear optics*, Academic press inc. 1992.
- [60] W Chen, J Burie, and D Boucher. Midinfrared cw difference-frequency generation using a synchronous scanning technique for continuous tuning of the full spectral region from 4.7 to 6.5  $\mu\text{m}$ . *Rev. Sci. Instrum.*, 67(10) :3411–33415, 1996.
- [61] E Pouillet. *Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale*. 2002.
- [62] J.I Shikata, M Sato, T Taniuchi, H Ito, and K Kawase. Enhancement of terahertz-wave output from LiNbO<sub>3</sub> optical parametric oscillators by cryogenic cooling. *Opt. Lett.*, 24(4) :202–204, 1999.
- [63] K Kawase, J.I Shikata, and I Hiromasa. Terahertz wave parametric source. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34 :R1–R14, 2001.
- [64] P.R Smith, D.H Auston, and M.C Nuss. Subpicosecond Photoconducting Dipole Antennas. *IEEE J. Quantum. Electron.*, 24(2) :255–260, 1988.
- [65] D Krökel, D Grischkowsky, and M.B Ketchen. Subpicosecond electrical pulse generation using photoconductive switches with long carrier lifetimes. *Appl. Phys. Lett.*, 54(11) :1046–1046, 1989.
- [66] X C Zhang, X.F Ma, T.M Lu, E.P Boden, P.D Phelps, K.R Stewart, and C.P Yakymyshyn. Terahertz optical rectification from a nonlinear organic crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 61(26) :3080–3082, 1992.
- [67] Q Wu and X.C Zhang. Free-space electro-optics sampling of mid-infrared pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 71(10) :1285–1287, 1997.
- [68] J Ahn, A V Efimov, R D Averitt, and A J Taylor. Terahertz waveform synthesis via optical rectification of shaped ultrafast laser pulses. *Opt. Exp.*, 11(20) :2486–2496, 2003.
- [69] B.I Greene, P.N Saeta, D.R Dykaar, S Schmitt-Rink, and Chuang S.L. Far-infrared Light Generation at Semiconductor Surface and Its Spectroscopic Applications. *IEEE J. Quant. Elect.*, 28(10) :2302–2312, 1992.

- [70] L Duvillaret, F Garet, and J.L Coutaz. A Reliable Method for Extraction of Material Parameters in Terahertz Time-Domain Spectroscopy. *Journal of selected topics in Quant. Elec.*, 2(3) :739–746, 1996.
- [71] L Duvillaret, F Garet, and J.L Coutaz. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy. *Appl. Opt.*, 38(2) :409–415, 1999.
- [72] J Dai, J Zhang, W Zhang, and D Grischkowsky. Terahertz time-domain spectroscopy characterization of the far-infrared absorption and index of refraction of high-resistivity, float-zone silicon. *J.Opt.Soc.Am.B*, 21(7) :1379–1386, 2004.
- [73] P Mounaix, L Sarger, J.P Caumes, and E Freysz. Characterization of non-linear Potassium crystals in the Terahertz frequency domain. *Opt. Comm.*, 242 :631–639, 2004.
- [74] Y Zhao and D Grischkowsky. Terahertz Demonstrations of Effectively Two Dimensional Photonic Bandgap Structures. *Opt. Lett.*, 31(10) :1534–1536, 2006.
- [75] T.R Tsai, C.Y Chen, C.L Pan, R.P Pan, and X C Zhang. Terahertz time-domain spectroscopy studies of the optical constants of the nematic liquid crystal 5Cb. *Appl. Opt.*, 42(13) :2372–2376, 2003.
- [76] B.N Flanders, Shang X, N.F Scherer, and D Grischkowsky. The Pure Rotational Spectrum of Solvated HCl : Solute-Bath Interaction Strength and Dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 103(49) :10054–10064, 1999.
- [77] B.N Flanders, R.A Cheville, D Grischkowsky, and N.F Scherer. Pulsed Terahertz Transmission Spectroscopy of Liquid  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , and their mixtures. *J. Phys. Chem.*, 100(29) :11824–11835, 1996.
- [78] J.E Pedersen and S.R Keiding. Thz Time-Domain Spectroscopy of Nonpolar Liquids. *IEEE J. Quantum. Electron.*, 28(10) :2518–2522, 1992.
- [79] M Walther, K Jensby, and S.K Keiding. Far-infrared properties of DAST. *Opt. Lett.*, 25(12) :911–913, 2000.
- [80] T Crépin, J.F Lampin, T Decoopman, X Mélique, L Desplanques, and D Lippens. Experimental evidence of backward waves on terahertz left-handed transmission lines. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :1041051–1041053, 2005.
- [81] D.M Mittleman, R.H Jacobsen, R Neelamani, and M.C Nuss. Gaz sensing using terahertz time-domain spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 67 :379–390, 1998.
- [82] G Mouret, W Chen, D Boucher, R Bocquet, P Mounaix, D Théron, and D Lippens. High-power Terahertz radiation from a high-repetition-rate large-aperture photoconducting antenna. *Microwave and optical technology letters*, 17(1) :23–26, 1998.
- [83] H Harde, S Keiding, and D Grischkowsky. Thz commensurate Echoes : Periodic Rephasing of Molecular Transitions in Free-Induction Decay. *Phys. Rev. Lett.*, 66(14) :1834–1837, 1991.
- [84] D.M Mittleman, R.H Jacobsen, and M.C Nuss. T-Ray Imaging. *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron.*, 2(3) :679–692, 1996.
- [85] P.C.M Planken and H.J Bakker. Towards time-resolved Thz imaging. *Appl. Phys. A*, 78 :465–469, 2004.

- [86] A Nahata, A.S Weling, and T.F Heinz. A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling. *Appl. Phys. Lett.*, 69(16) :2321–2323, 1996.
- [87] K.H Yang, P.L Richards, and Y.R Shen. Generation of Far-Infrared Radiation by Picosecond Light Pulses in LiNbO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 19(9) :320–322, 1971.
- [88] T.J Carrig, G Rodriguez, T.S Clement, A.J Taylor, and K.R Stewart. Scaling of terahertz radiation via optical rectification in electro-optic crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 66(2) :121–123, 1995.
- [89] C Messner, M Sailer, H Kostner, and R.A Höpfel. Coherent generation of tunable, narrow-band thz radiation by optical rectification of femtosecond pulse trains. *Appl. Phys. B*, 64 :619–621, 1997.
- [90] Ch Fattering and D Grischkowsky. Point source terahertz optics. *Appl. Phys. Lett.*, 53(16) :1480–1482, 1988.
- [91] N Katzenellenbogen and D Grischkowsky. Efficient generation of 380 fs pulses of thz radiation by ultrafast laser pulse excitation of a biased metal-semiconductor interface. *Appl. Phys. Lett.*, 58(3) :222–224, 1991.
- [92] J.E Pedersen, S.R Keiding, C.B Sorensen, P.E Lindelof, W.W Rühle, and X.Q Zhou. 5-Thz bandwidth from a GaAs-on-silicon photoconductive receiver. *J. Appl. Phys.*, 74(11) :7022–7024, 1993.
- [93] S.E Ralph, S Perkowitz, N Katzenellenbogen, and D Grischkowsky. Terahertz spectroscopy of optically thick multilayered semiconductor structures. *J. Opt.Soc.Am.B*, 11(12) :2528–2532, 1994.
- [94] G Mouret. *Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale*. 1999.
- [95] J.T Darrow, X.C Zhang, D.H Auston, and J.D Morse. Saturation Properties of Large-Aperture Photoconducting Antennas. *IEEE J. Quantum Electron.*, 28(6) :1607–1616, 1992.
- [96] A.J Taylor, P.K Benicewicz, and S.M Young. Modeling of femtosecond electromagnetic pulses from large-aperture photoconductors. *Opt. Lett.*, 18(16) :1340–1342, 1993.
- [97] P.K Benicewicz, J.P Roberts, and A.J Taylor. Scaling of terahertz radiation from large-aperture biased photoconductors. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11(12) :2533–2546, 1994.
- [98] S.G Park, A.M Weiner, M.R Malloch, C.W Siders, J.L.W Siders, and A.J Taylor. High-Power Narrow-Band Terahertz Generation Using Large-Aperture Photoconductors. *IEEE J. Quantum Electron.*, 35(8) :1257–1267, 1999.
- [99] D Liu and J Qin. Carrier dynamics of terahertz emission from low-temperature-grown GaAs. *Appl. Opt.*, 42(18) :3678–3683, 2003.
- [100] P.U Jepsen, R.H Jacobsen, and S.R Keiding. Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas. *J.Opt.Soc.Am.B*, 13(11) :2424–2436, 1996.
- [101] G Rodriguez and A.J Taylor. Screening of the bias field in terahertz generation from photoconductors. *Opt. Lett.*, 21(14) :1046–1048, 1996.
- [102] B.B Hu, J.T Darrow, X.C Zhang, Auston D.H, and P.R Smith. Optically steerable photoconducting antennas. *Appl. Phys. Lett.*, 56(10) :886–888, 1990.

- [103] D You, R.R Jones, P.H Bucksbaum, and D.R Dykaar. Generation of high-power sub-single-cycle 500-fs electromagnetic pulses. *Opt. Lett.*, 18(4) :290–292, 1993.
- [104] M Reid and R Fedosejevs. Quantitative comparison of terahertz emission from (100) InAs surfaces and a GaAs large-aperture photoconductive switch at high fluences. *Appl. Opt.*, 44(1) :149–153, 2005.
- [105] S Gupta, M.Y Frankel, J.A Valdmanis, and J.F Whitaker. Subpicosecond carrier lifetime in GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 59(25) :3276–3278, 1991.
- [106] F Garet. *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*. 1997.
- [107] M Tani, S Matsuura, and S.I Nakashima. Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown GaAs and semi-insulating GaAs. *Appl. Opt.*, 36(30) :7853–7859, 1997.
- [108] I Brener, D Dykaar, A Frommer, Pfeiffer L.N, J Lopata, J Wynn, and K West. Terahertz emission from electric field singularities in biased semiconductors. *Opt. Lett.*, 21(23) :1924–1926, 1996.
- [109] Y Cai, I Brener, J Lopata, J Wynn, L Pfeiffer, and J Federici. Design and performance of singular electric field terahertz photoconducting antennas. *Appl. Phys. Lett.*, 71(15) :2076–2078, 1997.
- [110] G.M Rebeiz. *Millimeter-wave and terahertz integrated circuit antennas*, *Proc.IEEE*, 30 :1748–1769, 1992.
- [111] S Matton. *Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale*. 2004.
- [112] A.S Weling, B.B Hu, N.M Froberg, and D.H Auston. Generation of tunable narrow-band THz radiation from large aperture photoconducting antennas. *Appl. Phys. Lett.*, 64(2) :137–139, 1994.
- [113] D.H Auston, D.H Johnson, P.R Smith, and J.C Bean. Picosecond optoelectronic detection, sampling, and correlation measurements in amorphous semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 37 :371–373, 1980.
- [114] F.G Sun, G.A Wagoner, and X.C Zhang. Measurement of free-space terahertz pulses via long-lifetime photoconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 67(12) :1656–1658, 1995.
- [115] S Kono, M Tani, P Gu, and K Sakai. Detection of up to 20 THz with a low-temperature-grown GaAs photoconductive antenna gated with 15 fs light pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 77(25) :4104–4106, 2000.
- [116] Q Wu and X.C Zhang. Free-space electro-optic sampling of terahertz beams. *Appl. Phys. Lett.*, 67(24) :3523–3525, 1995.
- [117] A Nahata, D Auston, T.F Heinz, and C Wu. Coherent detection of freely propagating terahertz radiation by electro-optic sampling. *Appl. Phys. Lett.*, 68(2) :150–152, 1996.
- [118] P.U Jepsen, C Winnewisser, M Schall, V Schyba, Keiding P.U, and H Helm. Detection of THz pulses by phase retardation in lithium tantalate. *Phys. Rev. E*, 53 :3052–3054, 1996.

