



HAL
open science

Spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences femtosecondes

Julien Mandon

► **To cite this version:**

Julien Mandon. Spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences femtosecondes. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT: . tel-00519027

HAL Id: tel-00519027

<https://theses.hal.science/tel-00519027>

Submitted on 17 Sep 2010

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

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

UNIVERSITÉ PARIS SUD XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY
LABORATOIRE DE PHOTOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE

THÈSE

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

par

Julien MANDON

SPECTROSCOPIE DE FOURIER PAR PEIGNES DE FRÉQUENCES FEMTOSECONDES

Thèse soutenue le 08 décembre 2009 devant le jury composé de :

M ^{me}	ANNE	AMY-KLEIN	Professeur à l'Université Paris-Nord 13	Rapporteur
M.	PHILIPPE	BRÉCHIGNAC	Professeur à l'Université Paris-Sud 11	Président du Jury
M.	MICHEL	HERMAN	Professeur à l'Université Libre de Bruxelles	Rapporteur
M.	MANUEL	JOFFRE	Directeur de Recherche au LOB (École Polytechnique)	Examinateur
M.	GUY	MILLOT	Professeur à l'Université de Bourgogne	Examinateur
M ^{me}	NATHALIE	PICQUÉ	Chargé de Recherche au LPPM (Paris-Sud 11)	Directrice de thèse

Thèse réalisée au Laboratoire de Photophysique Moléculaire

À mes parents,

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été conduits au Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire (PPM) au sein du groupe " Spectroscopie ultrasensible à haute résolution ". Ces travaux ont été financés par une allocation du Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie.

Nathalie PICQUÉ a été à l'origine de ce travail. Elle m'a confié la réalisation d'une source à impulsion courte dans le cadre de mon stage de fin d'étude, puis m'a permis de continuer ma thèse dans le domaine de la spectroscopie de Fourier. Je désire lui témoigner toute ma reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a ainsi accordée et je souhaite que ce travail soit à la hauteur de ses espérances. Sa passion de la recherche et son dynamisme m'ont été d'une aide précieuse lors de ces trois ans de travaux. Je tiens ici à lui témoigner toute mon estime et ma gratitude. Je veux aussi la remercier pour le temps et l'enthousiasme dont elle a fait preuve lors de la relecture de ce mémoire.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury de thèse :
à Monsieur Philippe Bréchnac, Professeur et Directeur du Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire (PPM) de l'Université Paris-Sud, de m'avoir accueilli dans son laboratoire au cours de ces trois années de thèse et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.
à Madame Anne AMY-KLEIN, Professeur au Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) de l'Université Paris XIII, et à Monsieur Michel HERMAN, Professeur au Laboratoire de Chimie Quantique et Photophysique (CQP) de l'Université Libre de Bruxelles, pour avoir accepté d'être les rapporteurs du mémoire, pour l'intérêt qu'ils y ont porté, et pour les différentes remarques constructives dont ils ont fait preuve dans leur rapport.
à Monsieur Manuel JOFFRE, Professeur au Laboratoire d'Optique et Biosciences (LOB) de l'École Polytechnique, ainsi qu'à Monsieur Guy MILLOT, Professeur au Laboratoire Interdisciplinaire CARNOT de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne, pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury. Qu'ils sachent que je suis très honoré par leur présence.

Mes remerciements vont également à Guy GUELACHVILI, Directeur de Recherche Émérite, qui m'a fait partager son expertise en spectroscopie de Fourier. Son œil critique et ses conseils avisés m'ont été d'une grande aide. Je le remercie aussi pour sa gentillesse ainsi que pour sa bonne humeur communicative.

Je tiens également à remercier Monsieur Samson LASAULCE, Chargé de Recherche au Laboratoire des signaux et systèmes (L2S), pour m'avoir formé à l'enseignement, ainsi que mes étudiants de 1^{re} année à l'École Polytechnique pour les prises de tête et les bons moments passés en salle de TP.

Mes connaissances sur les lasers ont été considérablement enrichies, grâce aux collaborations fructueuses qui se sont développées. Je souhaite associer à ces remerciements les Professeurs Evgeni SOROKIN de l'Université Technique de Vienne et Irina T. SOROKINA de l'Université des Sciences et Technologies de Norvège, pour la qualité des conseils qu'ils m'ont prodigués.

Je garderai un très bon souvenir de mon séjour au sein du groupe Laser Spectroscopy du Max-Planck-Institut für Quantenoptik (MPQ) à Garching. Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel et plus particulièrement :

à Monsieur Theodor W. HÄNSCH, Professeur et Directeur du groupe, pour avoir accueilli l'ensemble de notre unité de recherche durant 6 mois, ce qui a contribué au considérable enrichissement de ce travail.

à Birgitta BERNHARDT, pour avoir partagé ses connaissances scientifiques et pour l'aide qu'elle a apporté dans la réalisation de ce travail.

Je pense également à tout le personnel et collègues du PMM, les enseignants, les chercheurs, le personnel administratif, les thésards, les stagiaires et plus particulièrement :

à Marion JACQUEY, Maître de Conférences, pour ses conseils, sa patience et pour m'avoir encouragé au quotidien lors de la rédaction de ce mémoire.

à Joëlle CAILLAUD, Laurent BERGER, Julien VINCENT, André LIMONGI et André SZWEC qui m'ont été d'un grand secours pour la conception et la réalisation des montages expérimentaux.

à Mesdames Valérie GONSARD et Marie-Claire PAUL, pour leur travail indispensable au fonctionnement du PPM.

Un remerciement tout particulier à mon collègue et ami Patrick JACQUET qui m'a scientifiquement aidé et moralement soutenu durant ces travaux. C'est un plaisir d'avoir effectué ce travail en ta présence. J'adore le franc-parler dont tu fais preuve, et je n'oublie pas les excellents moments passés ensemble.

Je finirai par un grand remerciement à mes parents, auxquels je dédie mon mémoire de thèse, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes études.

Nijmegen, le 9 janvier 2010

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	vii
PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL	ix
PROCEEDINGS ET BREVET ISSUS DE CE TRAVAIL	xi
1 INTRODUCTION	1
2 LES PEIGNES DE FRÉQUENCES FEMTOSECONDES EN SPECTROSCOPIE : CONTEXTE ET ENJEUX	5
2.1 LES ENJEUX ACTUELS DE LA SPECTROSCOPIE	5
2.1.1 Étude de l'atmosphère	5
2.1.2 Quelques enjeux fondamentaux en physique moléculaire	7
2.1.3 Applications biologiques ou industrielles	8
2.1.4 Une méthode de spectroscopie universelle	8
2.2 APERÇU DES MÉTHODES DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION FRÉQUEMMENT UTILISÉES	9
2.2.1 La spectroscopie par transformation de Fourier	10
2.2.2 La spectroscopie de haute sensibilité	14
2.3 LA SPECTROSCOPIE PAR PEIGNES DE FRÉQUENCES : ÉTAT DE L'ART	17
2.3.1 Le peigne de fréquences	17
2.3.2 Le peigne de fréquences en spectroscopie	20
2.4 SOLUTIONS PROPOSÉES	33
3 COUPLAGE DES PEIGNES DE FRÉQUENCES AVEC L'INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON	37
3.1 INTRODUCTION	37
3.2 ASSOCIATION DES SOURCES FEMTOSECONDES AVEC L'INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON	38
3.2.1 Vue d'ensemble du projet et principe général	38
3.2.2 Couplage à un laser Cr ⁴⁺ :YAG	39
3.2.3 Élargissement de l'étendue spectrale grâce à une fibre à cristaux photoniques.	47
3.2.4 Couplage à un laser Cr ²⁺ :ZnSe. Démonstration à 4100 cm ⁻¹ (2.4 μm)	51
3.2.5 Synthèse des avantages	55
3.3 AUGMENTATION DE LA SENSIBILITÉ AVEC UNE CUVE MULTIPASSAGE	57
3.4 UNE MEILLEURE SENSIBILITÉ GRÂCE À UNE DÉTECTION RADIOFRÉQUENCE.	60
3.4.1 La spectroscopie par modulation en fréquence (FM) de grande étendue spectrale	62
3.4.2 Mise en œuvre du peigne de fréquences	69
3.5 SPECTROSCOPIE DE DISPERSION	75
3.5.1 Observation d'un phénomène inexpliqué	75
3.5.2 Première démonstration à 6500 cm ⁻¹ (1.5 μm)	76
3.5.3 Démonstration à 4100 cm ⁻¹ (2.4 μm)	77
3.5.4 Explication du phénomène	78

3.5.5	Avantages de l'approche	79
3.6	SYNTHÈSE DES RÉSULTATS	80
3.7	DISCUSSION ET PERSPECTIVES	83
4	SPECTROSCOPIE AVEC DEUX PEIGNES DE FRÉQUENCES FEMTOSECONDES	89
4.1	INTRODUCTION	89
4.2	PRINCIPE PHYSIQUE DE LA MESURE	90
4.2.1	Le principe général	90
4.2.2	La démultiplication des fréquences optiques	92
4.2.3	Contraintes sur le facteur de démultiplication	95
4.3	AVANTAGES ATTENDUS ET RELATION AVEC LA SPECTROSCOPIE DE FOURIER	96
4.3.1	La démultiplication des fréquences optiques - conséquences et avantages	97
4.3.2	Limite de résolution spectrale et temps d'acquisition	100
4.3.3	L'échantillonnage spectral	102
4.3.4	Précision de l'échelle de fréquences	102
4.3.5	Erreurs de phase	104
4.3.6	Place de l'échantillon à analyser - Analogie avec un spectromètre de type de Michelson	104
4.3.7	Résumé des avantages attendus	108
4.4	MISE EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALE	109
4.4.1	Le dispositif optique	109
4.4.2	Le dispositif d'acquisition	112
4.4.3	Stabilisation des sources - Techniques d'asservissement	113
4.4.4	En résumé : l'expérience dans sa globalité	117
4.5	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	118
4.5.1	Spectroscopie en temps réel	119
4.5.2	Spectroscopie à des résolutions extrêmes	121
4.5.3	Spectroscopie de dispersion	127
4.5.4	Amélioration du pas d'échantillonnage spectral - La méthode d'entrelacement	128
4.6	CARACTÉRISTIQUES INSTRUMENTALES	132
4.6.1	Par rapport à la spectroscopie de Fourier traditionnelle	132
4.6.2	Par rapport à l'association du peigne avec l'interféromètre de Michelson	137
4.6.3	Par rapport aux approches de spectroscopie alternatives	139
4.7	CONCLUSION	146
4.7.1	Résumé	146
4.7.2	Perspectives	148
5	CONCLUSION	151
5.1	RÉSUMÉ DES RÉSULTATS	151
5.1.1	Le peigne de fréquences et le spectromètre de Fourier	151
5.1.2	Spectroscopie avec deux peignes de fréquences	154
5.2	PERSPECTIVES	155
	BIBLIOGRAPHIE	157

PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL

- J. MANDON, G. GUELACHVILI, N. PICQUÉ, F. DRUON et P. GEORGES : Femtosecond laser Fourier transform absorption spectroscopy. *Opt. Lett.*, 32(12):1677–1679, 2007.
- J. MANDON, G. GUELACHVILI et N. PICQUÉ : Frequency-modulation Fourier transform spectroscopy: a broadband method for measuring weak absorptions and dispersions. *Opt. Lett.*, 32(15):2206–2208, 2007.
- E. SOROKIN, I. T. SOROKINA, J. MANDON, G. GUELACHVILI et N. PICQUE : Sensitive multiplex spectroscopy in the molecular fingerprint 2.4 μm region with a Cr^{2+} :ZnSe femtosecond laser. *Opt. Express*, 15(25):16540–16545, 2007.
- J. MANDON, E. SOROKIN, I. T. SOROKINA, G. GUELACHVILI et N. PICQUÉ : Supercontinua for high-resolution absorption multiplex infrared spectroscopy. *Opt. Lett.*, 33(3):285–287, 2008.
- E. SOROKIN, V. L. KALASHNIKOV, J. MANDON, G. GUELACHVILI, N. PICQUÉ et I. T. SOROKINA : Cr^{4+} :YAG chirped-pulse oscillator. *New J. of Phys.*, 10(8):083022(1–13), 2008.
- J. MANDON, G. GUELACHVILI et N. PICQUÉ : Fourier transform spectroscopy with a laser frequency comb. *Nature Photon.*, 3:99–102, 2009.
- P. JACQUET*, J. MANDON*, B. BERNHARDT, R. HOLZWARTH, G. GUELACHVILI, T. W. HÄNSCH et N. PICQUÉ : Precision frequency comb Fourier transform spectroscopy. Soumis, 2009. (*: these authors contributed equally).
- J. MANDON, G. GUELACHVILI, I. T. SOROKINA, E. SOROKIN, V. L. KALASHNIKOV, T. W. HÄNSCH et N. PICQUÉ : Cavity-enhanced dispersion spectroscopy. En préparation, 2009.
- J. MANDON, P. JACQUET, B. BERNHARDT, G. GUELACHVILI, T. W. HÄNSCH et N. PICQUÉ : Laser femtosecond frequency combs for broadband molecular spectroscopy. Soumis, 2009.