- [119] A Leitenstorfer, S Hunsche, J Shah, M.C Nuss, and W.H Knox. Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling : Experiment and theory. *Appl. Phys. Lett.*, 74(11) :1516–1518, 1999.
- [120] Q Wu and X.C Zhang. 7 terahertz broadband GaP electro-optic sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 70(14) :1784–1786, 1997.
- [121] P.Y Han, M Tani, F Pan, and X.C Zhang. Use of the organic crystal DAST for terahertz beam applications. *Opt. Lett.*, 25(9) :675–677, 2000.
- [122] C Winnewisser, P.U Jepsen, M Schall, V Schyja, and H Helm. Electro-optic detection of THz radiation in LiTaO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub> and ZnTe. *Appl. Phys. Lett.*, 70(23) :3069–3071, 1997.
- [123] Q Wu and X.C Zhang. Ultrafast electro-optic field sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 68(12) :1604–1606, 1996.
- [124] Q Wu, M Litz, and X.C Zhang. Broadband detection capability of ZnTe electro-optic field detectors. *Appl. Phys. Lett.*, 68(21) :2924–2926, 1996.
- [125] P.C.M Planken, H.K Nienhuys, H.J Bakker, and T Wenckebach. Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in ZnTe. *J. Opt. Soc. Am. B*, 18(3) :313–317, 2001.
- [126] S Huard. *Polarisation de la lumière*. Masson, Paris, 1994.
- [127] Y Cai, I Brener, J Lopata, J Wynn, L Pfeiffer, J.B Stark, Q Wu, X.C Zhang, and J Federici. Coherent terahertz radiation detection : Direct comparison between free-space electro-optic sampling and antenna detection. *Appl. Phys. Lett.*, 73(4) :444–446, 1998.
- [128] S Kono, M Tani, and K Sakai. Ultrabroadband photoconductive detection : Comparaison with free-space electro-optic sampling. *Appl. Phys. Lett.*, 79(7) :898–900, 2001.
- [129] J.T Darrow, B.B Hu, X.C Zhang, and D.H Auston. Subpicosecond electromagnetic pulses from large-aperture photoconducting antennas. *Opt. Lett.*, 15(6) :323–325, 1990.
- [130] C.H Townes and A.L Schawlow. *Microwave spectroscopy*. McGraw-Hill, Dover, New York, 1955.
- [131] P Helminger, F.C De Lucia, and W Gordy. Extension of Microwave Absorption Spectroscopy to 0.37-mm Wavelength. *Phys. Rev. Lett.*, 25(20) :1397–1399, 1970.
- [132] H.M Pickett, R.L Poynter, E.A Cohen, M.L Delitsky, J.C Pearson, and H.S.P Muller. Submillimeter, Millimeter and Microwave Spectral Line Catalog, accessed via World Wide Web (<http://spec.jpl.nasa.gov>) from the Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer.*, 60(5) :883–890, 1998.
- [133] S Matton, F Rohart, R Bocquet, G Mouret, D Bigourd, A Cuisset, and F Hindle. Terahertz spectroscopy applied to the measurement of strengths and self-broadening coefficients for high-J lines of OCS. *J. Mol. Spec.*, 239(2) :182–189, 2006.
- [134] H Harde, R.A Cheville, and D Grischkowsky. Terahertz Studies of Collision-Broadened Rotational Lines. *J. Phys. Chem. A*, 101 :3646–3660, 1997.
- [135] S.A Harmon and R.A Cheville. Part-per-million gas detection from long-baseline THz spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 85(11) :2128–2130, 2004.

- [136] H Harde, N Katzenellenbogen, and D Grischkowsky. Terahertz coherent transients from methyl chloride vapor. *J. Opt.Soc. Am. B*, 11(6) :1018–1030, 1994.
- [137] M Van Exter, Ch Fattinger, and D Grischkowsky. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor. *Opt. Lett*, 14(20) :1128–1130, 1989.
- [138] B.L Yu, Y Yang, F Zeng, X Xin, and R.R Alfano. Direct observation of coherent rotational excitation, dephasing and depopulation of methanol and its isotopes using THz pulse radiation. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :101108–1–101108–3, 2005.
- [139] H Harde and D Grischkowsky. Coherent transients excited by subpicosecond pulses of terahertz radiation. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8(8) :1642–1651, 1991.
- [140] J.H Van Vleck and V.F Weisskopf. On the Shape of Collision-Broadened Lines. *Rev. Mod. Phys.*, 17(2-3) :227–236, 1945.
- [141] L Allen and J.H Eberly. *Optical resonance and two-level atoms*. Willey, New York, 1975.
- [142] E.R Brown, K.A McIntosh, F.W Smith, M.J Manfra, and C.L Dennis. Measurements of optical-heterodyne conversion in low-temperature-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 62(11) :1206–1208, 1993.
- [143] E.R Brown, F.W Smith, and K.A McIntosh. Coherent millimeter-wave generation by heterodyne conversion in low-temperature-grown GaAs photoconductors. *J. Appl. Phys.*, 73(3) :1480–1484, 1993.
- [144] E.R Brown, K.A McIntosh, F.W Smith, K.B Nichols, M.J Manfra, and Dennis C.L. Milliwatt output levels and superquadratic bias dependence in a low-temperature-grown GaAs photomixer. *Appl. Phys. Lett.*, 64(24) :3311–3313, 1994.
- [145] K.A McIntosh, E.R Brown, K.B Nichols, and O.B McMahan. Terahertz photomixing with diode lasers in low-temperature-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 67(26) :3844–3846, 1995.
- [146] P Chen, A.G Blake, M.C Gaidis, E.R Brown, K.A McIntosh, S.Y Chou, M.I Nathan, and F Williamson. Spectroscopic applications and frequency locking of THz photomixing with distributed-Bragg-reflector diode lasers in low-temperature-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 71(12) :1601–1603, 1997.
- [147] M Tani, S Matsuura, K Sakai, and M Hangyo. Multiple-Frequency Generation of Sub-Terahertz Radiation by Multimode LD Excitation of Photoconductive Antenna. *IEEE Microwave and guided wave letters*, 7(9) :282–284, 1997.
- [148] S Matsuura, M Tani, H Abe, K Sakai, H Ozeki, and S Saito. High-Resolution Terahertz Spectroscopy by a Compact Radiation Source Based on Photomixing with Diode Lasers in a Photoconductive Antenna. *J. Mol. Spec.*, 187 :97–101, 1998.
- [149] M Tani, P Gu, S Matsuura, K Sakai, and T Hidaka. Generation of coherent terahertz radiation by photomixing of dual-mode lasers. *Optical and Quantum Electronics*, 32 :503–520, 2000.
- [150] S Matsuura, P Chen, A.G Blake, J.C Pearson, and H.M Pickett. A Tunable Cavity-Locked Diode Laser Source for Terahertz Photomixing. *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, 48(3) :380–387, 2000.

- [151] M Tani, O Morikawa, S Matsuura, and M Hangyo. Generation of terahertz radiation by photomixing with dual- and multiple-mode lasers. *Semicond. Sci. and Technol.*, 20(7) :151–163, 2005.
- [152] I.S Brown. THz Generation by Photomixing in Ultrafast Photoconductors. *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, 13(2) :497–545, 2003.
- [153] R Mendis, C Sydlo, J Sygmund, M Feiginov, P Meissner, and Hartnagel H.L. Tunable CW-THz system with a log-periodic photoconductive emitter. *Solid State Electronics*, 48 :2041–2045, 2004.
- [154] C Sydlo, J Sigmund, B Mottet, and H.L Hartnagel. Reliability investigations on the LT-GaAs photomixers for the THz generation based on optical heterodyning. *Microelectronics reliability*, 45 :1600–1604, 2005.
- [155] I.S Gregory, C Baker, W.R Tribe, I.V Bradley, M.J Evans, E.H Linfield, Davies A.G, and M Missous. Optimization of Photomixers and Antennas for Continuous-Wave Terahertz Emission. *IEEE Journal of Quantum electronics*, 41(5) :717–728, 2005.
- [156] C Kadow, A.W Jackson, A.C Gossard, S Matsuura, and G.A Blake. Self-assembled ErAs islands in GaAs for optical-heterodyne THz generation. *Appl. Phys. Lett.*, 76(24) :3510–3512, 2000.
- [157] J.E Bjarnason, T.L.J Chan, A.W.M Lee, E.R Brown, D.C Driscoll, M Hanson, A.C Gossard, and R.E Muller. ErAs :GaAs photomixer with two-decade tunability and 12  $\mu\text{W}$  peak output power. *Appl. Phys. Lett.*, 85(18) :3983–3985, 2004.
- [158] J.E Bjarnason, T.L.J Chan, A.W.M Lee, and E.R Celis, M.A Brown. Millimeter-wave, terahertz, and mid-infrared transmission through common clothing. *Appl. Phys. Lett.*, 85(4) :519–521, 2004.
- [159] S Matsuura, M Tani, and K Sakai. Generation of coherent terahertz radiation by photomixing in dipole photoconductive antennas. *Appl. Phys. Lett.*, 70(5) :559–561, 1997.
- [160] P Gu, M Tani, M Hyodo, K Sakai, and T Hidaka. Generation of cw-Terahertz Radiation Using a Two-Longitudinal-Mode Laser Diode. *Jpn J. Appl. Phys.*, 37(8B) :976–978, 1998.
- [161] K.A McIntosh, E.R Brown, K.B Nichols, O.B McMahan, W.F DiNatale, and T.M Lyszczarz. Terahertz measurements of resonant planar antennas couples to low-temperature-grown GaAs photomixers. *Appl. Phys. Lett.*, 69(24) :3632–3634, 1996.
- [162] S.M Duffy, S Verghese, K.A McIntosh, A Jackson, A.C Gossard, and S Matsuura. Accurate Modeling of Dual Dipole and Slot Elements Used with Photomixers for Coherent Terahertz Output Power. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 49(6) :1032–1038, 2001.
- [163] I.S Gregory, W.R Tribe, B.E Cole, M.J Evans, E.H Linfield, Davies A.G, and M Missous. Resonant dipole antennas for continuous-wave terahertz photomixers. *Appl. Phys.Lett.*, 85(9) :1622–1624, 2004.
- [164] E.R Brown. A photoconductive model for superior GaAs THz photomixers. *Appl. Phys. Lett.*, 75(6) :769–771, 1999.

- [165] S Verghese, K.A McIntosh, and S Brown. Optical and terahertz power limits in the low-temperature-grown GaAs photomixers. *Appl. Phys. Lett.*, 71(19) :2743–2745, 1997.
- [166] E Peytavit, S Arscott, D Lippens, G Mouret, S Matton, P Masselin, R Bocquet, J.F Lampin, L Desplanque, and F Mollot. Terahertz frequency difference from vertically integrated low-temperature-grown GaAs photodetector. *Appl. Phys. Lett.*, 81(7) :1174–1176, 2002.
- [167] E Peytavit. *Thèse de doctorat de l'Université des sciences et technologies de Lille*. 2002.
- [168] S Matsuura, G.A Blake, R.A Wyss, J.C Pearson, C Kadow, A.W Jackson, and A.C Gossard. A traveling-wave THz photomixer based on angle-tuned phase matching. *Appl. Phys. Lett.*, 74(19) :2872–2874, 1999.
- [169] E.A Michael, B Vowinkel, R Schieder, M Mikulics, M Marso, and P Kordos. Large-area traveling-wave photonic mixers for increased continuous terahertz power. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :1111201–1111203, 2005.
- [170] M Mikulics, E.A Michael, R Schieder, J Stutzki, R Güsten, M Marso, A Van der Hart, H.P Bochem, H Lüth, and P Kordos. Traveling-wave photomixer with recessed interdigitated contacts on low-temperature-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :0411181–0411183, 2006.
- [171] A.S Pine, R.D Suenram, E.R Brown, and K.A McIntosh. A Terahertz Photomixing Spectrometer : Application to SO<sub>2</sub> Self Broadening. *J. Mol. Spec.*, 37 :37–47, 1996.
- [172] P Chen, J.C Pearson, H.M Pickett, S Matsuura, and G.A Blake. Measurement of <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> in the  $\nu_2=1$  state by a solid-state, photomixing, THz spectrometer, and a simultaneous analysis of the microwave, terahertz, and infrared transitions between the ground and  $\nu_2$  inversion-rotation levels. *J. Mol. Spec.*, 236 :116–126, 2006.
- [173] V.B Podobedov, D.F Plusquellic, and G.T Fraser. THz laser study of self-pressure and temperature broadening and shifts of water vapor lines for pressures up to 1.4 kPa. *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative transfer*, 87 :377–385, 2004.
- [174] G Mouret, S Matton, R Bocquet, F Hindle, E Peytavit, J.F Lampin, and D Lippens. Far-infrared cw difference-frequency generation using vertically integrated and planar low temperature grown GaAs photomixers : Application to H<sub>2</sub>S rotational spectrum up to 3 THz. *Appl. Phys. B*, 79 :725–729, 2004.
- [175] T.M Korter and D.F Plusquellic. Continuous-wave terahertz spectroscopy of biotin : Vibrational anharmonicity in the far-infrared. *Chem. Phys. Lett.*, 385 :45–51, 2004.
- [176] E.R Brown, J.E Bjarnason, T.L.J Chan, A.W.M Lee, and Celis M.A. Optical attenuation signatures of Bacillus subtilis in the THz region. *Appl. Phys. Lett.*, 84(18) :3438–3440, 2004.
- [177] T.L.J Chan, J.E Bjarnason, A.W.M Lee, Celis M.A, and E.R Brown. Attenuation contrast between biomolecular and inorganic materials at terahertz frequency. *Appl. Phys. Lett.*, 85(13) :2523–2525, 2004.
- [178] S Verghese, E.K Duerr, K.A McIntosh, S.M Duffy, S.D Calawa, C,Y,E Tong, K Kimberk, and R Blundell. A Photomixer Local Oscillator for a 630-GHz Heterodyne Receiver. *IEEE Microwave Guided Wave Lett.*, 9(6) :245–247, 1999.
- [179] K.J Siebert, H Quast, R Leonhardt, T Löffler, M Thomson, T Bauer, H.G Roskos, and S Czasch. Continuous-wave all-optoelectronic terahertz imaging. *Appl. Phys. Lett.*, 80(16) :3003–3005, 2002.