PROCEEDINGS ET BREVET ISSUS DE CE TRAVAIL

- J. MANDON, G. GUELACHVILI, F. DRUON, P. GEORGES et N. PICQUÉ : Doppler-limited multiplex sensitive spectroscopy with frequency combs. *In CLEO/Europe and IQEC 2007 Conference Digest*, page JSIII_4 (1page). Optical Society of America, 2007.
- J. MANDON, G. GUELACHVILI et N. PICQUÉ : Broad spectral bandwidth frequency-modulation spectroscopy. *In CLEO/Europe and IQEC 2007 Conference Digest*, page ID3_2 (1 page). Optical Society of America, 2007.
- J. MANDON, E. SOROKIN, I. T. SOROKINA, G. GUELACHVILI et N. PICQUÉ : Infrared frequency combs and supercontinua for multiplex high sensitivity spectroscopy. *Ann. Phys. Fr.*, 32(2-3):199–202, 2007.
- P. JACQUET*, J. MANDON*, B. BERNHARDT, R. HOLZWARH, G. GUELACHVILI, T. W. HÄNSCH et N. PICQUÉ : Frequency comb Fourier transform spectroscopy with kHz optical resolution. *In Fourier Transform Spectroscopy*, page FMB2 (3 pages). Optical Society of America, 2009. (*: contributed equally).
- B. BERNHARDT, J. MANDON, P. JACQUET, M. JACQUEY, A. OZAWA, R. HOLZWARH, G. GUELACHVILI, T. W. HÄNSCH et N. PICQUÉ : Laser frequency combs for molecular fingerprinting. *In the 22nd Annual Meeting of The IEEE Lasers & Electro-Optics Society*, numéro ThB4 (2pages), 2009.
- N. PICQUÉ, G. GUELACHVILI et J. MANDON : Fourier transform spectrometer with a frequency comb light source, Juillet 2009. International application No. PCT/IB2009/006282. Applicants: Centre National de la Recherche Scientifique, Université Paris-Sud.

Chapitre 1

INTRODUCTION

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire concernent le domaine de la spectroscopie d'absorption multiplex. Mon projet de thèse a consisté à développer et étudier deux nouvelles approches dont les concepts fondamentaux sont ceux de la spectroscopie par transformation de Fourier. Ces approches se basent sur l'utilisation de nouvelles sources lumineuses : les peignes de fréquences. Ce mémoire décrit le principe, le développement et les caractéristiques de ces méthodes ainsi que leurs conséquences pour l'analyse de spectres moléculaires.

La spectroscopie optique est un ensemble de techniques d'analyse optique de la matière en phase gazeuse, liquide ou solide, pour des applications nombreuses sans cesse renouvelées et qui offre des opportunités présentes et futures. Le plus souvent, ces techniques permettent de sonder de manière non destructive, locale et rapide. Jusqu'à présent de nombreuses méthodes différentes de spectroscopie ont été mises au point. Chacune d'elles apporte des caractéristiques uniques, en termes de couverture spectrale, de sensibilité, de temps d'acquisition, etc., permettant de répondre à certains enjeux et préoccupations.

C'est au milieu du XX^{ième} siècle que deux grandes avancées majeures sont à l'origine de la majorité des méthodes de spectroscopie actuelles. La première est la mise en application de l'interféromètre qui a donné naissance à la spectroscopie de Fourier, la seconde est la découverte expérimentale de l'émission laser qui a permis le développement de méthodes de spectroscopie laser.

La spectroscopie par transformation de Fourier fait partie des avancées majeures en instrumentation scientifique. En 1950, sous l'impulsion de P. Jacquinot, l'interféromètre de Michelson a été perfectionné par P. Connes et J. Connes, afin de révéler tout son potentiel. Et dès 1970, l'ensemble des principes de base ont été pleinement mis en œuvre. Motivée initialement par le besoin d'explorer le domaine infrarouge, la réalisation d'un spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre à deux ondes de Michelson a surpassé très rapidement l'ensemble des techniques concurrentes dans l'ensemble de la gamme spectrale s'étendant de l'infrarouge à l'ultra-violet. Les avancées successives de son développement ont concerné sa capacité à enregistrer des spectres sur un très large domaine spectral et à très haute résolution, la précision et l'exactitude des fréquences mesurées, sa capacité à la mesure de paramètres spectraux comme la forme des raies et l'intensité des transitions. Dès lors, le spectromètre de Fourier a été à l'origine de beaucoup de découvertes scientifiques.

Associé à une source incohérente de grande étendue spectrale, le spectromètre de Fourier est devenu l'outil d'analyse idéal pour l'identification et l'analyse simultanées de nombreuses espèces moléculaires. Il améliore jusqu'à un million fois le temps nécessaire à l'enregistrement des spectres par rapport à l'utilisation d'une approche séquentielle pour des limites de réso-

lution et des rapports signal sur bruit identiques. En outre, c'est l'un des seuls outils capable de sonder efficacement l'infrarouge, zone spectrale caractérisée par l'inexistence de barrettes de détecteurs, rendant difficile ou impossible la conception de spectromètres dispersifs.

Aujourd'hui, le spectromètre de Fourier est l'outil de diagnostic le plus répandu. Il est indispensable dans les laboratoires de recherche mais aussi dans l'industrie. Sa capacité d'analyse globale en fait un outil très populaire dans de nombreux domaines d'applications tels que la physique, la chimie, la biologie, la médecine ou l'industrie. Ses principales utilisations concernent l'identification et la quantification de nombreuses espèces ou bien la compréhension de la structure de la matière.

La naissance des lasers dans les années 1960 a permis la conception de nouvelles méthodes de diagnostic optique modernes extrêmement sensibles, permettant d'obtenir des informations spectroscopiques complémentaires à celles qui sont fournies par les méthodes de spectroscopie par transformation de Fourier. Les transitions moléculaires et atomiques peuvent désormais être sondées rapidement avec une limite de résolution spectrale inférieure au mégahertz, mais sur des domaines spectraux extrêmement limités.

Avec le développement des lasers, les caractéristiques des méthodes de spectroscopie laser se sont perfectionnées. Avec l'amélioration de la pureté spectrale, de la qualité de faisceau, de la plage d'accordabilité, de nouvelles approches ont vu le jour permettant d'améliorer sans cesse la limite de résolution des spectres acquis et la sensibilité de détection. Des techniques de stabilisation en fréquence ont été développées afin d'améliorer la précision des mesures de paramètres spectraux. Plus globalement, de nouvelles sources plus performantes et fortement accordables, comme les lasers à solide, les diodes laser ou les lasers à cascade quantique, sont apparues permettant d'accéder à de nombreux domaines spectraux différents.

En outre, l'utilisation des lasers a donné un rôle important à l'interféromètre à ondes multiples inventé par C. Fabry et A. Pérot en 1899 [1], dans les approches très sensibles.

À la fin des années 1990, une nouvelle catégorie de laser est apparue, celle des peignes de fréquences femtosecondes. Ces lasers [2; 3] sont la convergence entre les lasers impulsifs à modes verrouillés en phase et les lasers stabilisés utilisés en métrologie des fréquences. En contrôlant la phase et la fréquence de répétition des impulsions émises, le spectre d'une source peigne de fréquences, composé de modes d'émission régulièrement espacés appelés dents du peigne, est parfaitement déterminé. Autrement dit, la source peigne de fréquences est équivalente à plusieurs milliers de lasers monofréquences dont les fréquences d'émissions sont parfaitement connues.

Dès son apparition, le peigne de fréquences a révolutionné le monde de la métrologie [4; 5]. En effet, une unique source de lumière permet dès lors de mesurer n'importe quelle fréquence optique avec une très grande exactitude, rendant obsolète les longues chaînes de conversion optique [6] difficiles à mettre en œuvre. La simplicité d'utilisation de la source peigne de fréquences en métrologie est telle par rapport à toutes les autres méthodes inventées jusque-là, qu'en 2005 le prix Nobel de Physique a été décerné aux Professeurs John L. Hall et Theodor W. Hänsch, pour leurs contributions au développement de la spectroscopie laser de précision principalement pour les techniques utilisant les peignes de fréquences optiques. La première

démonstration en métrologie des fréquences optiques utilisant un peigne de fréquences a été réalisée en 1999 [4].

Actuellement, les peignes de fréquences permettent de couvrir de nombreuses régions spectrales, allant de l'ultra-violet [7; 8] à l'infrarouge [9; 10] en passant par le visible. Ils se montrent attractifs pour de nombreuses applications et notamment pour la spectroscopie optique.

Comme le spectre d'un peigne de fréquences est composé des milliers de dents monochromatiques réparties uniformément sur un large domaine spectral, il était normal de penser à les utiliser pour le diagnostic optique ayant des caractéristiques de large couverture spectrale. Lorsque j'ai commencé ma thèse, différentes approches avaient été proposées [11; 12; 13], mais aucune des méthodes de spectroscopie ne permettait de satisfaire simultanément toutes les exigences actuelles de la spectroscopie moléculaires. C'est-à-dire obtenir une méthode simple et robuste donnant accès à l'enregistrement de spectres à haute résolution sur une grande étendue spectrale, avec une bonne sensibilité et une grande précision de mesure.

Plan de la thèse

L'équipe au sein de laquelle j'ai effectué ma thèse joue un rôle majeur pour l'instrumentation en spectroscopie de Fourier depuis les années 1960, grâce à la conception de nouvelles méthodes de spectroscopie infrarouge. G. Guelachvili, membre de l'équipe, a été l'un des doctorants travaillant dans l'équipe de P. Connes et J. Connes. Aujourd'hui c'est sous la direction de N. Picqué qu'avec succès, des méthodes originales sont développées, dont les caractéristiques sont sensibilité et exactitude sur de grands domaines spectraux. Ces méthodes sont essentiellement basées sur le développement et l'association de moyens interférométriques et de lasers.

C'est dans ce contexte que j'ai effectué ma thèse dont l'objectif principal a été le développement de deux méthodes de spectroscopie par transformation de Fourier utilisant les peignes de fréquences. La première méthode peut être vue comme un perfectionnement des méthodes de spectroscopie de Fourier traditionnelles, améliorant significativement les caractéristiques des spectres enregistrés. La seconde méthode va au delà. Elle propose une approche radicalement différente et constitue à elle seule un nouveau type de spectromètre de Fourier. Ce manuscrit me permet de présenter mon travail au cours de ces trois dernières années, il s'organise comme suit :

Le second chapitre est dédié à la description du contexte et des motivations de la spectroscopie par peignes de fréquences. Je présente en premier lieu certains des enjeux actuels et futurs dans le domaine de la spectroscopie optique. Ensuite, les principales méthodes actuelles de spectroscopie d'absorption sont présentées de manière concise afin de souligner leurs avantages mais aussi leurs limitations qui ne permettent plus de répondre aux enjeux actuels. Les caractéristiques du peigne de fréquences sont décrites puis un état de l'art des méthodes de spectroscopie utilisant cette source est donné. Enfin, les orientations choisies dans ce travail sont abordées de manière très générale. Également dans ce chapitre sont introduites les notions utilisées par la suite.

Le chapitre 3 est consacré à la description de la première des deux approches de spectroscopie par transformation de Fourier que j'ai développées. Elle consiste à associer au spectromètre de Fourier basé sur un interféromètre de Michelson la source peigne de fréquences, afin de développer une méthode de spectroscopie multispectrale plus performante que celles qui existent. Je décris la mise en application et les possibilités offertes lorsque la source peigne de fréquences est directement associée au spectromètre. Comme démonstration, des spectres moléculaires enregistrés autour de 6500 cm^{-1} ($1.5\ \mu\text{m}$) et 4100 cm^{-1} ($2.4\ \mu\text{m}$) sont commentés. Ensuite, les améliorations possibles autour et sur le spectromètre en lui-même sont décrites afin de l'adapter parfaitement à l'étude de la source de lumière, permettant de bénéficier de toutes les caractéristiques du peigne de fréquences. Enfin, je mets en évidence expérimentalement un phénomène intéressant pour la spectroscopie sensible, découvert par hasard et jamais rapporté jusqu'à présent, qui est lié à l'utilisation de lasers à modes verrouillés pour la spectroscopie à haute résolution.

Le chapitre 4 présente le développement de la seconde approche de spectroscopie par transformation de Fourier sur laquelle j'ai travaillé. Basée sur l'analyse du battement de deux sources peigne de fréquences, cette méthode novatrice se propose d'atteindre des performances inégalées. Après avoir discuté des liens existant entre cette approche et la spectroscopie de Fourier traditionnelle afin de mettre en évidence ses points clés, la méthode est caractérisée grâce à l'enregistrement de spectres moléculaires en utilisant de deux sources laser à fibre dopée à l'Erbium émettant dans la région spectrale du proche infrarouge autour de 6500 cm^{-1} ($1.5\ \mu\text{m}$). Les caractéristiques offertes en termes de limite de résolution, de temps d'acquisition et de sensibilité, sont mises en évidence et discutées.