- [180] A Nahata, J.T Yardley, and T.F Heinz. Two-dimensional imaging of continuous-wave terahertz radiation using electro-optic detection. *Appl. Phys. Lett.*, 81(6) :963–965, 2002.
- [181] I.S Gregory, W.R Tribe, C Baker, B.E Cole, M.J Evans, L Spencer, M Pepper, and M Missous. Continuous-wave terahertz system with a 60 db dynamic range. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :2041041–2041043, 2005.
- [182] S Verghese, K.A McIntosh, S Calawa, W.F Dinatale, E.R Duerr, and K.A Molvar. Generation and detection of coherent terahertz waves using two photomiers. *Appl. Phys. Lett.*, 73(26) :3824–3826, 1998.
- [183] I.S Gregory, W.R Tribe, M.J Evans, T.D Drysdale, D.R.S Cumming, and M Missous. Multi-channel homodyne detection of continuous-wave terahertz radiation. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :0341061–0341061, 2005.
- [184] J.E Bjarnason and E.R Brown. Sensitivity measurement and analysis of an ErAs :GaAs coherent photomixing transceiver. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :1341051–1341053, 2005.
- [185] C Mendis, R and, J Sygmund, M Feiginov, P Meissner, and Hartnagel H.L. Coherent generation and detection of continuous Terahertz waves using two photomixers driven by laser diodes. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 26(2) :201–207, 2005.
- [186] R Mendis, C Sydlo, J Sygmund, M Feiginov, P Meissner, and Hartnagel H.L. Spectral Characterization of Broadband THz Antennas by Photoconductive Mixing : Toward Optimal Antenna Design. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 4 :85–88, 2005.
- [187] G Mouret, S Matton, R Bocquet, D Bigourd, F Hindle, A Cuisset, J.F Lampin, and D Lippens. Anomalous dispersion measurement in terahertz frequency region by photomixing. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :1811051–1811053, 2006.
- [188] A Nahata, J.T Yardley, and Heinz T.F. Free-space electro-optic detection of continuous-wave terahertz radiation. *Appl. Phys. Lett.*, 75(17) :2524–2526, 1999.
- [189] E Peytavit, G Mouret, J.F Lampin, S Arscott, P Masselin, L Desplanque, O Vanbésien, R Bocquet, F Mollot, and D Lippens. Terahertz electromagnetic generation via optical frequency difference. *IEE Proc-Optoelectron.*, 149(3) :82–87, 2002.
- [190] K.A McIntosh, K.B Nichols, S Verghese, and E.R Brown. Investigation of ultrashort photo-carrier relaxation times in low-temperature-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 70(3) :354–356, 1997.
- [191] S.E Ralph and D Grischkowsky. Trap-enhanced electric fields in semi-insulators : the role of electrical and optical carrier injection. *Appl. Phys. Lett.*, 16(16) :1972–1974, 1991.
- [192] N Zamdmer, Q Hu, K.A McIntosh, and S Verghese. Increase in response time of low-temperature-grown GaAs photoconductive switches at high voltage bias. *Appl. Phys. Lett.*, 75(15) :2313–2315, 1999.
- [193] L.S Rothman, D Jacquemart, and A Barbe. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative transfer*, 96(2) :139–204, 2005.
- [194] M.D Sturge. Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV. *Physical Review*, 127(3) :768–773, 1962.

- [195] C Baker, I.S Gregory, W.R Tribe, I.V Bradley, M.J Evans, M Withers, P.F Taday, V.P Wallace, E.H Linfield, A.G Davies, and M Missous. Terahertz pulsed imaging with 1.06  $\mu\text{m}$  laser excitation. *Appl.Phys.Lett.*, 83(20) :4113–4115, 2003.
- [196] R Czarny, M Alouini, C Larat, S Dhillon, M.M Krakowski, S Bansropun, V Ortiz, C Sirtori, B Gerard, and D Dolfi. Continuous wave THz generation through photomixing using a dual-frequency  $\text{Yb}^{3+}:\text{KGd}(\text{wo}_4)_2$  laser. *Proc. SPIE*, 5619 :198–207, 2004.
- [197] C Baker, I.S Gregory, M.J Evans, W.R Tribe, E.H Linfield, and M Missous. All-optoelectronic terahertz system using low-temperature-grown InGaAs photomixers. *Opt. Express*, 13(23) :9639–9644, 2005.
- [198] M Sukhotin, E.R Brown, A.C Gossard, D.C Driscoll, M Hanson, P Maker, and R.E Muller. Photomixing and photoconductor measurements on ErAs/InGaAs at 1.55  $\mu\text{m}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 82(18) :3116–3118, 2003.
- [199] H Ito, S Kodama, Y Muramoto, T Furuta, T Nagatsuma, and T Ishibashi. High-Speed and High-Output InP-InGaAs Unitraveling-Carrier Photodiodes. *IEEE J. selected Topics in Quantum Electronics*, 10(4) :709–727, 2004.
- [200] M Suzuki and M Tonouchi. Fe-implanted InGaAs terahertz emitters for 1.56  $\mu\text{m}$  wavelength excitation. *Appl.Phys. Lett.*, 86 :0511041–0511043, 2005.
- [201] N Chimot, J Mangeney, P Cozat, J.M Lourtioz, K Blary, J.F Lampin, G Mouret, D Bigourd, and E Ferrein. Photomixing at 1.55  $\mu\text{m}$  in ion-irradiated  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  on InP. *Opt. Exp.*, 14(5) :1856–1861, 2006.
- [202] N Chimot. *Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI*. 2006.
- [203] J Mangeney, L Joulaud, P Crozat, J.M Lourtioz, and J Decobert. Ultrafast response ( 2.2 ps) of ion-irradiated InGaAs photoconductive switch at 1.55  $\mu\text{m}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 83(26) :5551–5553, 2003.
- [204] N Chimot, J Mangeney, L Joulaud, P Cozat, H Bernas, K Blary, and J.F Lampin. Terahertz radiation from heavy-ion-irradiated  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  photoconductive antenna excited at 1.55  $\mu\text{m}$ . *Appl.Phys. Lett.*, 87 :1935101–1935103, 2005.
- [205] J.W Fleming. Far i.r rotational absorption spectra of  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ . *Spectrochimica Acta*, 32A :787–795, 1975.
- [206] S.P Belov, K.M.T Yamada, G Winnewisser, L Poteau, R Bocquet, J Demaison, O Polyansky, and M.Y Tretyakov. Terahertz Rotational Spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$ . *J. Mol. Spec.*, 173 :380–390, 1995.
- [207] K.M Yamada and S Klee. Pure Rotational Spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  in the Far-Infrared Region Measured by FTIR Spectroscopy. *J. Mol. Spect.*, 166 :395–405, 1994.
- [208] J.M Flaud, C Camy-Peret, and J.W.C Johns. The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants of  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ ,  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  and  $\text{H}_2^{32}\text{S}^1$ . *Can.J.Phys.*, 61 :1462–1473, 1983.
- [209] V.B Podobedov, D.F Plusquellic, and G.T Fraser. Investigation of the water-vapor continuum in the THz region using a multipass cell. *J. Quantitive Spectroscopy and Radiative transfer*, 91 :287–295, 2005.
- [210] G Mouret, W Chen, D Boucher, R Bocquet, P Mounaix, and P Lippens. Gas filter correlation instrument for air monitoring at submillimeterwavelengths. *Opt. Lett.*, 24(5) :351–353, 1999.

- [211] R.R Baker. *Smoke chemistry*. in TOBACCO Production, Chemistry and Technology, D.L Davis, M.T Nielson edition (Blackwell Science, London) Chapitre 12, 1999.
- [212] A.P Jones. Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment*, 33 :4535–4564, 1999.
- [213] R Zimmerman, H.J Heger, and A Kettrup. On-line monitoring of traces of aromatic-, phenolic- and chlorinated in flue gases of industrial scale incinerators and cigarette smoke by direct-inlet laser ionization-mass spectrometry (REMPI-TOFMS). *Fresenius J. Anal Chem*, 363 :720–730, 1999.
- [214] B.D Morrical and R Zenobi. Determination of a aromatic tracer compounds for environmental tobacco smoke aerosol by two step laser mass spectroscopy. *Atmospheric Environment*, 36 :801–811, 2002.
- [215] L.Q Sheng, L Ding, H.W Tong, G.P Yong, X.Z Zhou, and S.M Liu. Determination of Nicotine-Related Alkaloids in Tobacco and Cigarette Smoke by GC-FID. *Chromatographia*, 62 :63–67, 2005.
- [216] T.L Wang, H.W Tong, X.Y Yan, L.Q Sheng, J Yang, and S.M Liu. Determination of Volatile Carbonyl Compounds in Cigarette Smoke by LC-DAD. *Chromatographia*, 62(11/12) :631–636, 2005.
- [217] S Plunkett, M Parrish, K Shafer, D Nelson, J.B McManus, J.L Jimeney, and M Zahniser. Multiple Component Analysis of Cigarette Combustion Gases on a Puff-by-Puff Basis Using a Dual Infrared Tunable Diode Laser System. *Proceeding of SPIE*, 3758 :1–9, 1999.
- [218] E.M Parrish and C.N Harward. Measurement of Formaldehyde in a Single Puff of Cigarette Smoke Using Tunable Diode Laser Infrared Spectroscopy. *Appl. Spect.*, 54(11) :1665–1676, 2000.
- [219] S Plunkett, E.M Parrish, K.H Shafer, D Nelson, J.H Shorter, and M.S Zahniser. Time-resolved analysis of cigarette combustion gases using a dual infrared tunable diode laser system. *Vibrational Spectroscopy*, 27 :53–63, 2001.
- [220] S Plunkett, E.M Parrish, K.H Shafer, J.H Shorter, D.D Nelson, and M.S Zahniser. Hydrazine detection limits in the cigarette smoke matrix using infrared tunable diode laser absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, 58 :2505–2517, 2002.
- [221] R.E Baren, E.M Parrish, K.H Shafer, C.N Harward, Q Shi, D.D Nelson, McManus J.B, and M.S Zahniser. Quad quantum cascade laser spectrometer with dual gas cells for the simultaneous analysis of mainstream and sidestream cigarette smoke. *Spectrochimica Acta Part A*, 60 :3437–3447, 2004.
- [222] E.M Parrish, J.L Lyons-Hart, and K.H Shafer. Puff-by-puff and intrapuff analysis of cigarette smoke using infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 27 :29–42, 2001.
- [223] D Bigourd, A Cuisset, F Hindle, S Matton, E Fertein, R Bocquet, and G Mouret. Detection and quantification of multiple molecular species in mainstream cigarette smoke by continuous-wave terahertz spectroscopy. *Opt. Lett.*, 31(15) :2356–2358, 2006.
- [224] D Bigourd, A Cuisset, F Hindle, S Matton, R Bocquet, G Mouret, F Cazier, D Dewaele, and H Nouali. Multiple component analysis of cigarette smoke using THz spectroscopy, comparison with standard chemical analytical methods. *Appl. Phys. B*, 2006.

- [225] J Pearce and D.M Mittleman. Propagation of single-cycle terahertz pulses in random media. *Opt. Lett.*, 26(24) :2002–2004, 2001.
- [226] R.A Cheville and D Grischkowsky. Far-infrared terahertz time-domain spectroscopy of flames. *Opt. Lett.*, 20(15) :1646–1648, 1995.
- [227] M.W Sigrist. *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Wiley, 1994.
- [228] R.H Jacobsen, D.M Mittleman, and M.C Nuss. Chemical recognition of gases and gas mixtures with terahertz waves. *Opt. Lett.*, 21(24) :2011–2013, 1996.
- [229] F Maiwald, F Lewen, V Ahrens, M Beaky, R Gendriesch, A.N Koroliev, A.A Negirev, D.G Paveljev, B Vowinkel, and G Winnewisser. Pure Rotational Spectrum of HCN in the Terahertz Region : Use of a New Planar Schottky Diode Multiplier. *J. Mol. Spec.*, 202, 2000.
- [230] W.L Ebenstein and A.A Muentner. Dipole moment and hyperfine properties of the ground state and the C-H excited vibrational state of HCN. *J. Chem. Phys.*, 80(9) :3989–3991, 1984.
- [231] J.S Muentner. Electric dipole moment of carbon monoxide. *J. Mol. Spect.*, 55 :490, 1975.
- [232] W Gordy and R.L Cook. *Microwave molecular spectra*. 3 ème édition A. Weissberger Ed, New York, 1984.
- [233] A.R Awtry and A.R Miller. Development of a cw-laser-based cavity-ringdown sensor aboard a spacecraft for trace air constituents. *Appl. Phys. B*, 75 :255–260, 2002.
- [234] H Harde, J Zhao, M Wolff, R.A Cheville, and D Grischkowsky. THz Time-Domain Spectroscopy on Ammonia. *J. Phys. Chem. A*, 105(25) :6038–6047, 2001.
- [235] N.N.M Masalehdani, J.L Potdevin, F Cazier, and D Courcot. Rapid investigation of toxic gas emissions from an abandoned burning coal waste heap, the Pas-de-Calais region, northern France. *International conference on coal fire research*, pages 101–103, 2005.
- [236] G.W Ewing. *Analytical Instrumentation Handbook*. Galen Wood Ewing, New Mexico Highlands University, Las Vegas, New Mexico, 1990.
- [237] R Rosset, M Caude, and A Jardy. *Chromatographies en phases liquide et supercritique*. Masson Paris, 1991.
- [238] Mendham, Denney, Barnes, and Thomas. *Analyse chimique quantitative de Vogel*. De Boeck, 2006.
- [239] A.E Lindsay, A.R Greenbaum, and D O’Hare. Analytical techniques for cyanide in blood and published blood cyanide concentrations from healthy subjects and fire victims. *Analytica Chimica Acta*, 511 :185–195, 2004.
- [240] A.M Calafat, G.M Polzin, J Saylor, P Richter, D.L Asley, and C.H Watson. Determination of tar, nicotine, and carbon monoxide yields in the mainstream smoke of selected international cigarettes. *Tobacco-control*, 13 :45–51, 2004.
- [241] B Lechner, H Paar, and P.J Sturm. Measurement of VOCs in vehicle exhaust by extractive FT-IR-spectroscopy. *Proceeding of SPIE*, 4169 :432–439, 2001.
- [242] Q Quraishi, M Griebel, T Kleine-Ostmann, and R Bratschitsch. Generation of phase-locked and tunable continuous-wave radiation in the terahertz regime. *Opt.Lett.*, 30(23) :3231–3233, 2005.