Enfin le cinquième et dernier chapitre résume l'ensemble des résultats obtenus et montre quelques unes des perspectives offertes par le travail présenté et celles de notre équipe.

Chapitre 2

LES PEIGNES DE FRÉQUENCES FEMTOSECONDES EN SPECTROSCOPIE : CONTEXTE ET ENJEUX

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les enjeux actuels de la spectroscopie d'absorption. Dans une seconde partie, un aperçu des méthodes de spectroscopie traditionnelles est donné, permettant de comprendre quelles sont leurs limitations et pourquoi elles ne sont pas à même à répondre aux nouveaux enjeux actuels. Dans cette partie les notions utilisées tout au long de ce mémoire sont également introduites. Puis après avoir défini le peigne de fréquences, une description des méthodes de spectroscopie où il est utilisé est rapportée. Enfin dans une dernière partie, une vision d'ensemble des solutions proposées par la suite est relatée.

2.1 Les enjeux actuels de la spectroscopie

De manière simple, la spectroscopie peut être définie comme l'étude des interactions entre la lumière et la matière. Au laboratoire, la spectroscopie offre de nombreuses possibilités d'observation et de compréhension des phénomènes chimiques et physiques. Par exemple, les méthodes spectroscopiques utilisées permettent de comprendre la cinétique de réactions chimiques et de saisir comment l'énergie se propage d'une molécule à l'autre (c.-à-d. les effets collisionnels affectés à l'environnement moléculaire comme l'élargissement et le décalage des transitions en fonction du milieu). Dans de nombreuses applications techniques, la spectroscopie joue un rôle essentiel, comme dans l'étude de phénomènes de combustion ou de réactions atmosphériques. Les spectres moléculaires enregistrés sont les outils de base essentiels à toutes les applications impliquant la spectroscopie.

Dans cette partie, nous allons à travers quelques exemples souligner les principaux enjeux de la spectroscopie pour lesquels les méthodes développées dans ce mémoire sont potentiellement à même de répondre.

2.1.1 Étude de l'atmosphère

La spectroscopie est un outil qui permet d'étudier les atmosphères planétaires. Afin d'interpréter ces observations, il est nécessaire de disposer de données précises sur les fréquences des raies d'absorption et leurs intensités, mais également sur l'évolution de leurs formes avec la pression et la température.

Un parfait exemple de problème expérimental et théorique sans solution actuellement et qui concerne directement le réchauffement climatique est celui du continuum de la vapeur d'eau [14; 15]. L'interprétation actuellement acceptée (pour une grande partie du continuum) est qu'il est dû aux ailes lointaines des transitions moléculaires. D'autres contributions moins

bien définies existent également. Elles sont éventuellement dues à l'absorption induite par les collisions et aux complexes de Van der Waals [16]. D'autres types de continuums existent. C'est le cas pour le continuum du dioxygène [17] et celui du diazote [18]. L'absorption induite par N_2 et O_2 est un phénomène qui, bien que faible, peut être observé du fait de leur grande abondance dans l'atmosphère.

Pour avancer dans la compréhension de l'origine du fond continu de la vapeur d'eau et afin d'améliorer les modèles théoriques permettant d'estimer l'importance des mécanismes chimiques et thermiques dans l'atmosphère, il est nécessaire d'étudier en laboratoire de manière minutieuse les profils des transitions moléculaires [19]. En effet, la grande qualité des données expérimentales pourrait permettre d'envisager une caractérisation très fine de l'influence des profils spectraux d'intensité très faible, au centre comme sur les ailes lointaines des transitions moléculaires. Des approches de spectroscopie laser [20; 21] et de spectroscopie de Fourier [22] sont utilisées pour mesurer les différents paramètres des transitions moléculaires. Cependant, la volonté d'étudier des effets de plus en plus fins [19] nécessite des approches de spectroscopie toujours plus sensibles et précises. Or comme nous le verrons par la suite, les approches actuelles les plus sensibles sont inaptes à produire rapidement des résultats sur de grands domaines spectraux. Quant aux approches traditionnelles de spectroscopie par transformation de Fourier, elles ne sont plus assez sensibles ou difficilement mises en application, par rapport aux approches de spectroscopie laser pour détecter les transitions les plus faibles et apprécier leurs contributions. On le constate notamment dans [22], où des longueurs effectives d'absorption de plus de 800 m doivent être utilisées.

Des outils de diagnostics combinant à la fois les avantages de sensibilité, de précision, de bonne limite de résolution, d'une couverture spectrale importante et d'accessibilité sont donc nécessaires.

D'un point de vue beaucoup plus applicatif, comme depuis ces quelques dernières années les préoccupations environnementales sont au coeur des débats publics d'aujourd'hui, des nouveaux projets se développent avec pour ambition la recherche et l'analyse de la réactivité de certains polluants, aérosols ou suies présents dans l'atmosphère [23]. Ces préoccupations environnementales entraînent également des demandes en laboratoire. En effet, l'analyse et la compréhension des résultats obtenus sur le "terrain" doivent obligatoirement passer par la détermination des propriétés optiques des particules sondées. La caractérisation spectrale à haute résolution d'espèces telle que CH_4 , N_2O , H_2O et NO est essentielle, et un énorme travail d'accumulation de données de précision et d'interprétation est nécessaire. Là encore des instruments de spectroscopie combinant à la fois sensibilité, précision et de couverture spectrale sont donc nécessaires pour accélérer l'accumulation de données. Une fois de plus, l'utilisation des lasers accordables n'est pas pratique pour mener des études globales sur l'ensemble des molécules à étudier [24; 25] et la spectroscopie de Fourier n'est pas à même d'atteindre les mêmes sensibilités de détection ou précisions de mesure.

2.1.2 Quelques enjeux fondamentaux en physique moléculaire

Les instruments utilisés pour la spectroscopie d'absorption par transformation de Fourier, décrits dans la section suivante de ce chapitre, ont permis d'obtenir d'importants résultats en physique moléculaire, grâce à des études de plus en plus détaillées à haute résolution de tous les domaines spectraux compris entre l'ultraviolet et les micro-ondes. D'un point de vue fondamental la spectroscopie moléculaire a comme premier objectif d'investiguer les fonctions d'onde et niveaux énergétiques des molécules. L'analyse des spectres (intensité, position, élargissement, forme du profil) permet d'améliorer la connaissance de la structure intrinsèque des molécules et leur état électronique, vibrationnel et rotationnel. Elle permet ainsi d'améliorer, de valider ou non les modèles théoriques existants [26]. L'amélioration des paramètres moléculaires expérimentaux et *ab initio* sur des systèmes simples permet d'améliorer l'analyse de spectres expérimentaux. En plus d'un gain de temps, les prévisions *ab initio* sont utiles dans le cas de molécules indéterminées, instables, ou dangereuses. En outre, la physique moléculaire permet de tester les lois fondamentales de la mécanique quantique sur des systèmes simples et bien contrôlés mais également d'étudier et de comprendre certains de ses mécanismes [27; 28; 29].

L'exploration de nombreux aspects fondamentaux nécessite des approches de spectroscopie autorisant l'acquisition de spectres à haute résolution spectrale et de grande précision sur un large domaine spectral. C'est par exemple le cas avec les techniques de photoassociation qui se montrent très performantes pour la détermination de propriétés atomiques telles que la durée de vie d'états excités d'atomes et qui surtout ouvre la voie vers l'étude des molécules froides [30; 31; 32]. En effet, la photoassociation permet de former des molécules par collision de deux atomes avec une vitesse relative faible dans un champ laser. Afin d'étudier, entre autres, la dynamique de réaction chimique de systèmes de très faible énergie [33], le besoin d'approches de spectroscopie permettant de très haute résolution et une très grande sensibilité sur un très grand domaine spectral est très fort [34]. Or aujourd'hui ni les caractéristiques des approches de spectroscopie laser, ni celles des approches de spectroscopie de Fourier ne permettent de répondre facilement à ces attentes.

Un autre exemple de test fondamental est celui qui concerne la validité du postulat de symétrisation et du théorème de spin-statistique énoncé par Pauli [35]. En mécanique quantique, le postulat de symétrisation est à la base de la description de systèmes contenant plusieurs particules identiques et indiscernables et de phénomènes fondamentaux. Le postulat de symétrisation impose à la fonction d'onde totale d'un système contenant des particules indiscernables d'être soit symétrique, soit antisymétrique par rapport à toute permutation de ces particules. Depuis le début des années 90, quelques expériences essaient de mettre en évidence un système physique dans un état de symétrie interdit par le postulat de symétrisation [36; 37; 38].

Une approche consiste à tenter la détection de transitions moléculaires bien choisies [39]. En effet, une conséquence du postulat de symétrisation est l'interdiction de certaines transitions moléculaires. La spectroscopie moléculaire d'absorption ultrasensible apparaît donc un outil de choix pour la réalisation de ces tests fondamentaux.

Pour ces applications, des approches de spectroscopie très sensibles et adaptées à l'étude d'une grande variété de systèmes sont nécessaires. Généralement, ce sont les méthodes de spectroscopie par lasers accordables qui sont utilisées [39], car ce sont les approches les plus sensibles. Cependant à cause de la technologie des lasers accordables, certaines régions spectrales restent inaccessibles et surtout ces approches très complexes ne permettent pas de sonder simultanément plusieurs transitions "interdites". Le développement de nouvelles approches simples à mettre en œuvre, à la fois sensibles, précises et bénéficiant des avantages de la spectroscopie de Fourier permettrait d'augmenter les chances de détecter une ou plusieurs transitions interdites.

2.1.3 Applications biologiques ou industrielles

Parmi les nombreuses applications où la spectroscopie d'absorption est utilisée, on peut citer : la détection d'impuretés dans la fabrication de semi-conducteurs [40], la détection de maladies respiratoires [41], la mesure de concentration d'éthylène dégagé lors du stockage de fruits [42], ou la détection d'agents biologiques et d'explosifs [43]. Ces applications profitent du développement des approches de spectroscopie laser sensibles comme les oscillateurs paramétriques optiques [44] et des lasers à cascade quantique [45]. Cependant à cause de l'utilisation de ces sources, qui restreignent le domaine spectral qu'il est possible de sonder, le nombre d'espèces moléculaires différentes qui peuvent être détectées avec un seul outil d'analyse est très faible. Or l'analyse de souffle d'un humain, par exemple, contient plus de 1000 biomarqueurs différents. Présents en faible quantité [46], ils sont tous susceptibles d'apporter une information différente sur une possible maladie. Les méthodes sensibles utilisées actuellement sont généralement dédiées à la détection d'une seule espèce moléculaire, elles sont donc peu efficaces dans ce type d'applications. Les outils de la spectroscopie de Fourier sont quant à eux, encore une fois, incapables d'atteindre une sensibilité de détection suffisante. Aucune des méthodes de spectroscopie actuelles ne permet donc de répondre totalement à l'ensemble de ces besoins. De nouveaux outils sont nécessaires. En plus de permettre la détection de molécules à l'état de traces sur un large domaine spectral, ils doivent rester simples d'utilisation, peu encombrants et peu coûteux afin d'être utilisés dans un maximum d'applications.

2.1.4 Une méthode de spectroscopie universelle

Le nombre d'applications aussi bien fondamentales que techniques où la spectroscopie est utilisée ne cesse d'augmenter depuis ces vingt dernières années. Les instruments actuels de la spectroscopie, basés sur l'utilisation du spectromètre de Fourier ou de lasers accordables, ont permis de répondre à de nombreux besoins notamment dans le domaine de la physique moléculaire. Cependant, les attentes actuelles sont de plus en plus exigeantes en termes de précision, sensibilité, couverture spectrale mais aussi en termes d'encombrement, de poids et de coût. Les outils d'aujourd'hui ne permettent pas de répondre à tous ces critères.

La méthode d'analyse globale idéale permettant de répondre aux nouveaux enjeux doit posséder cinq caractéristiques essentielles.

La première est la largeur du domaine spectral qu'il est possible d'explorer. Plus le domaine

spectral est étendu, plus il est possible d'observer de nombreuses espèces simultanément ou bien plus il est possible de sonder les différents niveaux d'énergie d'une espèce donnée, permettant la détermination de ses paramètres spectroscopiques.

La seconde est la limite de résolution. L'accès à la haute résolution permet une grande distinction entre les différentes espèces sondées. Elle est entre autres nécessaire pour l'étude de molécules froides ou de systèmes dans l'infrarouge lointain.

Le troisième critère est la sensibilité ou la limite de détection. Plus la méthode de spectroscopie est dite sensible, et plus la détection de très faibles transitions est possible. La sensibilité détermine notamment la possibilité d'étudier des transitions appartenant à des bandes chaudes ou harmoniques, à des isotopologues, ou bien à des espèces présentes à l'état de trace.

Le quatrième atout essentiel de la méthode "parfaite" est sa capacité à permettre l'étude de phénomènes temporels, par exemple l'étude d'espèces transitoires lors de réactions chimiques. Avec des temps d'enregistrement très courts, l'étude de ces phénomènes est alors possible.

Enfin, la dernière caractéristique essentielle est la précision et l'exactitude des échelles en nombres d'ondes et en intensité qui permettent l'identification sans équivoque des espèces sondées et la détermination de leurs concentrations. Cette caractéristique est aussi importante d'un point de vue fondamental pour l'amélioration des mesures sur les profils spectraux des transitions moléculaires.

2.2 Aperçu des méthodes de spectroscopie d'absorption fréquemment utilisées

Dans ce mémoire, afin de comparer les différentes approches de spectroscopie d'absorption, nous utilisons la notion de sensibilité. Avant de donner un aperçu de ces approches, nous donnons une définition de cette notion.

La spectroscopie d'absorption en phase gazeuse est régie par la loi de Beer-Lambert. La loi établit qu'il y a une dépendance exponentielle entre la transmission de la lumière à travers un gaz, le coefficient d'absorption de cette substance, et la longueur de l'enceinte où est contenu le gaz. L'absorption est reliée à l'atténuation de la lumière par l'équation :

$$I_t(\tilde{\nu}) = I_i(\tilde{\nu})\exp(-\alpha(\tilde{\nu})L)$$

où $\tilde{\nu}$ est le nombre d'ondes optique considéré (en cm^{-1}), I_i et I_t sont respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise, $\alpha(\tilde{\nu})$, exprimé en cm^{-1} , est le coefficient d'absorption et L la longueur d'absorption, c'est-à-dire la longueur effective sur laquelle le faisceau lumineux sonde l'échantillon étudié. Si le coefficient d'absorption est petit, en effectuant un développement de Taylor au premier ordre, on peut écrire :

$$I_i - I_t = I_i\alpha L$$

On appelle communément la sensibilité, le plus petit coefficient d'absorption détectable

α_{min} d'un spectre. Ce coefficient est approximé par :

$$\alpha_{min} \simeq \frac{1}{L \times S/B}$$

avec S/B le rapport signal sur bruit du spectre, S le signal mesuré étant égal à I_i et B le niveau de bruit ($\simeq I_i - I_t$). Ce coefficient est généralement donné en cm^{-1} , et plus il est petit, meilleure est la sensibilité. Pour l'améliorer, deux solutions existent. La première est d'augmenter la longueur d'absorption sans dégrader le rapport signal sur bruit du spectre. La seconde consiste à trouver un moyen pour minimiser le bruit du signal acquis. Dans ce mémoire le terme "sensibilité" désigne le coefficient α_{min} .

La sensibilité, comme nous venons de la définir, ne permet pas cependant de comparer efficacement des méthodes de spectroscopie entre elles. En effet, il suffirait de moyenner dans le temps de nombreuses acquisitions faites avec n'importe laquelle des méthodes pour égaler celle qui se dit la plus sensible. De plus elle ne tient pas compte de certaines caractéristiques essentielles comme la largeur du domaine spectral sondé ou la limite de résolution des spectres obtenus.

Une grandeur plus apte à comparer les différentes méthodes est définie comme le plus petit coefficient d'absorption détectable sur une seconde de temps de mesure et par élément spectral. Comme précédemment, plus cette grandeur est faible, meilleure est en théorie la méthode. Elle s'exprime en général en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$, et nous la calculons par la formule :

$$\alpha_{min} \sqrt{\frac{T}{M}} = \frac{1}{L \times S/B} \times \sqrt{\frac{T}{M}}$$

avec T le temps d'acquisition en seconde et M le nombre d'éléments spectraux indépendants constituant le spectre. M est directement relié à la largeur du domaine spectral sondé $\Delta\nu$ et à la limite de résolution spectrale $\delta\nu$ par la relation : $M = \Delta\nu / \delta\nu$. Par la suite, le terme "sensibilité à 1 s de temps de mesure par élément spectral" est utilisé pour la désigner.

Même si avec une telle définition, on tient compte de la limite de détection, du temps d'acquisition, de la largeur du domaine spectral sondé, cette grandeur ne permet pas à elle seule de juger de la qualité ou de la complexité d'une méthode ; elle ne doit donc pas être considérée comme un élément de référence absolu.

2.2.1 La spectroscopie par transformation de Fourier

La spectroscopie par transformation de Fourier est apparue à la fin des années 1950, et il n'aura fallu attendre que 20 ans entre la mise en évidence de ses principes de base et leurs pleines mises en œuvre. De par ses caractéristiques, la spectroscopie de Fourier a véritablement révolutionné le monde de l'instrumentation scientifique de la seconde moitié du XX^{ème} siècle. C'est encore à ce jour la seule approche de spectroscopie très large bande à haute résolution. Ses applications sont liées à toutes les disciplines qui nécessitent l'identification d'éléments ou la compréhension de la structure de la matière. Les outils de la spectroscopie de Fourier permettent la mise en œuvre de nombreuses techniques comme la spectro-imagerie,

la spectroscopie résolue en temps ou la spectroscopie sélective. Les spectromètres de Fourier sont aujourd'hui des produits commerciaux robustes et simples d'utilisation, proposés par plusieurs compagnies industrielles.

2.2.1.1 Principe de la spectroscopie de Fourier

La spectroscopie de Fourier est une spectroscopie interférentielle à deux ondes avec comme instrument de base l'interféromètre de Michelson dont le schéma est donné sur la figure 2.1. Le rôle de cet instrument est de démultiplier les fréquences optiques vers un domaine de fréquences beaucoup plus faibles afin de pouvoir les mesurer. L'instrumentation utilisée en spectroscopie de Fourier pour la moyenne résolution est très bien résumé dans un ouvrage intitulé : Fourier Transform Infrared Spectrometry [47].

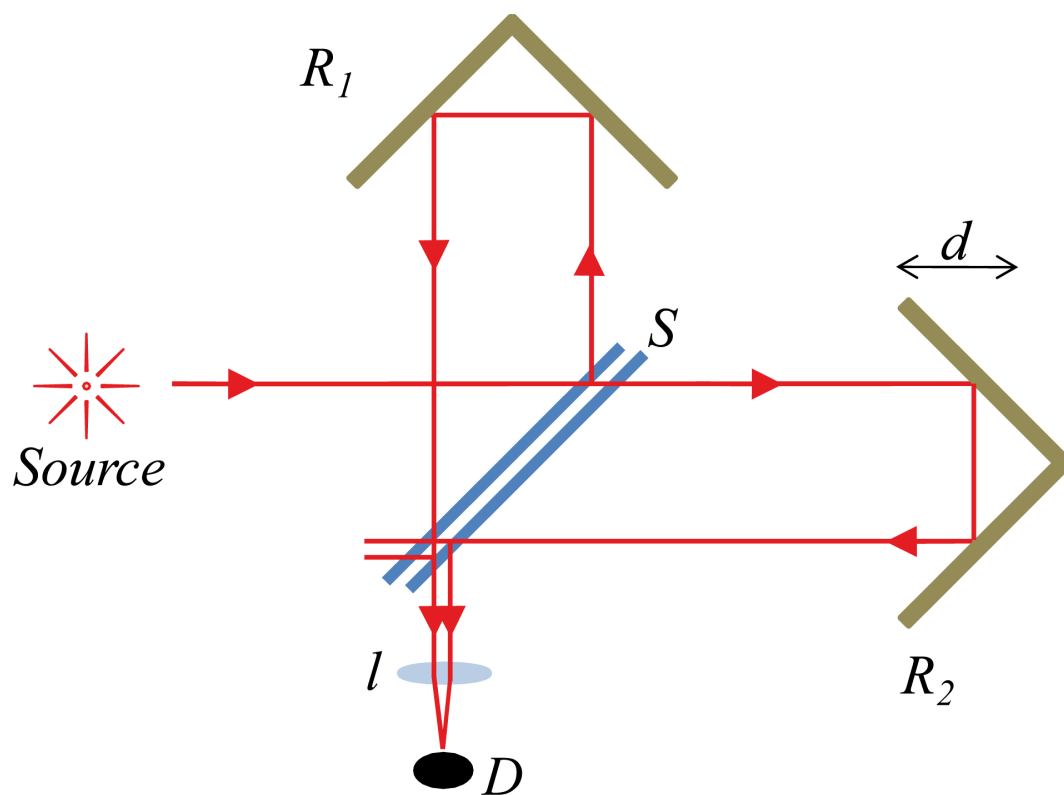


FIGURE 2.1 – Interféromètre de Michelson. Le faisceau d'une source est divisé en deux parties par une séparatrice (S). Une partie est envoyée vers un rétroreflécteur (R_1) constitué de miroirs, l'autre vers un rétroreflécteur mobile (R_2). Les deux faisceaux réfléchis se recombinaient et sont focalisés par une lentille (l) sur un détecteur (D). Le signal sur le détecteur est enregistré en fonction du déplacement (d) du miroir mobile.

Son fonctionnement est le suivant. Le faisceau d'une source envoyé dans l'interféromètre est séparé en deux parties d'égale intensité via une séparatrice. L'un des deux faisceaux se réfléchit sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile. Ils parcourent des chemins optiques différents. Les deux parties sont ensuite recombinées sur un détecteur unique qui enregistre le signal d'interférence. L'étude de ces interférences permet de déterminer les caractéristiques spectrales du rayonnement incident.

Dans le cas d'une source polychromatique de densité spectrale d'énergie $B(\tilde{\nu})$ où $\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde, le flux lumineux reçu par le détecteur en fonction de la différence de marche

Δ (en cm) est donné par :

$$\Phi(\Delta) = \int_0^{\infty} \frac{B(\tilde{\nu})}{2} [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta)] d\tilde{\nu}$$

Ce flux, qui est l'interférogramme, comporte une partie constante et une partie qui varie avec la différence de marche. La connaissance de la partie modulée de l'interférogramme donnée par $\Phi'(\Delta) = \int_0^{\infty} \frac{B(\tilde{\nu})}{2} \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta) d\tilde{\nu}$ permet de déterminer le spectre de la source en appliquant la transformation de Fourier inverse :

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi'(\Delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta) d\Delta$$

En pratique, il n'est pas possible d'obtenir l'interférogramme sur une variation infinie du chemin optique Δ , car cela imposerait un déplacement infini du miroir mobile. Si l'interférogramme présente une différence de chemin optique maximale Δ_{max} , le résultat obtenu est alors :

$$B'(\tilde{\nu}) = \int_{-\Delta_{max}}^{\Delta_{max}} \Phi'(\Delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta) d\Delta$$

La performance apportée par la valeur finie de la variation du chemin optique influe pour l'essentiel sur la limite de résolution du dispositif. L'expression peut également s'écrire sous la forme d'un produit de convolution :

$$B'(\tilde{\nu}) = B(\tilde{\nu}) * F(\tilde{\nu})$$

avec $F(\tilde{\nu})$ la fonction d'appareil de l'interféromètre qui en théorie est égale à : $\text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}\Delta)$. La limite de résolution est donnée par la largeur à mi-hauteur de cette fonction qui est à peu près égale à $\frac{1}{2\Delta_{max}}$. Remarquons que cette fonction présente l'inconvénient d'avoir une amplitude non négligeable pour des nombres d'ondes éloignés de son maximum. Ces lobes secondaires peuvent perturber la mesure de raies faibles dans le spectre. Une façon de contourner ce problème est l'utilisation de fonctions d'apodisation. Multipliée à l'interférogramme avant sa transformation de Fourier, la fonction d'apodisation réduit l'amplitude des lobes secondaires, mais détériore la limite de résolution.

2.2.1.2 Ses avantages

La spectroscopie par transformation de Fourier a connu immédiatement un réel succès face à d'autres approches, comme la spectroscopie dispersive conventionnelle, car elle présente de nombreux avantages qui manifestent sa supériorité.

Un premier avantage est son pouvoir de résolution spectrale. Avec des spectromètres de Fourier de grande qualité, le rapport entre la fréquence optique mesurée et la limite de résolution peut atteindre plusieurs millions. Par rapport aux spectromètres dispersifs, les limites de résolution sont 10 à 1000 fois meilleures.

Dès 1977, on assiste à la démonstration de très bonnes limites de résolution ($9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) [48] avec un interféromètre dont la différence de marche maximale est de 6 m. Pour atteindre

une telle limite de résolution avec un encombrement raisonnable, l'instrument développé utilise un système de multipassage dans les bras de l'interféromètre.