- [243] Th Udem, J Reichert, R Holzwarth, and T.W Hänsch. Accurate measurement of large optical frequency differences with a mode-locked laser. *Opt. Lett.*, 24(13) :881–883, 1999.
- [244] G.D Rovera, G Santarelli, and A Clairon. A laser diode system stabilized on the Caesium D<sub>2</sub> line. *Rev. Sci. Instrum.*, 65(5) :1502–1504, 1994.

# **Annexe : Publications**



# Detection and quantification of multiple molecular species in mainstream cigarette smoke by continuous-wave terahertz spectroscopy

Damien Bigourd, Arnaud Cuisset, Francis Hindle, Sophie Matton, Eric Fertein, Robin Bocquet, and Gaël Mouret

*Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère CNRS UMR 8101, Université du Littoral Côte d'Opale, 189 Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France*

Received March 17, 2006; revised May 12, 2006; accepted May 19, 2006; posted May 23, 2006 (Doc. ID 69111); published July 10, 2006

Continuous-wave terahertz spectroscopy by photomixing is applied to the analysis of mainstream cigarette smoke. Using the wide tunability of the source, spectral signatures of hydrogen cyanide (HCN), carbon monoxide (CO), formaldehyde (H<sub>2</sub>CO), and water (H<sub>2</sub>O) have been observed from 500 to 2400 GHz. The fine spectral purity allows direct concentration measurement from the pure rotational transitions of HCN and CO. The quantification of the measurement was validated by the means of a calibration gas containing CO. The potential of this technique for trace gas detection is demonstrated with an estimated detection limit of HCN equal to 9 parts in 10<sup>6</sup>. © 2006 Optical Society of America  
OCIS codes: 120.6200, 300.6270, 010.1120.

The terahertz (THz) frequency domain located between 0.1 and 10 THz ( $\sim 3.33\text{--}333\text{ cm}^{-1}$ ) contains the spectral signatures of a large variety of molecules, for example, the pure rotational transitions of small polar atmospheric pollutants and low-frequency vibrational transitions induced by the large-amplitude motions of molecules of biological interest. Such transitions can allow chemical species to be identified and quantified in various media by THz linear absorption spectroscopy.<sup>1</sup> The development and construction of efficient and reliable sources of electromagnetic radiation in the THz frequency range is a technological challenge benefiting from the development of semiconductor devices. Previous studies have shown that THz radiation generated with pulsed sources is well suited to applications such as multi-species gas sensing in the part-per-million (parts in 10<sup>6</sup>) concentration range.<sup>2</sup> One limitation of this technique is the spectral resolution, which is of the order of a few gigahertz. Improved spectral resolution can be obtained by continuous-wave (CW) difference-frequency photomixing, which has recently been demonstrated in the THz frequency range.<sup>3</sup> Spectrally fine THz radiation is generated by the mixing of two focused laser beams in a semiconductor-based photomixer. Although this is a less mature technique than THz time domain spectroscopy, such a spectrometer has already been demonstrated to provide high-quality spectra as a result of its high resolution and large frequency tunability.<sup>3</sup> The characterization of the absorption profiles of several asymmetric tops such as SO<sub>2</sub>,<sup>4</sup> H<sub>2</sub>O,<sup>5</sup> and H<sub>2</sub>S (Ref. 3) demonstrates the suitability of CW-THz spectroscopy for the measurement of intensities and collisional broadening of rotational transitions. Despite its generally limited propagation in the atmosphere, THz radiation has the potential to provide information under conditions opaque at infrared wavelengths, for example, in diffusive media such as fog, rain, dust, smoke, or flames.<sup>6,7</sup>

This study presents the application of CW-THz spectroscopy to the analysis of mainstream cigarette smoke. The smoke matrix has been shown to be composed of approximately 4000 compounds, distributed between the gas and the aerosol phases.<sup>8</sup> Standard analytical chemistry techniques such as mass spectroscopy<sup>9</sup> and chromatography<sup>10</sup> are routinely employed for this kind of analysis and generally require a sampling method to capture the gas phase species. Optical spectroscopy in the infrared region has been used to make direct *in situ* measurements of the gaseous species with sources such as tunable diode lasers<sup>11</sup> or quantum cascade lasers,<sup>12</sup> both of which present a limited tuning range. The resolution and wide tunability of the CW-THz spectrometer used here allowed individual rotational lines of multiple compounds such as water (H<sub>2</sub>O), hydrogen cyanide (HCN), carbon monoxide (CO), and formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) to be assigned. The application of CW-THz spectroscopy to the detection and quantification of multiple species in the complex smoke matrix represents a novel application of this technology.

The generation of CW-THz radiation by photomixing has been reported elsewhere previously.<sup>3</sup> Two commercial CW Ti:sapphire lasers (899-29 Autoscan, Coherent, Inc.), were frequency locked onto a Fabry-Perot etalon with an edge servo controller. Frequency measurement and scanning were achieved by an integrated wavemeter with a data acquisition system. Both lasers were operated around 800 nm with a THz beat-note frequency separation. The two beams were spatially overlapped by a single-mode polarization maintaining fiber optic coupler to optimize the mixing efficiency. The overlapped beam was subsequently focused onto a semiconductor-based photomixer device by a microscope objective lens (20 $\times$ , 0.3 NA). The total optical power incident on the device was 50 mW. The photomixer structure consists of a 8  $\mu\text{m}$   $\times$  8  $\mu\text{m}$  interdigital electrode array with 0.2  $\mu\text{m}$  fingers separated by 1.8  $\mu\text{m}$  gaps

coupled to a log-spiral antenna deposited on a low-temperature grown GaAs epilayer with a carrier lifetime of 1.2 ps. A biased voltage of 15 V was applied to the antenna to accelerate the free carriers. The THz emission was collimated by a silicon lens and a parabolic mirror. After the passage of the beam through a stainless steel absorption cell, the THz radiation was then refocused onto the silicon cryogenic (4 K) bolometer. The power was estimated to be around 800 nW at 200 GHz, 2 nW at 1 THz, and 0.1 nW at 2 THz. Because of the wide tunability of the Ti:sapphire laser, the spectrometer also benefits from a wide tuning range, from a few gigahertz to around 3 THz with a spectral resolution of the order of 5 MHz.<sup>3</sup> The cell used had clear apertures 50 mm in diameter and a length of 1280 mm and contained windows made from Teflon. Cigarette smoke was introduced into the cell by a Teflon tube, and the pressure was measured by a capacitance manometer. The sample of cigarette smoke was prepared by the following steps. The cell and the connection were evacuated by a turbomolecular pump ( $\sim 10^{-5}$  hPa). The cigarette was lit and the smoke allowed to fill the cell by the opening of an isolation valve and the natural aspiration of the smoke and air mixture into the evacuated cell.

HCN was the most straightforward species to identify in the smoke matrix spectra, as it has a strong dipole moment ( $\approx 3$  D) and is present at high concentrations. As a linear molecule it exhibits equally spaced pure rotational lines with an average spectral interval of 90.6 GHz in the ground vibrational state. All the transitions with  $5 < J < 26$  have been assigned within the frequency range of 620–2300 GHz at a pressure of 20 hPa. The same experimental conditions and the same frequency range were used to detect the pure rotational transitions of CO with  $4 < J < 20$ . Although the permanent dipole moment of CO is weaker than that of HCN, of the order of 0.10 D, the stronger concentration in the cigarette smoke allowed a direct assignment of the CO rotational lines. A typical spectrum around 1500 GHz is presented in Fig. 1. It demonstrates the large tunability of the CW-THz source, with two rotational lines of HCN ( $J=17 \leftarrow 16$  and  $J=18 \leftarrow 17$ ) and CO ( $J=13 \leftarrow 12$  and

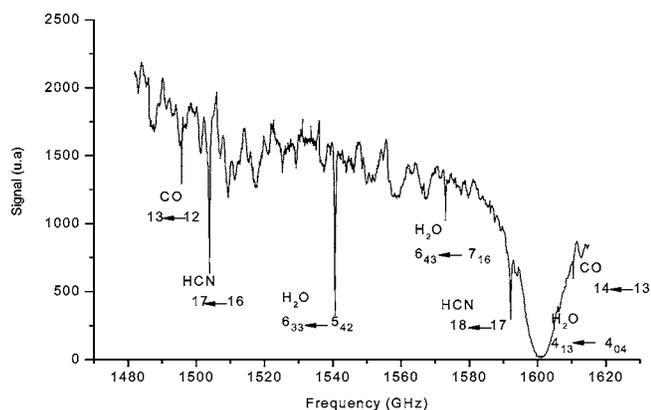


Fig. 1. Spectrum of cigarette smoke ( $T=294$  K,  $P=20$  hPa). Rotational transitions  $J+1 \leftarrow J$  CO, HCN, and  $J'K_a',K_c' \leftarrow J''K_a'',K_c''$  water vapor ( $H_2O$ ) are specified.

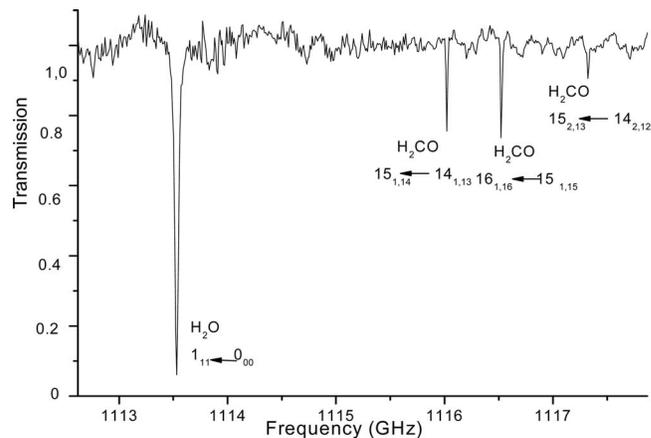


Fig. 2. Rotational lines of  $H_2CO$   $J'K_a',K_c' \leftarrow J''K_a'',K_c''$  ( $T=294$  K,  $P=0.7$  hPa). The spectrum is baseline corrected.

$J=14 \leftarrow 13$ ) being unambiguously assigned.<sup>13</sup> This spectrum shows three transitions of  $H_2O$ . The THz beam encounters ambient water vapor present in the laboratory during its propagation from the photo-mixer to the absorption cell and from the absorption cell to the bolometer. Water vapor from the combustion is present in the cell. The broad absorption centered at 1602.2 GHz originates from the ambient water vapor at atmospheric pressure and corresponds to the transition  $J_{K_a,K_c}=4_{13} \leftarrow 4_{04}$ ; the contribution to this ray from the vapor in the cell is not observed owing to the saturation of the absorption signal. The  $H_2O$  transitions centered at 1542.0 and 1574.2 GHz ( $J_{K_a,K_c}=6_{33} \leftarrow 5_{42}$  and  $J_{K_a,K_c}=6_{43} \leftarrow 7_{16}$ ) have significantly weaker intensities; therefore only the contribution from the low-pressure water vapor in the cell is observable.  $H_2CO$  is an asymmetric top and presents many strong rotational transitions in the THz frequency range.<sup>13</sup> Its presence in cigarette smoke was confirmed by numerous transitions observed in the frequency range from 1000 to 1500 GHz at pressures of the order of 1 hPa. An example of three  $H_2CO$  lines around 1115 GHz is shown in Fig. 2. The transition centered at 1113.3 GHz results from the water vapor contained in the cigarette smoke.

The transition line shapes were used to determine the concentrations of the different detected species. A Lorentzian profile was used for all transitions, because at a pressure of 20 hPa the Doppler contribution, which is of the order of 1 MHz, can be neglected compared with the collision broadening<sup>13</sup> (6 MHz/hPa FWHM for HCN). The observed line shapes were fitted by using the air-broadening coefficient and line position fixed to the published values,<sup>13</sup> whereas the integrated intensity was left as a free parameter. The pure rotational transition  $J=14 \leftarrow J=13$  of HCN centered at 1239.89 GHz is shown in Fig. 3 for a pressure of 21 hPa. The Lorentzian fit yielded a HCN concentration of 207 parts in  $10^6$  (ppm). An average value of 210 ppm with a standard error of 11 ppm was obtained with five HCN independent concentration measurements (at two frequencies). With the same fitting procedure, CO concentration measurements yielded a concentration

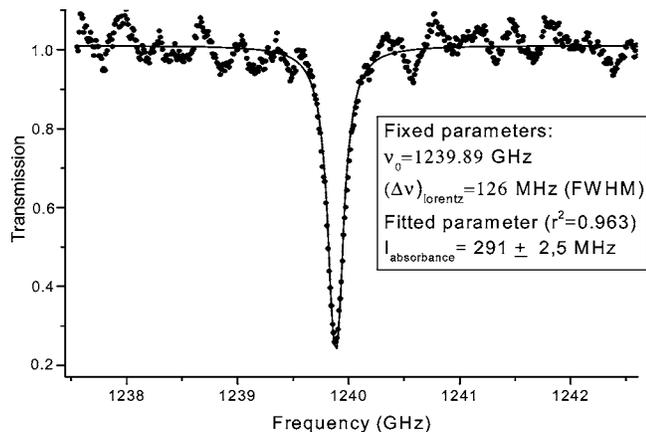


Fig. 3. Measured (dots) rotational transition of HCN,  $J = 14 \leftarrow J = 13$ , with a Lorentzian fit (solid curve) for concentration measurement ( $T = 294$  K,  $P = 20$  hPa). The spectrum is baseline corrected.

of 1.7% with a standard error of 0.3%. The minimum detectable concentrations (at a signal-to-noise ratio  $\text{SNR} = 1$ ) were estimated to be 9 ppm and 0.1% for HCN and CO, respectively. A CO concentration of 0.96% was measured by the spectrometer for a calibration gas containing  $1.00 \pm 0.02\%$  of CO diluted in  $\text{N}_2$ , validating concentration measurements made in the mainstream cigarette smoke.  $\text{H}_2\text{CO}$  was also studied, and its concentration was estimated to be 386 ppm. A cell pressure of around 1 hPa was used because at higher pressures the transition line was not observed owing to the combination of  $\text{H}_2\text{CO}$  adsorption onto the cell's interior surface and the collisional broadening of the transitions. The Lorentzian linewidth (FWHM) for  $\text{H}_2\text{CO}$  was determined to be 13 MHz by fitting the rotational lines. Although this value corresponds well with the published broadening coefficient,<sup>13</sup> it is of an order of magnitude similar to the instrument resolution, which may result in distortion of the measured line profile. The measured  $\text{H}_2\text{CO}$  concentration is therefore not considered to be representative of the cigarette smoke; the analysis of a flowing, rather than static, smoke sample should yield a more conclusive result for this molecule. Infrared absorption spectroscopy<sup>11</sup> has previously been used to detect ammonia,  $\text{NH}_3$ , in mainstream cigarette smoke. In the THz spectral range,  $\text{NH}_3$  shows a collection of intense rotational transitions.<sup>14</sup> However, no  $\text{NH}_3$  transitions were observed by the CW-THz spectrometer at any pressures, although the partition function, dipole momentum, and expected concentrations predicted more intense transitions than those of  $\text{H}_2\text{CO}$ . This is understood to be caused by the adsorption<sup>14</sup> of the  $\text{NH}_3$  on the inner surface of the sample cell in the same manner as  $\text{H}_2\text{CO}$ .