Le second avantage est celui de l'étendue géométrique. Reliée à l'aire de l'ouverture d'entrée de l'instrument, elle donne une information sur la quantité de lumière transmise au travers de l'instrument. Avec le spectromètre de Fourier, l'étendue géométrique est augmentée d'un facteur 10 à 100 par rapport à celle qui est permise avec un spectromètre à réseau.

Un troisième atout est l'avantage multiplex qui permet l'analyse d'un spectre étendu spectralement avec un unique détecteur. L'enregistrement simultané de millions d'éléments spectraux implique un gain, comparés aux instruments dispersifs, en rapport signal sur bruit pour des temps d'acquisition similaires, si le bruit provenant du détecteur est dominant.

Le dernier avantage essentiel de la spectroscopie de Fourier est celui de la précision. Comme tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément sur l'ensemble du spectre, le spectromètre assure un étalonnage uniforme de l'échelle de nombres d'ondes. En outre, les effets systématiques induits par le spectromètre sont connus de façon précise.

Avec un interféromètre de Fourier, la position du miroir mobile est mesurée par un système interférentiel secondaire basé sur un laser He-Ne. Grâce à ce laser, l'interférogramme peut être digitalisé et enregistré à intervalles réguliers de déplacement et non pas de temps. Ainsi les variations de vitesse du miroir mobile sont compensées. Grâce à ce système il est possible de connaître la position du miroir, et la précision de l'échelle entre deux échantillons est uniquement déterminée par la précision sur la longueur d'onde du laser. Cela détermine également la précision entre deux échantillons de l'échelle des nombres d'ondes du spectre. À une limite de résolution donnée, les deux principaux facteurs limitant peuvent être un rapport signal sur bruit pas assez bon ou bien un mauvais alignement entre le faisceau laser de référence et le faisceau de lumière dont le spectre est enregistré. En outre, la position de raies en émission ou en absorption par étalonnage sur des étalons moléculaires peut être déterminée avec une précision de 10^{-9} [49; 50].

On remarquera également que le spectromètre de Fourier est un outil utilisé en spectroscopie résolue en temps [51] qui permet actuellement en quelques heures, d'enregistrer des spectres de grande étendue spectrale avec une limite de résolution spectrale de $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et une résolution temporelle de 2 ns [52].

2.2.1.3 Ses limitations

La limitation du spectromètre de Fourier qui vient de l'instrument lui-même est la limite de résolution maximale. En théorie elle est aussi bonne que souhaitée, mais en pratique elle dépend de la distance maximale que peut parcourir le miroir mobile de l'interféromètre.

Aujourd'hui la plupart des spectromètres de Fourier sont utilisés pour la spectroscopie vibrationnelle et atteignent des différences de marche maximale d'une dizaine de centimètres. Dans les laboratoires de spectroscopie moléculaire, les spectromètres atteignent des différences de marche maximale suffisantes pour résoudre la structure ro-vibrationnelle d'espèces moléculaires. Dans la région du proche infrarouge, une différence de marche maximale de moins d'un mètre suffit à obtenir un spectre à haute résolution, c'est-à-dire une limite de résolution limitée

par la largeur Doppler des transitions. Dans l'infrarouge lointain, une différence de marche maximale de quelques mètres est nécessaire.

Parmi les différents enjeux que nous avons étudiés en page 5, l'étude de molécules à basse énergie nécessite de pouvoir enregistrer des spectres à très haute résolution, et les applications industrielles ont besoin d'approches sensibles (donc à haute résolution) et compactes (notamment pour les applications embarquées, comme des missions aéroportées ou satellitaires, ou bien pour des analyses sur site comme la détection de traces). Or à cause de l'étendue géométrique des faisceaux des sources incohérentes, atteindre de grandes différences de marche en y ajoutant la contrainte de l'encombrement est extrêmement difficile.

Au-delà de l'instrument lui-même, la spectroscopie par transformation telle qu'elle est pratiquée de manière traditionnelle apporte plusieurs contraintes. En effet, le spectromètre de Fourier a presque toujours été associé aux sources incohérentes (lampe à halogène, à tungstène, globalar, etc.). Ces sources de grande étendue spectrale émettant du visible à l'infrarouge sont parfaitement adaptées à l'avantage multiplex de l'interféromètre de Fourier, ainsi qu'à sa capacité à acquérir un très large domaine spectral.

Cependant, à cause de ces sources la sensibilité de détection est limitée et des temps d'acquisition de plusieurs minutes ou bien même de plusieurs heures sont nécessaires pour enregistrer des spectres à haute résolution et avec un rapport signal sur bruit supérieur à 1000. Or la sensibilité est très importante dans les différents enjeux décrits dans la section 2.1. D'ailleurs, on peut remarquer que souvent des méthodes plus sensibles sont utilisées pour compléter les résultats obtenus avec la spectroscopie de Fourier. Pour toutes ces raisons, le spectromètre de Fourier, tel qu'il existe aujourd'hui, semble inadapté à résoudre certains des enjeux actuels.

Une des solutions, afin d'améliorer la sensibilité de détection sans changer le temps d'acquisition, consiste à augmenter la longueur d'interaction entre le faisceau de lumière et l'échantillon sondé. Avec des sources incohérentes, les cuves multipassages de type de White [53] sont les plus utilisées. Le parcours optique peut atteindre une longueur de plusieurs centaines de mètres [54] et des sensibilités de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} par élément spectral sont alors possibles dans l'infrarouge moyen [55]. Cependant, l'amélioration de la longueur d'absorption par rapport à la longueur de base de la cuve multipassage reste faible à cause de la source incohérente, et les grandes dimensions de certaines cuves présentent des inconvénients, comme la difficulté de contrôler facilement la température et la pression du gaz à étudier, et rendent l'approche inappropriée aux applications embarquées.

Aujourd'hui, les développements actuels s'orientent vers de nouveaux moyens permettant d'accroître la sensibilité de mesures spectrales. La meilleure des solutions reste l'emploi de sources de plus grande luminance spectrale comme la source laser.

2.2.2 La spectroscopie de haute sensibilité

2.2.2.1 Les principes mis en jeu

Avec la mise au point des lasers [56] dans les années 1960, de nouvelles méthodes de diagnostic optique extrêmement sensibles ont émergé.

Amélioration de la longueur d'absorption

Comme cela a été évoqué au début de cette section, un des moyens permettant d'améliorer la sensibilité est d'augmenter la longueur d'interaction entre le faisceau lumineux et l'échantillon sondé. Augmenter la sensibilité en plaçant l'échantillon dans un résonateur optique est une technique bien connue, devenue possible avec les lasers et qui s'explique communément en termes d'effet multipassage.

En pratique, il a été démontré [57] très tôt qu'une cavité laser était utile pour augmenter la longueur d'absorption. À partir de cette idée, la Spectroscopie Intra-Cavité Laser (ICLAS) [58] est née. L'avantage principal de cette méthode est la possibilité d'atteindre de très grandes longueurs effectives d'absorption, car le milieu amplificateur laser permet de compenser les pertes dues aux réflexions sur les miroirs de la cavité. Le principe expérimental a été mis en œuvre avec plusieurs lasers émettant dans le visible [59], proche [60; 61] et moyen infrarouge [62]. La sensibilité typique de cette méthode est de 10^{-9} cm^{-1} , et l'utilisation de milieux amplificateurs ayant un large spectre d'émission permet de sonder simultanément plusieurs centaines de cm^{-1} . L'une des plus grandes longueurs effectives d'absorption atteintes est de 70000 km [63].

Associée aux méthodes de spectroscopie de Fourier résolues en temps [52], l'ICLAS [59; 62; 64; 65] permet par exemple d'enregistrer des informations spectrales sur 700 cm^{-1} (150 nm) avec une limite de résolution spectrale de 10^{-2} cm^{-1} (300 MHz), une limite de résolution temporelle de quelques nanosecondes et une sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral pouvant atteindre $10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Un dispositif expérimental typique est représenté par la figure .

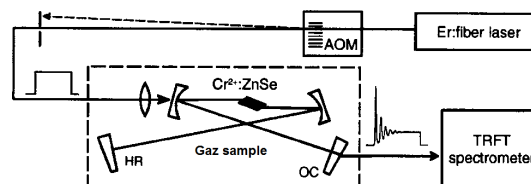


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de la méthode d'ICLAS résolue en temps. L'échantillon est placé dans une cavité laser très fortement multimode permettant des longueurs effectives d'absorption kilométriques. L'association avec un spectromètre à transformation de Fourier autorise l'enregistrement simultané du domaine spectral à haute résolution. TRFT : Time Resolved Fourier Transform. Figure reproduite d'après la référence [62].

L'expérience ICLAS reste souvent complexe à réaliser et les nombreuses sources d'erreurs systématiques rendent les mesures spectroscopiques délicates. Afin de mieux caractériser les paramètres expérimentaux, la séparation de l'absorbant et de la cavité laser est donc souvent préférée.

Dès 1962, Kastler [66] a suggéré qu'une cavité Fabry-Pérot pouvait être utilisée pour la spectroscopie d'absorption sensible car son coefficient de transmission est sensible à de faibles variations d'absorption intracavité. En 1980, Cerez et al. [67] ont utilisé une cavité optique externe pour la spectroscopie d'absorption saturée. L'utilisation de cavités passives en spectroscopie linéaire permet l'apparition de la spectroscopie par mesure du temps de déclin [68] en 1988. Cette méthode a donné naissance à la plus populaire des méthodes de spectroscopie ultra-sensibles, la CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy).

La méthode consiste à envoyer un pulse optique à l'intérieur de la cavité et à mesurer le temps de déclin de l'intensité lumineuse à sa sortie à l'aide d'une simple photodiode. La longueur effective d'absorption est égale à la longueur de base de la cavité multipliée par un facteur $2F/\pi$ où F est la finesse de la cavité. Aujourd'hui, l'accès pour certaines longueurs d'onde à des miroirs avec de très hauts coefficients de réflexion, permet d'obtenir des sensibilités à 1 s de temps de mesure et par élément spectral en $10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ [69; 70; 71]. Cependant, plus couramment elles sont de l'ordre de 10^{-8} - $10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

Dans un effort de simplification par rapport au schéma expérimental relativement compliqué de la CRDS, la CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) a été développée [72; 73]. Comme pour la CRDS, la CEAS met en œuvre une cavité de haute finesse. Son principe consiste à mesurer l'intensité transmise par cette cavité optique. Par rapport à la CRDS, la CEAS implique un alignement optique plus simple, une plus faible vitesse de l'électronique associée et elle ne nécessite pas de modulateur acousto-optique. Combinée avec des diodes lasers, la CEAS représente une solution idéale pour le développement de systèmes portables et robustes. Comme pour la CRDS, la principale difficulté dans la CEAS réside dans l'injection de la lumière du laser dans les modes de la cavité. En outre, la stabilité des signaux de transmission dépend de la source laser [74] contrairement à la CRDS où le temps de déclin est en principe indépendant du bruit de la source. Différentes approches CEAS ont été proposées [75; 76] et une sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral de $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ été atteinte [77].

Réduire la sensibilité au bruit

L'autre moyen que nous avons évoqué pour améliorer la sensibilité de détection est de réduire l'importance du bruit qui perturbe le signal que l'on cherche à enregistrer. Des techniques de modulation sont souvent employées afin de détecter des faibles signaux lorsque le fond est bruité. Elles permettent de faire des mesures à plus haute fréquence et d'augmenter les seuils de détection en portant la mesure à des fréquences s'éloignant du bruit en $1/f$ des composants électroniques, des lasers ou des détecteurs.

Les techniques de modulations peuvent être classées dans deux catégories. Lorsque la fréquence de modulation est de l'ordre du kilohertz, la technique est définie comme une modulation en longueur d'onde [78]. Dans le cas où la fréquence de modulation de l'émission laser est nettement supérieure, de l'ordre de plusieurs dizaines ou centaines de mégahertz, on parle alors de modulation en fréquence (FM). Bjorklund a proposé [79] pour la première fois, une méthode de spectroscopie par modulation en fréquence où la fréquence de modulation était plus grande que la largeur de raie d'absorption sondée. La méthode qu'il propose permet, par rapport à la modulation en longueur d'onde, une meilleure sensibilité de détection. En théorie, les méthodes de spectroscopie par modulation en fréquences offrent une sensibilité de détection uniquement limitée par la limite fondamentale du bruit quantique. La spectroscopie par modulation de fréquence est populaire car elle offre des temps de réponse courts et la très haute résolution, cependant, dans l'infrarouge moyen et lointain, la méthode en longueur

d'onde a été préférée [80] principalement à cause de l'absence de source intense facilement modulable et de la difficulté technique à obtenir des détecteurs de grande bande passante.

Les techniques de modulation ne sont pas incompatibles avec l'utilisation de cavités de haute finesse. L'association des deux méthodes a donné naissance à la technique de spectroscopie d'absorption la plus sensible : la NICE-OHMS (Noise Immune Cavity Enhanced Overtone Heterodyne Molecular Spectroscopy) [81; 82]. Elle permet d'atteindre des sensibilités à 1 s de temps de mesure et par élément spectral en $10^{-14} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$, mais c'est également peut être aussi l'une des plus sophistiquées à mettre en pratique. Cette méthode de spectroscopie est donc près de 5 ordres de grandeur plus sensible que la plupart des méthodes dites sensibles.