The analysis of mainstream cigarette smoke demonstrates the utility of CW-THz for the detection and quantification of chemical compounds in a complex matrix. The spectral signatures of hydrogen cyanide (HCN), carbon monoxide (CO), formaldehyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), and water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) have been detected and analyzed. HCN and CO present a large series of pure rotational  $J$  lines in the 600–2300 GHz frequency

range; the average concentrations of HCN and CO have been evaluated to be 210 ppm and 1.7%, respectively. These concentration measurements have been validated by the measurement of a calibrated gas. The potential of the CW-THz spectrometer for trace gas detection has been illustrated, and the detection limit of 9 ppm for HCN was estimated. The absolute limit may be enhanced by the use of a multipass cell.<sup>2,5</sup> Finally,  $\text{H}_2\text{CO}$  was detected at low pressures by the observation of its strongest pure rotational transitions between 1000 and 1500 GHz. With the exception of  $\text{NH}_3$ , the species analyzed in this study are optimal for detection in the submillimeter spectral domain owing to their dipolar moments, partition functions, and concentrations. The improvement of the spectrometer sensitivity should allow additional polar components such as acetaldehyde, acrolein, acetic acid, formic acid, and acetone to be detected.

The authors thank K. Blary and J. F. Lampin of the IEMN for the development of the semiconductor photomixer. This work was partially supported by the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère participates in the Centre d'Etude et de Recherche Laser (CERLA). A. Cuisset's e-mail address is [arnaud.cuisset@univ-littoral.fr](mailto:arnaud.cuisset@univ-littoral.fr).

## References

1. D. M. Mittleman, *Sensing with Terahertz Radiation* (Springer-Verlag, 2003).
2. S. A. Harmon and R. A. Cheville, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2128 (2004).
3. G. Mouret, S. Matton, R. Bocquet, F. Hindle, E. Peytavit, J. F. Lampin, and D. Lippens, *Appl. Phys. B* **79**, 725 (2004), and references therein.
4. A. S. Pine, R. D. Suenram, E. R. Brown, and K. A. McIntosh, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 37 (1998).
5. V. B. Podobedov, D. F. Plusquellic, and G. T. Fraser, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **87**, 377 (2004).
6. J. Pearce and D. M. Mittleman, *Opt. Lett.* **26**, 2002 (2001).
7. R. A. Cheville and D. Grischkowsky, *Opt. Lett.* **20**, 646 (1995).
8. R. R. Baker, in *TOBACCO Production, Chemistry and Technology*, D. L. Davis and M. T. Nielson, eds. (Blackwell Science, 1999), Chap. 12, p. 398.
9. B. D. Morrical and R. Zenobi, *Atmos. Environ.* **36**, 801 (2002).
10. T. L. Wang, H. W. Tong, X. Y. Yan, L. Q. Sheng, J. Yang, and S. M. Liu, *Chromatographia* **62**, 631 (2005).
11. S. Plunkett, M. E. Parrish, K. H. Shafer, D. Nelson, J. Shorter, and M. Zahniser, *Vib. Spectrosc.* **27**, 53 (2001).
12. R. E. Baren, M. E. Parrish, K. H. Shafer, C. N. Harward, Q. Shi, D. Nelson, J. B. McManus, and M. Zahniser, *Spectrochim. Acta, Part A* **60**, 3437 (2004).
13. L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, C. D. Benner, M. Birk, R. L. Brown, R. M. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, M. V. Devi, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander-Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **96**, 139 (2005).
14. H. Harde, J. Zhao, M. Wolff, R. A. Cheville, and D. Grischkowsky, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6038 (2001).



D. BIGOURD<sup>1</sup>  
A. CUISSET<sup>1,✉</sup>  
F. HINDLE<sup>1</sup>  
S. MATTON<sup>1</sup>  
R. BOCQUET<sup>1</sup>  
G. MOURET<sup>1</sup>  
F. CAZIER<sup>2</sup>  
D. DEWAELE<sup>2</sup>  
H. NOUALI<sup>2</sup>

## Multiple component analysis of cigarette smoke using THz spectroscopy, comparison with standard chemical analytical methods

<sup>1</sup> Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère CNRS UMR 8101, Bâtiment MREI2, Université du Littoral Côte d'Opale, 189 A Ave. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France  
<sup>2</sup> Centre Commun de Mesures, Bâtiment MREI1, Université du Littoral Côte d'Opale, 145 Ave. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

Received: 28 July 2006/Revised version: 2 October 2006  
© Springer-Verlag 2006

**ABSTRACT** Terahertz time domain spectroscopy and photomixing have been used alongside one another for the detection and the quantification of small polar species in mainstream cigarette smoke. The broadband submillimeter source used in time domain spectroscopy allowed a rapid and simultaneous detection of several pure rotational transitions of hydrogen cyanide (HCN) and carbon monoxide (CO) in realistic conditions of pressure and temperature. The spectral purity of the continuous wave terahertz source produced by photomixing, permitted the concentrations of these molecules to be measured at pressures of tens of hPa. Moreover, at lower pressure, traces of formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) have been unambiguously identified at frequencies above 1 THz. A comparison with chemical analytical methods has been completed for each molecule highlighting the advantages of the direct measurement by THz spectroscopy.

PACS 82.80.-d; 33.20.Bx; 39.30.+w

### 1 Introduction

The terahertz (THz) frequency domain is a transition region lying between the millimetre wave and the infrared portions of the electromagnetic spectrum. The submillimeter wavelengths and the far-infrared region extend from 1 mm to 30  $\mu$ m, corresponding to frequencies from 300 GHz to 10 THz. This frequency range was considered as a "spectral gap" due to the considerable technological difficulties in producing a tunable source with sufficient power. Therefore the pioneer applications of THz radiation were dedicated to linear absorption spectroscopy. Terahertz radiation allows the pure rotational transitions of small polar compounds or the low-frequency vibrational modes of larger molecular systems to be probed. Benefiting the recent advances in the semiconductor research, linear absorption spectroscopy in the THz region is now currently being pursued in various scientific domains such as astrophysics, atmospheric chemistry and biochemistry [1].

Terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS) experiments have been extensively employed to provide a useful method to study the absorption and dispersion of various samples. The time-gated coherent nature of THz-TDS makes

it suitable for specific applications, including the determination of molecular parameters [2] or the interpretation of the dynamics of molecular systems [3]. The broadband THz pulse produced by subpicosecond optical pulses and short-lifetime semi-conductors allows the simultaneous and rapid measurement of many molecular transitions [4]. Moreover, although of limited spectral resolution, the capability of the pulsed source THz to obtain detection limits in the part-per-million concentration of gas phase species at low pressure was demonstrated in several previous studies [5, 6]. Improved spectral resolution can be achieved using continuous-wave (cw) difference-frequency generation [7, 8]. Terahertz radiation is generated by the mixing of two visible laser beams in a semiconductor based photomixer. The cw-THz spectrometer is well matched to the high quality factor of the resonances with the molecules in the gas phase in a large pressure range. Indeed, with a spectral purity of 2.5 MHz (HWHM) [8], the cw-THz radiation is generally narrower than the collisional linewidths. For ambient temperatures and at frequencies around 1 THz, the Doppler broadening of the spectral lines never exceeds tens of MHz ( $\Delta\nu \sim 6.202 \times M^{-1/2}$  where  $\Delta\nu$  is the Doppler broadening (HWHM) in MHz and M is the molecular weight in g/mol) [9]. So, at pressures in the order of 10 hPa or greater, the Doppler broadening can be, in a first approximation, neglected compared to the collisional broadening and cw-THz spectroscopy is capable of resolving the rotational fingerprints of a large variety of molecules [1]. In the THz region, molecular concentrations may be calculated by straightforward determination of the strengths of the rotational transitions. The translation of the measured fractional absorption into absolute concentration does not require the use of a calibration gas, provided that the spectral parameters are well known.

Although the propagation of THz radiation in the atmosphere is limited due to the presence of humidity it offers the possibility of obtaining information in environments that are dominated by scattering at shorter wavelengths. Pioneering experiments in a model random media built from teflon spheres have shown that THz-TDS could be employed in the study of propagation of waves in a scattering medium [10]. Environments contaminated by fog, rain, dust or smoke, which are opaque at visible wavelengths, may be suitable for investigation by THz radiation which does not suffer the same degree of energy loss by diffusion. Other media such as flames have been analyzed by THz spectroscopy: the

✉ Fax: +33-328-658244, E-mail: arnaud.cuisset@univ-littoral.fr

simultaneous detection of molecules such as water, methylidyne (CH) and ammonia (NH<sub>3</sub>) demonstrates the potential of a multi-detection in a complex matrix in the THz frequency range [11]. Cigarette smoke is a complex mixture containing a large variety of chemical species distributed between both the gas phase and aerosols [12]. This type of mixture has allowed THz spectroscopy to be applied to a scattering medium. Standard analytical chemistry techniques such as mass spectroscopy [13] and chromatography [14] are routinely employed for this kind of analysis and generally require a sampling method to capture the gas phase species. Optical spectroscopy in the infrared region has been used to make direct in situ measurements of the gaseous species with sources such as tunable diode lasers [15] or quantum cascade lasers [16] both of which present a limited tuning range.

Some preliminary results obtained by cw-THz spectroscopy were the subject of a recent short communication [17]. In the present paper the measurements realised by THz-TDS have been added in order to illustrate the complementarity of the two techniques in the context of a multiple components analysis of cigarette combustion gases. The two experimental set-ups and the main results are presented in the two first parts. A pressure of several hundred of hPa THz-TDS allowed rotational lines of multiple compounds such as H<sub>2</sub>O, HCN, CO to be assigned quickly and simultaneously in the 0.1 THz–1.2 THz frequency domain. Formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) was observed only at lower pressure with the cw-THz spectrometer. Benefiting from the spectral purity of the cw-THz radiation produced by photomixing, quantitative information such as concentrations and detection limits has been obtained for HCN, CO and H<sub>2</sub>CO. Finally, different standard chemical analysis has been performed on all identified compounds. In this way we show the main advantages and disadvantages offered by THz spectroscopy compared to standard analytical chemistry techniques specifically employed for the detection and the quantification of each molecule previously mentioned.

## 2 Experimental

### 2.1 Time domain spectrometer

A typical pump–probe THz configuration has been used for TDS experiments. Two identical ultrafast dipolar antenna formed from a metallic layer photolithically deposited on a low temperature-grown gallium arsenide (LT-GaAs) epilayer have been used for the THz emission and detection. The dipolar antennae had an electrode separation of 5 μm providing an optimal compromise between bandwidth and sensitivity. This short gap is located in the middle of a long transmission line consisting of two parallel lines separated by 37.5 μm. The THz radiation was generated by femtosecond pulses at a wavelength of 800 nm focused onto the emitter antenna biased by a voltage of 20 V. The laser used in this work was a Ti:sapphire (Coherent, MIRA 900) laser pumped by a 6 W frequency doubled Nd:YVO<sub>4</sub> (Coherent, Verdi) producing 10 nJ pulses with a FWHM of 100 fs at a repetition rate of 76 MHz. The average power of the broadband THz emission was estimated to be in the order of 70 nW using a silicon cryogenic bolometer (4 K) and an average incident power of 50 mW. Estimation of power measurement preci-

sion is problematic due to the lack of calibrated sources at THz frequencies. The detection dipole is biased by THz pulse and a current is collected when the probe optical pulse is also present, the current being dependent on the THz field. A delay line is implemented on the probe pulse allowing the photoconductive sampling of the THz field. The bias voltage applied to the emitting antenna was modulated at 30 kHz allowing signal recovery by a phase-sensitive amplifier (lock-in amplifier) with a low noise pre-amplifier section. The temporal form of the THz pulse shows that the time separation between the maximum and minimum of the THz field was 1.1 ps, with an estimated signal to noise ratio (SNR) of 5000 with an integration time of 100 ms. The broadband spectrum obtained by a numerical Fourier transform of the THz pulse extends from around 100 GHz to in excess of 1200 GHz hence permitting the simultaneous detection of multiple molecular transitions in a few minutes. The spectral resolution was estimated to be 2.2 GHz and is a fundamental limit determined by the maximum pump–probe delay, here restricted to 450 ps in order to conserve a sufficient signal to noise ratio.

### 2.2 Continuous-wave spectrometer

One way to generate cw-THz radiation is by the spatial overlapping of two cw lasers with a THz beat note in a semiconductor material used as a photomixer. A conventional planar structure photomixer [18] consisting of an interdigital electrode array coupled to a log-spiral antenna and deposited on an active layer of LT-GaAs allows an efficient photocurrent conversion. The main characteristics of the planar photomixer and of the spectrometer have been described in details previously [8, 17]. The difference frequency generation was performed using two cw Ti:sapphire (899–29 Autoscan) laser pumped by a 10 W frequency doubled Nd:YVO<sub>4</sub> (Coherent, Verdi) both emitting around 800 nm. The total incident power exciting the semiconductor charge carriers was limited to 30 mW with a bias voltage of 15 V applied across the photomixer. The detection of the cw-THz radiation was performed using a helium-cooled silicon bolometer with a responsivity of 12 kV/W calibrated at 275 GHz using a black-body source and a band-pass filter [8]. A mechanical chopper was used to modulate one of the cw lasers at a frequency of 270 Hz. A phase sensitive detection system was used to extract the cw-THz signal from the bolometer output. The detected power was estimated to be around 2 nW at 1 THz, this decreases with increasing frequency at a rate of 12 dB/octave. Above 2 THz the detected power is lower than 100 pW. Nevertheless, absorption spectroscopy may be performed beyond 3 THz because of the good noise characteristics of cryogenic detectors with a noise equivalent power (NEP) equal to 2.8 pW Hz<sup>-1/2</sup>. Taking into account this value and an integration time of 1 s, the evaluation of the dynamic range of the cw-THz spectrometer give an estimation of the spectrometer sensitivity from 1.1 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>-1</sup> at 1 THz to 2.2 × 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> at 2 THz.

The potential of the cw-THz set-up for spectroscopic applications has been investigated previously with the study of the pure rotational spectrometer of hydrogen sulphide H<sub>2</sub>S. A large tunability from 100 GHz to 3000 GHz and a relatively good spectral purity around 2.5 MHz (HWHM) close

to the Doppler widths are obtained thanks to the performance of the two Ti:sapphire lasers [8]. This spectral purity was directly obtained from the measurement of a beat note in the microwave region using a photodetector and a spectrum analyser [8]. The source spectral width is mainly due to high frequency fluctuations (laser jitter) which were too fast for the frequency locking system (piezo electric mirror). A slow thermal drift of the frequency of the fixed laser (30 MHz/h) occurred due to the locking on a Perot–Fabry interferometer but its effect on the line shape remained negligible. A recent study showed the capabilities of the cw THz spectrometer for the absolute determination of line strengths in the pure rotational spectrum of carbon sulphide OCS [19]. With the OCS rotational lines, the minimal detectable absorption was estimated to be  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  at 500 GHz, and to be  $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  at 900 GHz. Due to the very distorted baseline at low frequencies, the optimal range for this spectrometer was above 700 GHz. Self-broadening coefficients and absolute intensities of OCS rotational lines have been measured with a relatively weak standard deviation (typically 2%). Contrary to this study, the analysis of the lineshape at pressures lower than 5 hPa required the instrumental line shape and the Doppler broadening to be taken into account. The instrument HWHM was set to 3 MHz and the Doppler width was fixed at the value corresponding to the experimental temperature and the line frequency. In this work, the zero crossing of the pressure broadening extrapolation of the  $73 \rightarrow 74$  rotational  $J \rightarrow J + 1$  line of OCS clearly shows that the instrument line width may be neglected in the collision broadened limited case [19].

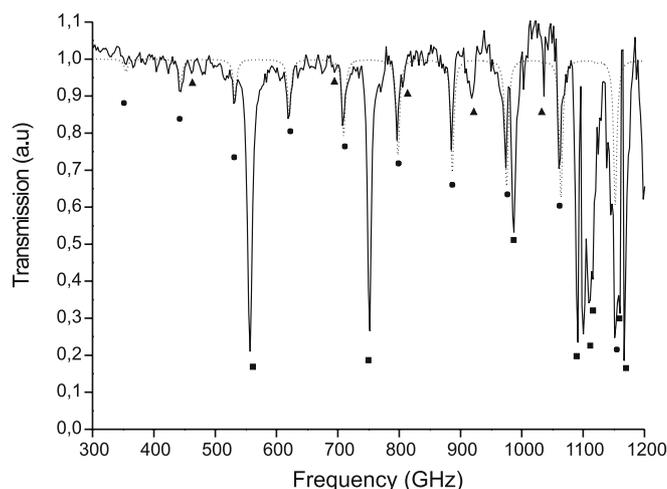
### 2.3 Mainstream cigarette smoke sampling

The two spectrometers were used to investigate mainstream cigarette smoke. Firstly, the cell and connecting tubes were evacuated by a turbo molecular pump ( $10^{-5}$  hPa). The cigarette was then lit and the smoke generated was naturally aspirated in the evacuated cell. The gas pressure was measured with a capacitance manometer directly in the cell. Stainless steel absorption cells with 50 mm clear diameter polytetrafluoroethylene (PTFE, or teflon) windows were used for the THz-TDS and cw-THz experiments. Two different cell lengths of 580 mm and 1280 mm were respectively used for THz-TDS and cw-THz studies. Due to the low-resolution of THz-TDS, the initial pressure close to the atmospheric pressure was used during the acquisition of these spectra. In the case of cw-THz, the isolation of the rotational lines was optimised by reducing the pressure to 20 hPa at which the lines are fully resolved as the instrument spectral resolution is at least five times smaller than the FWHM.

## 3 Results

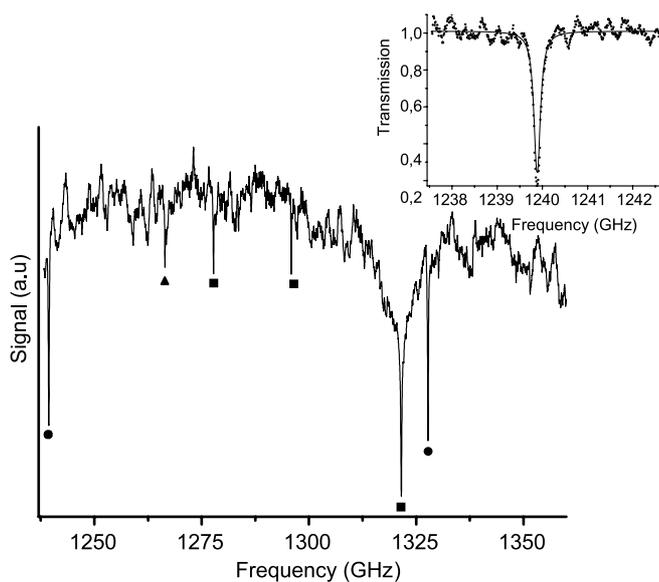
### 3.1 Multiple component detection of cigarette combustion gases

The juxtaposition of the THz-TDS and cw-THz spectroscopies have been employed for a multi-detection of polar compounds contained in the complex matrix of mainstream cigarette smoke. With a scanning time of a few minutes, the THz-TDS was initially used in order to rapidly



**FIGURE 1** Full line: Transmission spectrum of mainstream cigarette smoke obtained by THz-TDS at 950 hPa. Dots, squares and triangles denote the strongest pure rotational transitions of HCN, H<sub>2</sub>O and CO, respectively. Dotted line: theoretical spectrum of HCN issue from the HITRAN spectroscopic database ( $P = 950$  hPa, [HCN] = 180 ppm) [20]

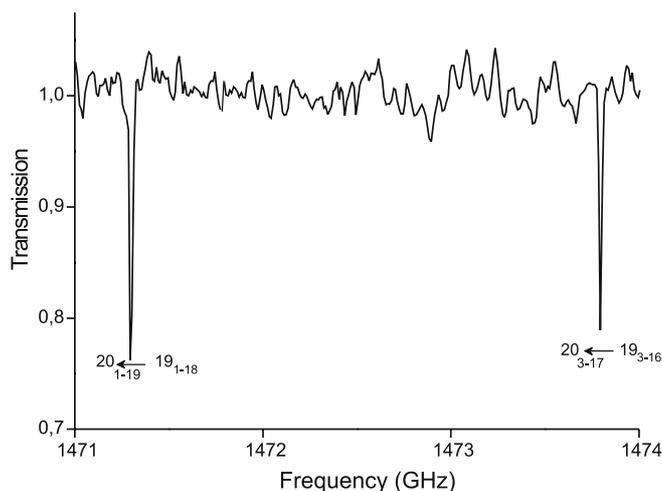
obtain a preliminary identification of the detectable polar compounds contained in the smoke and to localize the most intense absorptions within the frequency range of 100 GHz to 1200 GHz. A typical spectrum of the mainstream cigarette smoke recorded by THz-TDS is shown in Fig. 1. This transmission spectrum results from the ratio between the THz broadband spectrum in the presence of cigarette smoke at a pressure of 950 hPa in the cell, and the THz broadband spectrum obtained without smoke. The spectrum of cigarette smoke by THz-TDS, Fig. 1, shows several strong and clearly defined absorptions of water. At frequencies exceeding 1100 GHz many water transition lines are present and limit the useful spectral coverage, so it is difficult to discriminate between individual transitions. Although the reference spectrum is removed from the gas spectrum, variation of the laboratory atmosphere humidity prevents the total elimination of the free space propagation water absorption. The water transitions in the spectrum therefore originate from the moisture generated by the combustion process and the ambient humidity. The spectrum also shows nine equally spaced absorptions with a mean frequency interval of 88.4 GHz. This value corresponds to approximately twice the rotational constant of the linear molecule of hydrogen cyanide (HCN). The measured results were compared to a simulated spectrum based on an estimated HCN concentration of 180 ppm and the published values for line intensities, line positions and air broadening coefficients [19]. The comparison shows a qualitative agreement between the line positions and intensities, unambiguously attributing all the HCN  $J \rightarrow J + 1$  transitions with  $4 \leq J \leq 12$ . Carbon monoxide (CO) has permanent dipole moment around 27 times weaker than that of HCN [21] and as the observed line intensities are dependent on the square of its value, the ability of THz-TDS to measure CO is much lower than for HCN. Nevertheless CO was detected by THz-TDS thanks to its relatively high concentration in the cigarette smoke. Carbon monoxide is a linear molecule ( $B = 57.636$  GHz) and so should present equally spaced lines by an interval larger than those of HCN



**FIGURE 2** The cw-THz spectrum of cigarette smoke ( $T = 294$  K,  $P = 20$  hPa) in the 1300 GHz frequency region. Dots, squares and triangles denote the rotational transitions of HCN, H<sub>2</sub>O and CO, respectively. *Insert*: Absorption spectrum of the  $J = 12 \leftarrow J = 11$  pure rotational line of HCN centred at 1063.0 GHz. The Lorentzian fit (solid line) used for the concentration determination is superimposed on the experimental curve (dots)

( $B = 44.316$  GHz) [21]. With the assistance of a spectroscopic database providing the CO line positions [21], a number of weak transitions can be suggested as shown in Fig. 1. Nevertheless the weakness of the transitions and the presence of HCN and H<sub>2</sub>O lines in the spectrum prevent some of the predicted CO transitions from being observed, such as for example the  $4 \rightarrow 5$  transition expected at 576.3 GHz [21]. At a pressure of 950 hPa, a selective measurement of the absorption intensities is difficult due to the important overlapping between the absorption lines belonging to different species. Moreover at this pressure, the various line profiles are not fully resolved with the spectral resolution of 2.2 GHz. Therefore the quantitative information on the detected species was obtained at lower pressure by the improved spectral purity of the cw-THz source [17].

The cw-THz spectrometer was initially used to perform a systematic search of all rotational lines of HCN and CO at a pressure of 20 hPa. All the HCN transitions  $J \rightarrow J + 1$  with  $6 \leq J \leq 25$  have been unambiguously assigned in the 620 GHz–2300 GHz frequency range. A straightforward assignment of the  $J \rightarrow J + 1$  transitions of CO with  $5 \leq J \leq 19$  has been done too in the 690–2300 GHz frequency range. The rotational transitions  $13 \rightarrow 14$  and  $14 \rightarrow 15$  for HCN centred respectively at 1239.9 GHz and 1328.3 GHz and  $10 \rightarrow 11$  centred at 1267.0 GHz for CO are shown on the spectrum of the Fig. 2. Whereas the THz-TDS allows an instantaneous measurement of all absorptions including the broad band spectrum, this spectrum results from the cw-THz signal detected by a long scan of 100 GHz obtained after thirty minutes of accumulation. The molecule of formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) was detected in the mainstream cigarette smoke only at low pressures of less than 5 hPa. In Fig. 3 a transmission spectrum of cigarette smoke obtained at a pressure of 0.5 hPa is shown. The pure rotational spectrum of the asymmetric top H<sub>2</sub>CO



**FIGURE 3** The cw-THz transmission spectrum of cigarette smoke ( $T = 294$  K,  $P = 0.5$  hPa) showing two rotational lines assigned to two  $J'_{Ka',Kc'} \leftarrow J''_{Ka'',Kc''}$  transitions of formaldehyde H<sub>2</sub>CO

shows a large number of  $J'_{Ka',Kc'} \leftarrow J''_{Ka'',Kc''}$  transitions in the frequency domain available by the cw-THz spectrometer. In Fig. 3, the lines centred at 1471.3 GHz and 1473.8 GHz have been assigned respectively to the rotational transitions  $20_{1-19} \leftarrow 19_{1-18}$  and  $20_{3-17} \leftarrow 19_{3-16}$  of formaldehyde. For this molecule, only the transitions with the strongest intensities have been detected and assigned to the 1000–1500 GHz frequency range.