2.2.2.2 Les limitations

Le principal inconvénient des méthodes que l'on vient d'évoquer est dû à l'utilisation de lasers rapidement accordables [83; 84; 85] qui doivent balayer la raie sondée. En effet, les méthodes sensibles sont généralement inaptes à explorer de grands domaines spectraux et donc à sonder plusieurs espèces simultanément. Dans le cas de la NICE-OHMS, les premières démonstrations [81] ne permettaient d'explorer qu'un domaine spectral très limité (une dizaine de mégahertz). Aujourd'hui, sans avoir perdu en sensibilité de détection, la méthode de NICE-OHMS permet de sonder de façon séquentielle un domaine spectral de presque 3 GHz (0.1 cm^{-1}) [86], mais cela reste environ cent mille fois plus faible que le domaine spectral enregistré simultanément avec une source incohérente et un spectromètre de Fourier.

Les techniques les plus sensibles sont souvent cantonnées à des applications très spécifiques. Et pour le moment, ces instruments sont rarement commercialisés. Dans la plupart des cas, ils sont basés sur des concepts nouveaux et font l'objet de communications scientifiques uniquement.

2.3 La spectroscopie par peignes de fréquences : état de l'art

À la fin des années 1990, les peignes de fréquences femtosecondes [5] ont émergés. Le terme source peigne de fréquence désigne toutes les sources dont le spectre est composé de fréquences discrètes ayant toutes la même phase et qui sont réparties uniformément sur le domaine spectral. Nous allons, dans cette section, voir quelles sont les caractéristiques des sources peigne de fréquences, quels sont les lasers qui permettent de les générer, puis étudier au travers d'expériences récentes les avantages potentiels qu'ils offrent pour la spectroscopie d'absorption.

2.3.1 Le peigne de fréquences

2.3.1.1 Propriétés du peigne de fréquences

Les propriétés d'une source peigne de fréquences dans le domaine temporel et fréquentiel sont illustrées par la figure 2.3. Dans le domaine du temps, la source émet un train d'impulsions périodiques. Les impulsions sont séparées par un temps $T_{rep} = 1/f_{rep}$, avec f_{rep} la

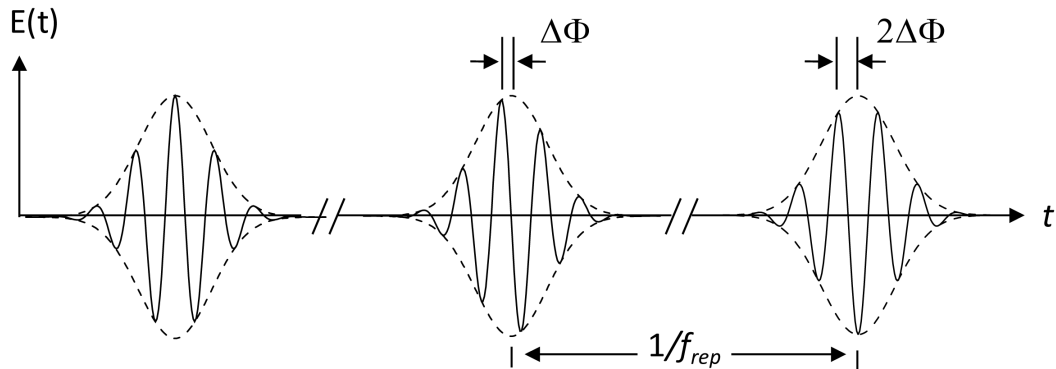
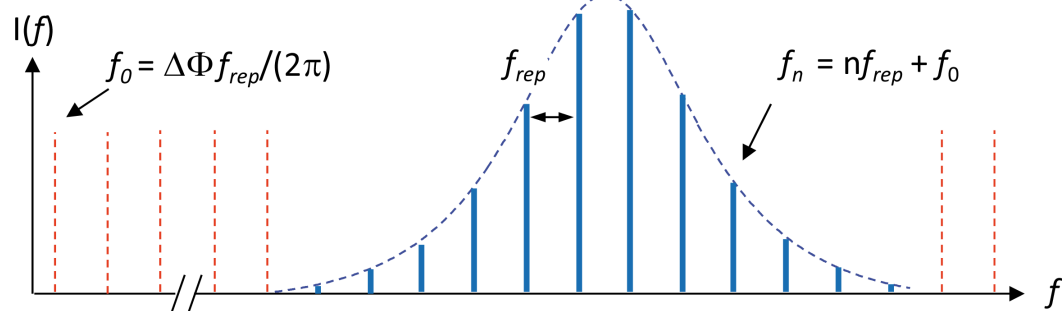
Domaine temporel**Domaine fréquentiel**

FIGURE 2.3 – Partie supérieure : train d'impulsion émis dans le domaine temporel par une source dite peigne de fréquences. En dessous, le spectre correspondant. Il est composé de dents espacées régulièrement du taux de répétition f_{rep} des impulsions émises, et son enveloppe est inversement proportionnelle à la durée des impulsions. Le déphasage $\Delta\Phi$ entre l'enveloppe et la porteuse de l'impulsion temporelle est la cause d'un décalage f_0 dans le spectre.

fréquence de répétition à laquelle elles sont émises. Dans un cas général, la vitesse de groupe et la vitesse de phase des ondes qui composent l'impulsion ne sont pas égales [87]. Il existe donc un déphasage $\Delta\Phi$ pulse à pulse entre l'enveloppe et la porteuse de l'impulsion. Ce déphasage se traduit dans l'espace des fréquences comme un décalage.

Dans le domaine des fréquences, le spectre du train d'impulsions est un peigne de fréquences. Plus la durée des impulsions est courte dans le temps, plus il est large. Le peigne est constitué de raies, appelées dents du peigne, qui sont séparées exactement de la fréquence de répétition des impulsions f_{rep} . Si $\Delta\Phi = 0$ alors le spectre est formé de fréquences harmoniques qui sont multiples du taux de répétition. Plus généralement, les fréquences des dents du peigne sont décalées d'une fréquence $f_0 = \Delta\Phi f_{rep} / 2\pi$. Mathématiquement, en appliquant la transformation de Fourier à un signal décrit comme un train d'impulsions périodiques, on montre que la fréquence de chacune des dents du peigne peut s'écrire sous la forme : $f_n = n f_{rep} + f_0$ avec n un entier qui représente le numéro de la dent considérée.

La propriété fondamentale du peigne de fréquences qui a permis de renouveler radicalement les approches utilisées en métrologie des fréquences [88], est la possibilité de connaître, et de contrôler avec précision, la position en fréquence de chacune de ces dents. Pour cela, il est nécessaire de déterminer et de contrôler les paramètres f_{rep} et f_0 . Lorsque cela est réalisé, la source peigne de fréquences est équivalente à plusieurs milliers de lasers monofréquence dont

les fréquences d'émission sont parfaitement connues. Elle peut alors être utilisée comme une véritable règle de mesure optique [2]. Dans le chapitre 4, les moyens disponibles et les réglages de la source qui permettent d'agir sur le peigne, dans notre cas particulier, sont décrits.

2.3.1.2 Les sources permettant de générer un peigne de fréquences

Aujourd'hui les systèmes qui permettent de générer les peignes de fréquences sont nombreux et leur plage d'émission spectrale couvrent la gamme spectrale allant de l'ultra-violet à l'infrarouge.

Le système, traditionnellement mis en application jusqu'à la fin des années 1990, consiste à utiliser une source laser continue couplée à un modulateur électro-optique disposé à l'intérieur d'une cavité optique de type Fabry-Pérot [89]. L'idée est de piéger la lumière dans la cavité optique afin qu'elle fasse de nombreux allers-retours dans le modulateur électro-optique. Au premier passage du faisceau de la source monofréquences dans le modulateur, des fréquences latérales de faibles amplitudes sont générées. Puis à chaque aller-retour du faisceau dans le modulateur les fréquences latérales sont amplifiées et servent également à générer d'autres fréquences. En sortie de la cavité, le spectre du signal optique est composé de fréquences optiques liées par une relation de phase et distantes de la fréquence du signal électronique appliqué au modulateur.

Malgré les améliorations techniques apportées à ce système [90; 91], comme l'utilisation d'un amplificateur paramétrique optique [92], les peignes de fréquences générés couvrent un domaine spectral limité à cause de la dispersion des miroirs de la cavité optique de haute finesse et à cause du modulateur lui-même dont l'efficacité de modulation dépend de la fréquence de l'onde électromagnétique qui le traverse. Dans le visible et proche infrarouge, il est possible de générer un peigne de fréquences dont l'étendue spectrale couvre environ 300 cm^{-1} (70 nm) [93].

Les sources qui sont aujourd'hui très utilisées pour la génération de peignes de fréquences sont les lasers à modes verrouillés en phase [2]. Ces lasers permettent de générer des impulsions ultra-courtes d'une durée de plusieurs femtosecondes. Hormis une plus grande simplicité de mise en œuvre, l'atout de ces sources par rapport aux précédentes est une étendue spectrale beaucoup plus grande permettant de générer typiquement des peignes de fréquences constitués de millions de dents. L'une des premières sources à modes verrouillés en phase à avoir été utilisée comme peigne de fréquences est le laser Ti:Saphir [3].

Aujourd'hui de nombreux lasers à modes verrouillés en phase différents existent, et à partir de ces sources émettant dans le visible ou dans le proche infrarouge, grâce à des techniques de conversion de fréquence, l'extension vers l'ultraviolet et le lointain infrarouge est possible. De multiples possibilités ont été démontrées avec la source Ti:Saphir femtoseconde. Pour s'étendre dans le domaine de l'infrarouge, la génération de différence de fréquences (DFG) [94] ou bien les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) sont employés [95; 96]. Toujours à partir de la source Ti:Saphir, la génération d'harmoniques d'ordres élevés permet de s'étendre vers le domaine de l'ultraviolet [7; 8; 97]. Pour élargir le domaine spectral d'émission de la source, la génération de supercontinua est possible. En couplant aux lasers à modes

verrouillés des fibres à cristaux photoniques, ou des fibres fortement non linéaires ou bien encore à des fibres monomodes étirées, il est possible d'élargir le spectre de la source sur plus d'une octave [98; 99; 100]. D'autres lasers à modes verrouillés en phase ont été développés. Les lasers femtoseconde à fibres [101] dopées à l'Erbium ou à l'Ytterbium sont aujourd'hui disponibles commercialement. Ces lasers sont optiquement pompés par des diodes lasers [102] et sont donc extrêmement compacts. En outre, comparés aux lasers à solide, ils sont plus simples d'utilisation car leur fonctionnement est stable et reproductible dans le temps. La génération de supercontinua permet d'étendre leur étendue spectrale [100; 103]; et comme avec les lasers Ti:Saphir, les mêmes techniques de conversions de fréquence peuvent être utilisées pour atteindre des domaines spectraux autres que ceux qui sont permis par le milieu amplificateur [104; 10]. Plus récemment, on assiste au développement de nouvelles sources à modes verrouillés en phase dans le moyen infrarouge [105; 106]. Le premier oscillateur sub-picoseconde à émettre à 4100 cm^{-1} ($2.4\text{ }\mu\text{m}$) est basé sur un cristal de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ [107]. Son fonctionnement en régime impulsif sub-picoseconde a seulement été démontré en 2006. Également, le cristal de $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ est l'un des plus prometteurs en termes de couverture spectrale car sa bande spectrale de gain s'étend de 2800 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} (de $2.0\text{ }\mu\text{m}$ à plus de $3.5\text{ }\mu\text{m}$) [106].

Enfin il existe des approches très récentes qui permettent de produire un peigne de fréquences. Elles consistent à coupler un laser dont l'émission est continue et un micro-résonateur [108; 109]. En injectant le faisceau du laser dans le micro-résonateur, grâce au très fort confinement de la lumière qui permet la génération d'effets non linéaires [110], des peignes de fréquences dont l'étendue spectrale couvre plus de 2000 cm^{-1} (500 nm) dans le proche infrarouge [109] sont générés.

2.3.2 Le peigne de fréquences en spectroscopie

Dès son apparition, le peigne de fréquences a révolutionné le monde de la métrologie [4; 111] car il permet de mesurer n'importe quelle fréquence optique avec une très grande exactitude. La simplicité d'utilisation de la source peigne de fréquences pour la métrologie est telle, par rapport à toutes les autres méthodes développées jusque-là, qu'en 2005 le prix Nobel de Physique a été décerné aux Professeurs John L. Hall et Theodor W. Hänsch, pour leurs contributions au développement de la spectroscopie laser de précision principalement pour les techniques utilisant les peignes de fréquences optiques.

Mais, les caractéristiques spectrales uniques des peignes de fréquences les rendent également attractifs pour l'enregistrement de spectres de grande étendue spectrale. C'est ce que nous allons étudier ici à travers un état de l'art des méthodes de spectroscopie par peigne de fréquences.

Spectroscopie d'absorption à "un ou deux photons"

Une des méthodes de spectroscopie pour laquelle le peigne de fréquences peut être utilisé avantageusement est la spectroscopie d'absorption à un photon à haute résolution. L'efficacité du peigne de fréquences dans ce type d'approche a été montrée en 2005 [112; 113]. Le principe de ces expériences est identique aux méthodes classiques de spectroscopie d'absorption à un

photon par lasers accordables, mais l'idée mise en application consiste à considérer chaque dent du peigne comme un laser accordable unique dont la fréquence est parfaitement connue. Grâce à l'étendue spectrale de la source peigne de fréquence utilisée, qui s'étend sur plus de 3500 cm^{-1} (300 nm) dans le proche infrarouge [112], une seule acquisition permet d'obtenir une multitude de mesures différentes. L'approche proposée est donc beaucoup plus simple et plus rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite pas l'emploi de nombreux lasers différents. En outre la stabilité de la fréquence de chacune des dents du peigne permet d'atteindre une incertitude au moins équivalente aux approches classiques. Par exemple, dans l'expérience de Gerginov et al. [112], la source peigne de fréquences est référencée sur le signal d'une source MASER à hydrogène, elle-même calibrée à partir d'une horloge à Césium du NIST. L'incertitude sur la position en fréquence des dents du peigne est de 2×10^{-13} sur une seconde de temps de mesure. Ainsi les résultats qu'ils ont obtenus sont en accord avec les meilleures mesures effectuées avec les lasers accordables.

Donc dans ces expériences, le peigne de fréquences est surtout très intéressant pour sa capacité à sonder un ensemble de transitions au cours d'une même expérience, comme l'illustre la figure 2.4. Remarquons que la fréquence de répétition des impulsions laser doit rester grande, c'est-à-dire de l'ordre du gigahertz afin de faciliter l'interprétation du signal de fluorescence acquis en évitant que plusieurs transitions moléculaires ou atomiques soient simultanément excitées.

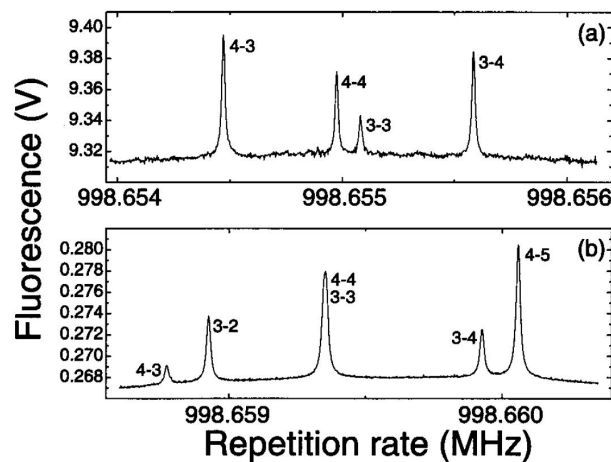


FIGURE 2.4 – Spectres de fluorescence du ^{133}Cs enregistrés à l'aide d'un peigne de fréquences. Le balayage des dents du peigne est effectué en modifiant la fréquence de répétition du laser. L'atout du peigne est son étendue spectrale qui permet de sonder au cours d'une même expérience plusieurs transitions. Figure reproduite d'après la référence [112].

Des méthodes de spectroscopie d'absorption à deux photons ont également été développées à partir de sources peigne de fréquences. C'est notamment le cas pour l'étude d'atomes tels que le Rubidium [12; 113] ou bien le Césium [114].

Dans ces expériences, le peigne de fréquences apporte principalement une meilleure précision sur les mesures par rapport aux approches classiques. Fendel et al. montrent [114] une incertitude sur la fréquence des transitions mesurées de 5×10^{-11} , soit 6 fois meilleures que les précédents résultats publiés [115].

Pour la spectroscopie d'absorption à deux photons, l'utilisation d'une source de grande éten-

due spectrale n'est pas si avantageuse que pour la spectroscopie d'absorption à un photon. En effet, il est préférable de limiter son domaine spectral afin d'éviter la détection de transitions à un photon.

Ces expériences [112; 113; 12; 113; 114] de spectroscopie d'absorption avec un peigne de fréquences laissent penser que le peigne de fréquences est une source potentiellement intéressante pour l'enregistrement de spectres de grande étendue spectrale et de grande précision. D'une part, l'étendue spectrale de la source permet de simplifier les moyens à mettre en œuvre et d'augmenter la quantité d'information mesurée simultanément. D'autre part, le peigne de fréquences apporte la précision et l'exactitude réservées au domaine de la métrologie des fréquences à la spectroscopie atomique ou moléculaire. Cependant les expériences mises en œuvre ne tirent avantage simultanément que d'une partie infime du domaine spectral disponible. En effet, plus le domaine spectral de la source est grand (plus le nombre de dents est important), plus il est difficile d'interpréter le signal mesuré.

Spectroscopie d'absorption sensible et multispectrale

Quelques groupes ont essayé d'utiliser le peigne de fréquences pour développer des méthodes de spectroscopie d'absorption présentant des caractéristiques de très grande sensibilité et de large couverture spectrale. Sur leur principe de base, les méthodes développées restent similaires aux approches sensibles traditionnelles. Elles consistent à associer la source de lumière à une cavité de haute finesse pour obtenir un effet de multipassage.

Avant l'émergence des peignes de fréquences basés sur les lasers à modes verrouillés en phase, la possibilité d'utiliser des lasers à impulsions courtes et à hautes fréquences de répétition avec une cavité de type Fabry-Pérot avait été démontrée [116]. Dans cette expérience, Crosson et al. montrent l'intérêt à utiliser ce type de sources. Lorsqu'une impulsion courte est injectée dans une cavité résonante, elle fait une succession d'allers et retours entre les deux miroirs qui forment la cavité. Si, à chaque aller-retour de l'impulsion, un nouveau pulse est injecté dans la cavité alors il est susceptible de s'ajouter de manière cohérente au pulse voyageant dans la cavité. Cette méthode permet donc de réaliser un amplificateur passif d'impulsions en préservant de hauts taux de répétition [117]. Grâce à l'amplification du signal dans la cavité optique, par rapport à une approche classique de CRDS, l'intensité du signal à la sortie de la cavité est plus grande et donc la sensibilité de détection peut potentiellement être améliorée de quelques ordres de grandeur.

Les résultats de cette expérience [116] sont obtenus dans l'infrarouge moyen à 1850 cm^{-1} ($5.4\text{ }\mu\text{m}$) grâce à une source laser à électrons libres. L'analyse spectrale est réalisée à l'aide d'un spectromètre dispersif. Le domaine spectral exploité est à peine de 0.3 cm^{-1} (1 nm) et la limite de résolution spectrale est de 0.01 cm^{-1} (0.3 GHz). La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral atteinte est de $2 \times 10^{-12}\text{ cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ avec l'utilisation d'une cavité optique dont la finesse a été mesurée à environ 4700.

L'idée a été reprise et adaptée aux peignes de fréquences, mais des difficultés nouvelles sont apparues. En effet, coupler le peigne de fréquence à une cavité optique consiste à mettre et à maintenir en résonance la cavité optique avec le laser, c'est-à-dire faire coïncider les dents

du peigne de fréquences aux modes de transmission de la cavité. Tout comme le spectre d'une source peigne de fréquences, on pourrait penser que la fonction de transmission d'une cavité de type Fabry-Pérot peut être décrite simplement par une fonction périodique [66], comme la fonction d'Airy. Mais en toute rigueur, les modes de transmission d'une cavité optique ne sont pas répartis de manière uniforme à cause de la dispersion des miroirs [118; 119]. De plus, en introduisant un échantillon à sonder dans la cavité, de la dispersion supplémentaire modifie l'espace entre les modes. Or les dents du peigne de fréquences sont toutes uniformément réparties, séparées de la même distance : la fréquence de répétition des impulsions.

En outre, le développement d'une méthode de spectroscopie très sensible implique l'utilisation de miroirs ayant de grands coefficients de réflexion. Or plus le coefficient de réflexion souhaité est élevé et plus il est difficile de contrôler la dispersion introduite par les miroirs et donc plus les moyens à mettre en œuvre pour injecter simultanément un grand nombre de dents dans la cavité sont délicats et complexes. On comprend alors pourquoi, l'utilisation du peigne de fréquences pour l'analyse multispectrale de grande sensibilité est un véritable challenge.

À partir de 2002, le groupe de Romanini propose [76; 120] de coupler un laser Ti:Saphir à modes verrouillés en phase et non asservi à une cavité optique de longueur ajustable (autour de 92 cm) et de finesse 420. Comme il n'y a pas de système d'asservissement ni sur le laser, ni sur la cavité optique, l'accord avec la cavité se fait en modulant rapidement sa longueur. Comme démonstration de l'efficacité de la méthode, des spectres de C_2H_2 sont enregistrés autour de 11600 cm^{-1} (860 nm). L'expérience mise en œuvre et l'un des spectres enregistrés sont présentés par la figure 2.5.

Malgré une finesse relativement modérée, la sensibilité est de $6 \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ à 1 s de temps de mesure et par élément spectral. Cependant, le spectre recueilli en une acquisition a une couverture spectrale de 60 cm^{-1} (5 nm) et une limite de résolution spectrale de 0.2 cm^{-1} (6 GHz), ce qui reste faible si on s'intéresse à une approche de spectroscopie ayant des caractéristiques de large couverture spectrale et de haute résolution spectrale.

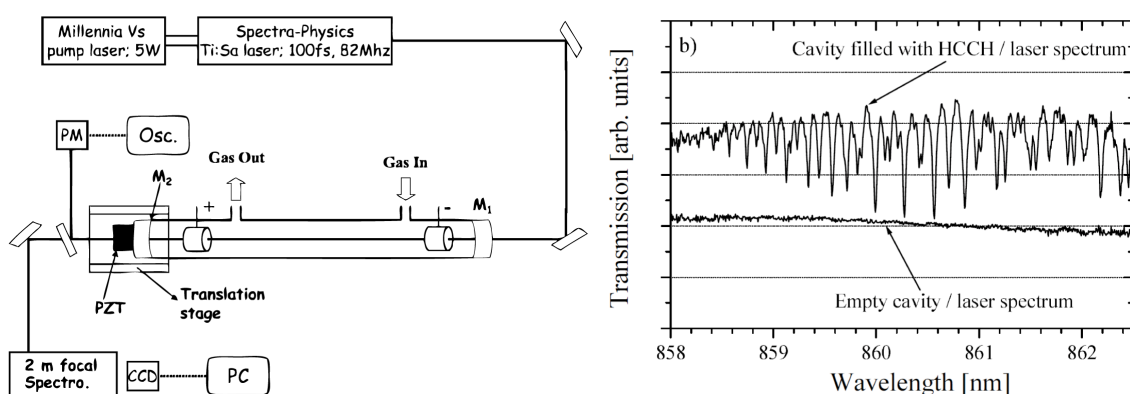


FIGURE 2.5 – À gauche, le dispositif expérimental utilisé proposant d'associer un peigne de fréquences et une cavité de haute finesse. À droite, les spectres enregistrés et normalisés avec le spectre du laser seul. Figure reproduite d'après les références [76], [120].

Des résultats comparables ont été obtenus dans le proche ultraviolet [120] en insérant entre le laser et la cavité un cristal de Beta Barium Borate (BBO). Grâce aux fortes intensités crêtes du signal optique issu du laser à modes verrouillés en phase, l'utilisation d'un cristal non-

linéaire permet une conversion de fréquences vers le domaine proche ultraviolet à 25000 cm^{-1} (400 nm) (discuté page 19).

Ce n'est qu'en 2006, que l'injection, sur une grande étendue spectrale, du peigne de fréquences dans une cavité optique a été démontrée [13] par le groupe de J. Ye. Dans la zone du visible et proche infrarouge (autour de 12500 cm^{-1} (800 nm)), plus de 125000 dents du peigne de fréquences sont injectées simultanément dans la cavité optique, ce qui représente un domaine spectral de 1530 cm^{-1} (100 nm).

Pour arriver à injecter autant de dents, le peigne de fréquences délivré par un laser à modes verrouillés en phase Ti:Saphir est totalement contrôlé et stabilisé. De plus, une attention très particulière est apportée aux caractéristiques des miroirs de la cavité. Des paires de miroirs différents sont utilisées suivant la pression de l'échantillon à l'intérieur de la cavité et leur finesse est volontairement limitée à 4700 afin que la dispersion de la cavité reste à une valeur faible ($<10\text{ fs}^2$). En effet, une cavité de finesse plus grande (pour plus de sensibilité) impliquerait un domaine spectral plus réduit [13].