### 3.2 Concentrations measurements and detection limits

The cw-THz set-up is a powerful instrument for concentration measurements of chemical species detected in the gas phase at low pressure. Two main reasons explain this point. Firstly, as the absorption coefficient of a rotational line depends on the permanent dipolar moment and angular quantum mechanics, its exact determination is possible and therefore, the absolute integrated intensity of the line can be translated into absolute concentration by straightforward calculation. Secondly, any of the many isolated rotational lines can ordinarily be used for quantitative purposes. Consequently, the good spectral purity of the cw-THz radiation gives a large selectivity for spectroscopic measurements and allows elimination of the possibility of interfering and overlapping lines [17, 19].

Concentrations measurements of HCN and CO have been realized from the analysis of the line profiles on different rotational transitions for each molecule. The fitting procedure of the rotational lines has been described in detail in the previous publication [17]. In this paper, the main results concerning the concentration measurements by cw-THz spectroscopy are reported. At pressures of around 20 hPa, the collision broadened limiting is reached. The Doppler and the instrument contribution to the linewidth may be neglected in a first approximation. Hence a pure Lorentzian fit with the line position  $\nu_0$  and the air-broadened halfwidth (HWHM)  $\Delta\nu$  fixed with the published values [20] has been used in order to measure the total absorbance  $A_{\text{tot}}$  of the rotational line. In addition to the knowledge of the spectral line intensity  $S$  available in the

spectroscopic database [20] and the cell length  $L$ , the density  $N$  of absorbing molecules could be deduced with the expression

$$A_{\text{tot}} = \int_{\text{line}} \frac{\text{SNL}}{\pi} \left[ \frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2} \right] d\nu = \text{SNL}. \quad (1)$$

The ratio between the quantity of the absorbing molecules to the total number of molecules present in the cell gives the average concentration of the targeted compound. The insert of Fig. 2 shows an example of the Lorentzian fit of the  $J = 12 \leftarrow J = 11$  pure rotational line of HCN centred at 1063.0 GHz. The Lorentzian fits yielded a HCN average concentration of  $210 \pm 11$  ppm. Based on the measured noise feature of the cw-THz spectra, the detection limit of HCN was estimated to be  $7 \text{ ppm} \times \text{m}$ . This result shows the unique opportunity given by the THz sources using photomixing devices for trace gas detection of highly polar compounds. For a weakly polar molecule such as CO the results are largely less satisfactory in terms of the relative uncertainty and detection limit. Using the same procedure as HCN, the carbon monoxide concentration and the detection limit have been determined as  $1.7 \pm 0.3\%$  and  $0.08\% \text{m}$ , respectively.

Due to the weakness of the measured intensities, only a rough estimation of the formaldehyde concentration could be deduced. A concentration of 386 ppm has been measured from a spectrum obtained at a pressure of 2.1 hPa with the Lorentzian fit of a line centred at 1047.5 GHz and assigned to the  $15_{1-15} \leftarrow 14_{1-14}$  transition. Taking into account the fact of detecting  $\text{H}_2\text{CO}$  only at low pressure, consistent with the hydrophilicity and therefore the strong tendency for the molecule to adsorb on surfaces [22], this concentration measured do not represent the real concentration of formaldehyde due to the full combustion of one cigarette but a lower limiting value.

The same remark concerning the hydrophilicity and the adsorption tendency of  $\text{H}_2\text{CO}$  may be made for ammonia ( $\text{NH}_3$ ) but this molecule was not detected by THz spectroscopy even at very low pressure. The absence of an ammonia ( $\text{NH}_3$ ) spectral signature in the THz spectra was a surprise considering the numerous strong rotational transitions in the THz frequency range [23] and its previous detection and quantification in the mainstream cigarette smoke by infrared spectroscopy [16, 22]. As an example a strong transition of  $\text{NH}_3$  was expected at around 1214.9 GHz and never detected. By a direct comparison between the intensity of this expected transition and the intensity of the HCN transition observed at 1239.42 GHz (Fig. 2), a predicted detection limit equal to  $64 \text{ ppm} \times \text{m}$  was determined. A similar approach could be done by comparison between the  $15_{1-15} \leftarrow 14_{1-14}$  transition of  $\text{H}_2\text{CO}$  centred at 1047.5 GHz and the  $12 \leftarrow 11$  transition of HCN centred at 1063.0 GHz. In this case a predicted detection limit equal to  $89 \text{ ppm} \times \text{m}$  has been estimated. All quantitative results deduced from the cw-THz analysis are summarized in Table 1.

### 3.3 Comparison of THz spectroscopy with chemical analytical methods

Standard analytical chemistry techniques are currently employed for the detection and the quantification of

| Molecule                | Average concentration | Standard deviation | Detection limit <sup>a</sup> |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|
| HCN                     | 210 ppm               | 11 ppm             | 9 ppm                        |
| CO                      | 1.7%                  | 0.3%               | 0.1%                         |
| $\text{H}_2\text{CO}^b$ | > 386 ppm             | -                  | 114 ppm                      |
| $\text{NH}_3^c$         | -                     | -                  | 82 ppm                       |

<sup>a</sup> Detection limit estimated for a length cell equal to 1280 mm. For  $\text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{NH}_3$ , the detection limits has been estimated by comparison with the intensity of a HCN spectral line (see text)

<sup>b</sup> Only a lower limiting value of the formaldehyde concentration could be done (see text)

<sup>c</sup> Ammoniac has not be observed by CW-THz spectroscopy

**TABLE 1** Quantitative measurements of CO, HCN,  $\text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{NH}_3$  contained in the mainstream smoke of one cigarette deduced from the analysis of the rotational lines recorded by the cw-THz spectrometer

molecular compounds in complex media. In this work, four different methods, currently employed in analytical chemistry, have been performed in order to estimate the quantities of CO, HCN,  $\text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{NH}_3$  issued from the full combustion of a cigarette. The aim of these measurements was the validation of the quantitative results deduced from the cw-THz spectra and the highlighting of the potential of the THz spectroscopy compared to more classical analytical techniques. Table 2 summarizes the four different analytical methods employed and their results are compared to masses per cigarette deduced from the cw-THz concentration measurements. It is important to notice that the mainstream cigarette smoke was prepared in identical conditions for chemical and optical analysis. Contrary to THz spectroscopy, the concentration measurements of HCN,  $\text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{NH}_3$  requires a sampling method (sorbent cartridge or impinger) to capture the gas phase species, the comparison with a standard of calibration and a detection technique adapted to the molecular system studied (IR, colorimetry, UV or conductimetry). The following description of the four measurements illustrates these three points.

Carbon monoxide concentration measurements were performed using a commercial instrument (Hartmann and Braun, Model URAS 10P) based on infrared absorption around  $4.67 \mu\text{m}$ , requiring a gas flow rather than a static smoke sample. Particles and moisture were eliminated from the flow by a heated dust filter and a cooling system [24]. The concentration of CO is deduced from a comparison with a calibrated mixture. A controlled 25% dilution with the ambient air was required in order to avoid any saturation of the absorption signal. Finally, an average mass of carbon monoxide equal to  $17.8 \text{ mg}$  per cigarette was deduced from the infrared absorption analysis. With a standard error of  $4.9 \text{ mg}$ , this measurement agrees well with the CO mass equal to  $13.4 \text{ mg} \pm 2.4 \text{ mg}$  deduced from the concentrations measured by cw-THz spectroscopy. Nevertheless, for the CO detection, taking into account the detection limit of 0.1% in the Table 1 equivalent to a mass of 0.1 mg, the sensitivity of the cw-THz spectrometer is actually weaker than the ultimate sensitivity of the commercial instrument estimated at 5 ppmv corresponding to a mass per cigarette equal to  $17.4 \mu\text{g}$ .

In order to measure the concentration of HCN in the mainstream smoke, the  $\text{CN}^-$  ions were trapped by bubbling in a NaOH solution (0.1 N) and dosing by a colorimetric method.

| Molecule          | Chemical analysis method  | Mass of the compound measured by chemical analysis | Mass of the compound measured by cw-THz spectroscopy | Mass of the compound measured in tobacco research* |
|-------------------|---|--|--|--|
| CO                | Commercial instrument based on infrared absorption measurement  | 17.8 mg $\pm$ 4.9 mg                               | 13.4 mg $\pm$ 2.4 mg                                 | 11.5 mg $\pm$ 2.4 mg <sup>a</sup>                  |
| HCN               | Dosage of the anions CN <sup>-</sup> by a colorimetric method   | > 13.4 $\mu$ g                                     | 160.1 $\mu$ g $\pm$ 8.4 $\mu$ g                      | 200.0 $\mu$ g $\pm$ 22.0 $\mu$ g <sup>b</sup>      |
| H <sub>2</sub> CO | HPLC with UV detection in a DNPH solution   | 103.7 $\mu$ g $\pm$ 2 $\mu$ g                      | > 2.5 $\mu$ g  | 101.9 $\mu$ g $\pm$ 2.3 $\mu$ g <sup>c</sup>       |
| NH <sub>3</sub>   | Dosage of the cations NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> by ion chromatography using conductivity detectors | < 0.4 $\mu$ g                                      | < 39.4 $\mu$ g                                       | 3.0 $\mu$ g $\pm$ 1.0 $\mu$ g <sup>d</sup>         |

\* All these studies used the standard conditions specified by the American F.T.C under which cigarettes should be smoked and are performed for different reference cigarettes. [22]

<sup>a</sup> See reference 25: measurements using a Filtrona ATCOM 302 non-dispersive IR analyser

<sup>b</sup> See reference 15: measurements on whole smoke using FTIR spectroscopy

<sup>c</sup> See reference 14: HPLC measurements using DNPH and Impinger method

<sup>d</sup> See reference 16: measurements using quad quantum cascade laser infrared spectroscopy

**TABLE 2** Masses of CO, HCN, H<sub>2</sub>CO and NH<sub>3</sub> compounds measured in the full mainstream smoke produced by the combustion of a cigarette: comparison between chemical analysis methods and cw-THz spectroscopy. Average values found in the tobacco research literature are cited for each compound

From the NaOH solution, a coloured dye was produced following several reactions previously described [26]. A UV-Visible spectrometer was finally used in order to measure the absorbance at 612 nm and to determine the CN<sup>-</sup> concentration by comparison to a calibrated mixture. Although this is a standard analytical method for the dosage of HCN in gas phase, a concentration of cyanide ions corresponding to an equivalent mass of HCN equal to 13.4  $\mu$ g per cigarette has been detected. This value is very weak compared to the HCN mass of 160.1  $\mu$ g  $\pm$  8.4  $\mu$ g deduced by THz spectroscopy. This large discrepancy seems to be due to the chemical method where interferences occur between the CN<sup>-</sup> anions and other compounds in the mainstream cigarette smoke in the reaction mechanism used to produce the coloured dye. The mass of 13.4  $\mu$ g deduced from the CN<sup>-</sup> dosage has to be considered as the lower limiting value for the mass of HCN contained in the mainstream smoke produced by the combustion of a cigarette. The detectable concentration limit CN<sup>-</sup> ions by this technique has been estimated previously to be 5.7  $\mu$ mol/L [26]. In the present case, this concentration corresponds to a mass of around 3.1  $\mu$ g of HCN per cigarette. This value is close to a mass of 6.9  $\mu$ g deduced from the detection limit of HCN by the cw-THz spectrometer. For a highly polar and reactive molecule as HCN, quantitative measurements by THz spectroscopy appear to be a good alternative to standard chemical analytical methods.

A standard analytical method for the determination of aldehydes and ketones in air ambient has been used in order to quantify the formaldehyde contained in the cigarette mainstream smoke [14]. This technique is based on reacting H<sub>2</sub>CO in gas phase with 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) followed by separation and analysis of the hydrazone derivative by high performance liquid chromatography (HPLC) with ultraviolet detection at 360 nm. By comparison with a standard mixture, the concentrations of the main aldehydes contained in the cigarette smoke have been calculated. A mass of 103.7  $\mu$ g  $\pm$  2  $\mu$ g per cigarette of H<sub>2</sub>CO has been deduced from HPLC measurements, this value reveals a good agreement with similar measurements in a previous work [14]

and does not refute the lowest limit value of 2.5  $\mu$ g deduced from the concentration measurement by cw-THz spectroscopy. Moreover, the results obtained by HPLC showed the presence of a large number of aldehydes and ketones in the mainstream cigarette smoke in agreement with the previous study of Wang et al. [14] This study shows that very weak concentrations of aldehydes and ketones are detectable with this analytical chemical method. In particular, the limit of detection for H<sub>2</sub>CO has been estimated equal to 0.43 ng/mL for an injection volume of 10  $\mu$ L [14]. This concentration corresponds to a mass of 0.09  $\mu$ g lower than the mass of 0.74  $\mu$ g deduced from the detection limit of HCN by the cw-THz spectrometer. For the H<sub>2</sub>CO detection, the sensitivity of the current THz spectrometer has to be increased in order to rival the ultimate sensitivity of the HPLC measurements.

A final analysis of the ammonium cations (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) produced by the trapping in an acid solution of HCl (0.1 N) of the ammonia contained in the cigarette smoke has been performed in order to explain the absence of NH<sub>3</sub> on the THz spectra. The cations NH<sub>4</sub><sup>+</sup> have been quantified with an ion chromatography using conductivity detectors. From the comparison with a calibration mixture, this analytical technique showed a detection limit of 0.06 ppmv for a signal of 0.01 Siemens. This limit was insufficient to detect the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions issued from the ammonia present in the cigarette smoke. Only a superior limit value of 0.4  $\mu$ g per cigarette for the NH<sub>3</sub> mass may be deduced from this analysis. With a mass of 39.4  $\mu$ g deduced from the detection limit of 64 ppm $\times$ m estimated previously, the sensitivity of the cw-THz spectrometer is lower than the ultimate sensitivity of the chemical technique and therefore it does not allow observation of ammonia traces in the mainstream cigarette smoke.

Finally, Table 2 gives the quantities of each compound measured previously with different and specific experimental techniques by several laboratories specialising in tobacco research. The comparison with their measurements reveals a rather good agreement especially when we take into account the differences between the combustion processes used in the experimental protocols. Indeed, the American Federal Trade

Commission (FTC) specifies the standard conditions under which cigarettes should be smoked as a 35 mL puff volume of 2 s duration at an interval of 60 s [22]. Typically, in our experiments, the full combustion of one cigarette required around thirty seconds which is very quick compared to the precedent conditions. The cigarette smoke sampling protocol used in this work did not respect the true inhalation of a smoker: the combustion process was performed at an average continuous flow of at least 5 l/min, as a human breathes 10 l/min of air at rest, but in a discontinuous way. For a smoker these inhalations are even more discontinuous. With a better control of the combustion processes, THz spectroscopy should be an accurate tool for the control of the rates of toxic compounds inhaled by the smoker.

#### 4 Conclusion and future prospects

The aim of this study was to demonstrate the abilities of THz spectroscopy in the detection and the quantification of multiple combustion products in cigarette smoke. The juxtaposition of THz-TDS with cw-THz spectroscopy provided rapid and unambiguous identification and an absolute quantification of several polar compounds such as HCN, CO or H<sub>2</sub>CO. Contrary to chemical analytical methods, THz spectroscopy does not require a sampling method to capture the gas phase species, nor a comparison with a calibration standard, and an adapted detection technique to the molecular system studied. Nevertheless, due to the limited sensitivity of the pulsed and the continuous-wave spectrometers, only a small variety of molecules among the thousands of species presents in cigarette smoke may be detected. As an example, for the detection and the quantification of the different aldehydes and ketones contained in large amount in the cigarette smoke, the sensitivity of the current THz spectrometer has to be increased in order to rival the ultimate sensitivity of the HPLC measurements. Additional polar components present in large concentrations in mainstream cigarettes, such as acetaldehyde, acrolein, formic acid, and acetone should be good candidates for detection with more sensitive THz spectrometers.

Three fundamental steps are needed in order to improve the THz spectrometer sensitivity: the THz radiated power, the detection scheme and the interaction length between radiation and molecules. The increase in the THz power requires advances in the photomixer technology. In the lower part of the spectrum (< 1200 GHz), a vertically integrated spiral antenna which radiated at least twice the power of the present interdigitated photomixer, should raise the potential of the cw-THz spectrometer [8]. A resonant dipole antenna should improve ultimate sensitivity at higher frequencies [27]. Travelling-wave THz photomixer based on a free-space optical-THz phase-matching scheme offers great potential in terms of bandwidth and output THz power and should be a good compromise between the two latter photomixer antennas [28]. However, such a mixer based on a photoconductive process is limited in the  $\mu\text{W}$  range. In a recent study, cw-THz generation using antenna-integrated uni-travelling-carrier (UTC) photodiodes demonstrate the possibility of obtaining more than 10  $\mu\text{W}$  of radiated power at 1 THz [29]. A such mixer associated with a helium-cooled silicon bolometer with an NEP

in the  $10^{-15} \text{ W/Hz}^{1/2}$  which are now available [30] should improve the ultimate sensitivity by several orders of magnitude. Finally, the increase in the propagation lengths appears as the following step of the improvement of the THz radiated. Very sensitive techniques using multipass cells with optical paths up to 50 m [31] or cavity-enhanced absorption spectrometers [32] were already used in THz spectroscopy and allow very weak absorptions. A THz radiated power in the order of one  $\mu\text{W}$  with an improved bolometer NEP of  $10^{-15} \text{ W/Hz}^{1/2}$  and an optical path of 100 m may reduce the cw-THz minimal detectable absorption to  $10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ , predicting the detection of a highly polar molecule such as HCN at concentrations in the order of 1 part per trillion.

**ACKNOWLEDGEMENTS** The authors would like to thanks K. Blary, J. F Lampin and D. Lippens of the IEMN for the development of the semiconductor photomixer, and E. Ferrein, E. Ferreira, C. Roguet and P. Scarabin for their help with the THz-TDS experiments. This work was supported by the Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) and the region Nord Pas De Calais in the framework of an Action de Recherche Concertée d'Incitative Régionale (ARCIR). LPCA is one of the laboratories of the Centre d'Etude et de Recherche LAsEr (CERLA).

#### REFERENCES

- 1 F.C. De Lucia, *Spectroscopy in the THz spectral region*, in: D.M. Mittleman, *Sensing with terahertz radiation* (Springer, Berlin, 2003)
- 2 H. Harde, D. Grischkowsky, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1018 (1994)
- 3 B.L. Yu, Y. Yang, F. Zeng, X. Xin, R.R. Alfano, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 101 108 (2005)
- 4 R.H. Jacobsen, D.M. Mittleman, M.C. Nuss, *Opt. Lett.* **21**, 2011 (1996)
- 5 G. Mouret, W. Chen, D. Boucher, R. Bocquet, P. Mounaix, D. Lippens, *Opt. Lett.* **24**, 351 (1998)
- 6 S.A. Harmon, R.A. Cheville, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2128 (2004)
- 7 A.S. Pine, R.D. Suenram, E.R. Brown, K.A. McIntosh, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 37 (1996)
- 8 G. Mouret, S. Matton, R. Bocquet, F. Hindle, E. Peytavit, J.F. Lampin, D. Lippens, *Appl. Phys. B* **79**, 725 (2004)
- 9 C.H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1975), Chapt. 13, p. 337
- 10 J. Pearce, D.M. Mittleman, *Opt. Lett.* **26**, 2002 (2001)
- 11 R.A. Cheville, D. Grischkowsky, *Opt. Lett.* **20**, 646 (1995)
- 12 R.R. Baker, *Smoke Chemistry in TOBACCO Production, Chemistry and Technology*, ed. by D.L. Davis, M.T. Nielson (Blackwell Science, London, 1999), Chapt. 12, p. 398
- 13 B.D. Morrill, R. Zenobi, *Atmosph. Environ.* **36**, 801 (2002)
- 14 T.L. Wang, H.W. Tong, X.Y. Yan, L.Q. Sheng, J. Yang, S.M. Liu, *Chromatographia* **62**, 631 (2005)
- 15 S. Plunkett, M.E. Parrish, K.H. Shafer, D. Nelson, J. Shorter, M. Zahniser, *Vibrat. Spectrosc.* **27**, 53 (2001)
- 16 R.E. Baren, M.E. Parrish, K.H. Shafer, C.N. Harward, Q. Shi, D. Nelson, J.B. McManus, M. Zahniser, *Spectrochim. Acta A* **60**, 3437 (2004)
- 17 D. Bigourd, A. Cuisset, F. Hindle, S. Matton, E. Ferrein, R. Bocquet, G. Mouret, *Opt. Lett.* **31**, 2356 (2006)
- 18 E.R. Brown, K.A. Mc Intosh, K.B. Nichols, L. Dennis, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 285 (1995)
- 19 S. Matton, F. Rohart, R. Bocquet, G. Mouret, D. Bigourd, A. Cuisset, F. Hindle, *J. Mol. Spectrosc.* **239**, 182 (2006)
- 20 L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, C.D. Benner, M. Birk, R.L. Brown, R.M. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, M.V. Devi, J.M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander-Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.* **96**, 139 (2005)
- 21 H.M. Pickett, R.L. Poynter, E.A. Cohen, *Submillimeter, Millimeter and Microwave Spectral Line Catalog*, access via World Wide Web. (<http://spec.jpl.nasa.gov>) from the Jet Propulsion Lab., Pasadena, CA
- 22 S. Plunkett, M. Parrish, K. Shafer, D. Nelson, J.B. McManus, J.L. Jimenez, M. Zahniser, *Proc. SPIE* **3758**, 212 (1999)

- 23 H. Harde, J. Zhao, M. Wolff, R.A. Cheville, D. Grischkowsky, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6038 (2001)
- 24 N.N.M. Masalehdani, J.L. Potdevin, F. Cazier, D. Courcot, *Int. Conf. on coal fire research 2005*, pp. 101–103
- 25 A.M. Calafat, G.M. Polzin, J. Saylor, P. Richter, D.L. Ashley, C.H. Watson, *Tobacco-Control* **13**, 45 (2004)
- 26 A.E. Lindsay, A.R. Greenbaum, D. O'Hare, *Anal. Chim. Acta* **511**, 185 (2004)
- 27 I.S. Gregory, W.R. Tribe, C. Baker, B.E. Cole, M.J. Evans, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 204 104 (2005)
- 28 S. Matsuura, G.A. Blake, R.A. Wyss, J.C. Pearson, C. Kadow, A.W. Jackson, A.C. Gossard, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2872 (1999)
- 29 H. Ito, F. Nakajima, T. Furuta, T. Ishibashi, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S191 (2005)
- 30 J. Bock, D. Chen, P.D. Mauskopf, A.E. Lange, *Space Sci. Rev.* **74**, 229 (1995)
- 31 V.B. Podobedov, D.F. Plusquellic, G.T. Fraser, *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.* **91**, 287 (2005)
- 32 R. Schiwon, G. Schwaab, E. Bründermann, M. Havenith, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 201 116 (2005)







Le rayonnement Téraherz, ou infrarouge lointain, couvre la bande spectrale de 100 GHz à 10 THz. Cette partie du spectre électromagnétique est encore peu exploitée et a souvent été qualifiée de "gap spectral" en raison des nombreuses difficultés à émettre ce rayonnement à des puissances exploitables. Deux spectromètres dans la gamme THz ont été développés et exploités. Le premier, basé sur la spectroscopie résolue en temps, utilise des impulsions THz et permet d'obtenir un spectre de quelques GHz à 1,2 THz en quelques minutes avec une résolution de l'ordre du GHz. Le second est un spectromètre continu basé sur le photomélange avec une extension spectrale de 3 THz et une pureté spectrale de 5 MHz. Après des descriptions analytiques et des caractérisations expérimentales des dispositifs, nous nous sommes intéressés à l'étude, à la surveillance et à la détection des polluants atmosphériques dans l'infrarouge lointain en exploitant les deux instruments pour l'analyse de la fumée de cigarette qui représente un excellent exemple de milieu hostile. Cette étude révèle la présence d'acide cyanhydrique (HCN), de monoxyde de carbone (CO), et de formaldéhyde (H<sub>2</sub>CO). Les concentrations de ces espèces ont été déduites des formes de raies puis confirmées et comparées à des mesures par méthodes chimiques. La partie fondamentale de ce travail est d'étudier la réponse d'un gaz suite à une excitation subpicoseconde : les signaux de précession libre dans le sulfure de carbonyle (OCS) qui consiste en une série d'impulsions transitoires. Un modèle théorique permet d'interpréter classiquement ces impulsions réémises. La décroissance quasi exponentielle des impulsions transitoires est liée à la largeur de raie des transitions de rotation et les informations d'anharmonicité sont observées sur les formes de ces impulsions qui sont principalement dues à la propagation, à la dispersion et à la distorsion centrifuge.

---

**Mots clés :** Téraherz, Infrarouge lointain, Spectroscopie résolue en temps, Impulsions électromagnétiques ultracourtes, Spectroscopie continue par photomélange, Polluants atmosphériques, Signal de précession libre, Fumée de cigarette.

---

Terahertz or Far Infrared radiation extends from 100 GHz to 10 THz. This frequency range was considered to be a "spectral gap" due to the considerable technological difficulties in producing a tunable source with reasonable emission powers. Two THz spectrometers have been developed and exploited. The first uses THz pulses and is based on Time Domain Spectroscopy. It is capable of providing a spectrum which extends from few GHz to 1.2 THz within few minutes and has a spectral resolution in the order of few GHz. The second instrument generates continuous wave THz by photomixing and can reach up to 3 THz with a spectral purity of 5 MHz. After presenting the analytical descriptions and experimental characterizations of the instruments, we focus on the monitoring and detection of atmospheric pollutants, illustrated by the analysis of cigarette smoke which represents an example of hostile medium. This study reveals the presences of the hydrogen cyanide (HCN), carbon monoxide (CO) and formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) and allows their concentrations to be measured. This analysis is verified by comparison with standard chemical methods. The fundamental part of this work is the study of the gas response after a subpicosecond excitation : the free induction decay of carbonyl sulphide that consists of a series of uniformly spaced subpicosecond commensurate transients. A theoretical model is used to understand the classical phenomena. The quasi exponential decrease of the re-emitted pulses is linked to the spectral width of the rotational transition while the anharmonicity influences the pulse shape due to the propagation, dispersion and centrifugal distortion.

---

**Key words :** Terahertz, Far infrared, Time Domain Spectroscopy, Ultrashort electromagnetism pulses, Continuous spectroscopy by photomixing, atmospheric pollutants, Free Induction Decay, Cigarette smoke.

---

**Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère-Université du Littoral Côte d'Opale  
189A av Maurice Schumann  
59140 DUNKERQUE**