Avec ce dispositif, une expérience de spectroscopie large bande par temps de décroissance est réalisée à l'aide d'un monochromateur. Le système d'enregistrement permet d'acquérir des spectres dont l'étendue spectrale est de 220 cm^{-1} (15 nm) en 1.4 ms et ayant une limite de résolution spectrale modérée de 0.8 cm^{-1} (25 GHz). Comme démonstration, les spectres enregistrés, présentés sur la figure 2.6, sont le résultat de 1000 acquisitions successives moyennées. Pour acquérir l'information spectrale sur les 1530 cm^{-1} (100 nm), 8.4 s ont donc été nécessaires. Dans l'article [13], la sensibilité de l'approche proposée est décrite par un coefficient appelé "integrated absorption" qui est le produit du plus petit coefficient d'absorption détectable α_{min} multiplié par la longueur de la cavité. Sa valeur est de 2.5×10^{-5} . Avec cette information, on calcule une sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral, telle qu'elle est définie en page 10 de $1.4 \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}.\text{Hz}^{-1/2}$ à 1 s de temps de mesure et par élément spectral.

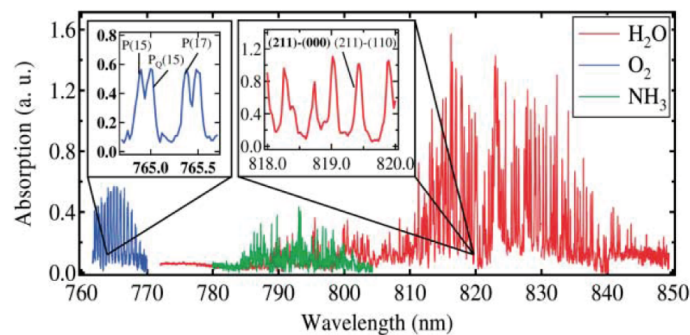


FIGURE 2.6 – Spectres enregistrés démontrant les possibilités de la méthode consistant à coupler le peigne de fréquences et la cavité de haute finesse en termes de résolution, sensibilité et domaine spectral. Chaque spectre est le résultat de 1000 spectres moyennés. Une acquisition permet d'enregistrer 220 cm^{-1} (15 nm) avec une résolution spectrale de 0.8 cm^{-1} (25 GHz). La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $1.3 \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}.\text{Hz}^{-1/2}$. Figure reproduite d'après la référence [13].

En 2007, le groupe de J. Ye réitère cette démonstration mais cette fois dans le domaine du proche infrarouge autour de 6500 cm^{-1} ($1.5\text{ }\mu\text{m}$) en utilisant un laser à fibre dopée à l'Erbium [121]. Par rapport à la démonstration dans le visible [13], il ajoute une fibre fortement non linéaire à la sortie de l'oscillateur laser pour générer un peigne de fréquences dont l'étendue

spectrale s'étend de 6000 cm^{-1} à 8300 cm^{-1} ($1200\text{-}1650\text{ nm}$), illustrée à gauche de la figure 2.7. La finesse de la cavité est de 3100 et la longueur d'absorption équivalente est d'environ 3 km. Comme en 2006 [13], afin de maximiser le nombre de modes de la cavité en coïncidence avec les dents du peigne, les fréquences optiques du peigne sont asservies et une photodiode à la sortie de la cavité de haute finesse permet d'ajuster les paramètres d'asservissement de la source laser pour maximiser l'intensité transmise par la cavité. Comme démonstration, des spectres de C_2H_2 , CO et NH_3 ont été enregistrés séquentiellement (figure 2.7) sur 600 cm^{-1} (140 nm) à une limite de résolution spectrale de 0.8 cm^{-1} (25 GHz), à l'aide d'un spectromètre dispersif. Avec le rapport signal sur bruit de 1000 obtenu en 1 s de temps de mesure, la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $4.1 \times 10^{-10}\text{ cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$. Elle est améliorée, comparée aux résultats précédents [13], dans le même rapport que la longueur effective d'absorption.

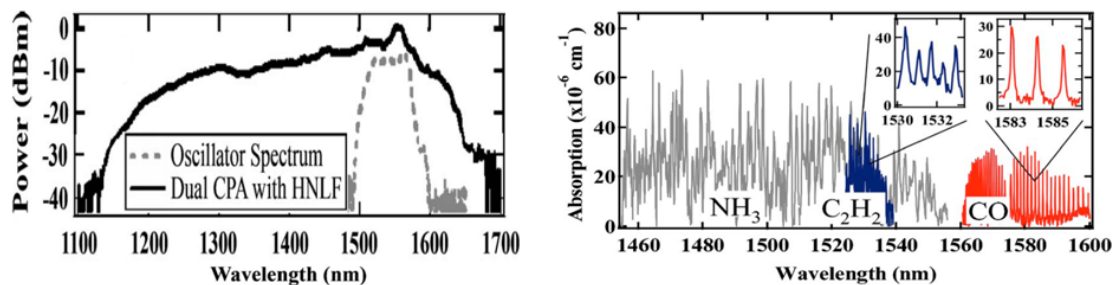


FIGURE 2.7 – À gauche les spectres enregistrés à la sortie de l'oscillateur laser puis, à la sortie de la fibre fortement non linéaire après amplification. Le domaine spectral disponible s'étend sur quelques centaines de nanomètres. À droite, les spectres obtenus avec une sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral de $4 \times 10^{-10}\text{ cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$. Figure reproduite d'après la référence [121].

Dans cette démonstration [121], les possibilités offertes en termes de couverture spectrale grâce à la génération supercontinuum sont très peu exploitées. En effet, il n'est pas possible de profiter de toute l'étendue spectrale du supercontinuum simultanément pour l'analyse spectroscopique, à cause de la cavité optique qui agit comme un filtre spectral. En outre, l'utilisation d'un monochromateur restreint les caractéristiques des spectres enregistrés, comme la limite de résolution spectrale ou le temps d'acquisition.

Vers une spectroscopie sensible et à haute résolution

L'acquisition de spectres présentant la caractéristique de haute résolution spectrale est essentielle pour certaines applications (cf. section 2.1). Par exemple, la haute résolution spectrale permet une meilleure distinction et une meilleure sensibilité de détection des espèces sondées. C'est d'autant plus vrai avec l'utilisation du peigne de fréquences, car si la structure spectrale du peigne est résolue alors les dents du peigne peuvent être utilisées comme une règle de mesure [2].

Dans les expériences de spectroscopie sensible que nous venons d'étudier [76; 120; 13; 121], les moyens d'analyse utilisés sont basés sur des spectromètres dispersifs. Ils permettent de sonder rapidement l'ensemble du domaine spectral qui sort de la cavité optique, mais la meilleure limite de résolution spectrale est supérieure à 0.1 cm^{-1} ($> 3\text{ GHz}$), ce qui est insuffisant pour

résoudre les dents consécutives de la majorité des peignes de fréquences. Quelques groupes ont donc repris l'utilisation de la cavité de haute finesse et mis en œuvre des dispositifs ingénieux pour accéder à des limites de résolution plus élevées [122; 123].

La difficulté à obtenir un spectre de grande étendue spectrale à haute résolution n'est pas nouvelle en optique. Une des solutions possibles pour pallier cette difficulté est d'utiliser simultanément deux éléments dispersifs, un étalon et un réseau [124]. Une mise en œuvre a été proposée en 2004 pour le domaine des télécommunications optiques [125]. Elle consiste à associer un réseau dispersif en réflexion et un système de dispersion VIPA (Virtually Imaged Phase Array) [126]. Le VIPA est constitué d'un étalon fait à partir d'une lame à faces parallèles. Les faces internes de l'étalon sont traitées pour être à haut coefficient de réflexion afin d'augmenter le nombre de réflexions. En injectant un faisceau laser dans le VIPA, il en sort un faisceau dont l'angle par rapport à la surface avec l'étalon dépend de la longueur d'onde du faisceau incident.

L'idée de ce système [125] a été reprise pour la première fois pour la spectroscopie avec un peigne de fréquence par Diddams et al. [122] en 2007, puis par Thorpe et al. [127; 128; 129]. Le schéma du dispositif expérimental et l'un des spectres rapportés [122] sont représentés sur la figure 2.8. Les éléments de cette expérience sont un peigne de fréquence généré à partir d'un

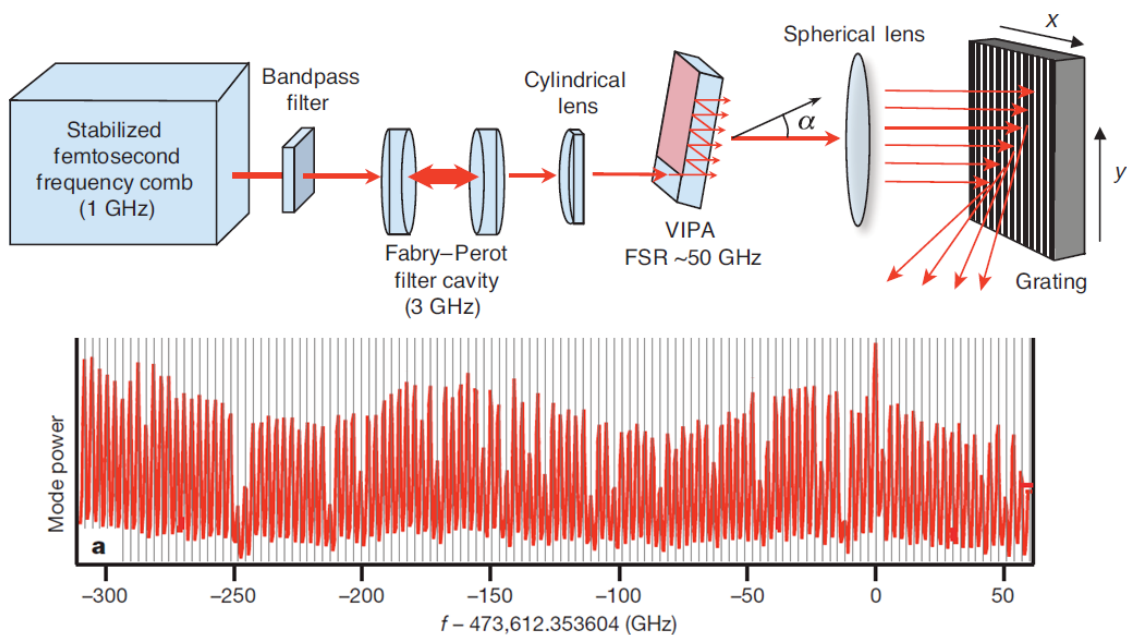


FIGURE 2.8 – En haut, le dispositif expérimental. Un filtre optique périodique est construit à partir d'une cavité de type Fabry-Pérot. L'ensemble VIPA et spectromètre dispersif permet d'atteindre une limite de résolution spectrale de 1.2 GHz (0.04 cm^{-1}). Ce dispositif permet de résoudre une partie des dents du peigne comme illustré en dessous. Chacune des dents est espacée de 3 GHz. Les variations locales d'intensité sont dues à la présence d'un échantillon dans la cavité. Figure reproduite d'après la référence [122].

laser à modes verrouillés Ti:Saphir, une cavité optique de finesse 300 et le système d'analyse VIPA associé à un réseau dispersif en réflexion. L'intervalle spectral libre (ISL) de la cavité est différent de la distance entre deux dents consécutives du peigne de fréquences. Chaque dent du peigne émis par le laser est distante de ses voisins de 1 GHz, or l'ISL de la cavité est de 3 GHz. Cette astuce permet de filtrer de manière périodique les dents du peigne, puisque ici

seule une dent sur trois du peigne est transmise par la cavité. Un tel filtrage facilite l'observation des dents du peigne qui sont transmises par la cavité, car la limite de résolution spectrale pour résoudre les dents doit être meilleure que la distance entre deux dents consécutives.

Le système VIPA/réseau leur permet d'enregistrer des spectres dont l'étendue est de 160 cm^{-1} (10 nm), dans le très proche infrarouge, avec une limite de résolution spectrale de $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (1.2 GHz) et un temps d'acquisition de quelques millisecondes. Simultanément 2200 dents du peigne sont enregistrées et la structure en peigne est partiellement résolue. Le bas de la figure 2.8 est un spectre enregistré. On y distingue les dents du peigne dont certaines ont leur intensité atténuée à cause de la présence de l'échantillon gazeux dans la cavité. Didams et al. discutent également de l'intérêt qu'il y a à résoudre les dents du peigne sur un large domaine spectral puisque la position des dents du peigne de fréquences qu'ils utilisent [122] peut-être potentiellement connue avec une précision de 2×10^{-13} sur une seconde de temps de mesure.

En 2008, Thorpe et al. [127; 128] reprennent l'idée qui consiste à coupler le dispositif VIPA et le spectromètre à réseau. Ce dispositif permet d'enregistrer des spectres dont l'étendue est de 96 cm^{-1} (25 nm) et la limite de résolution spectrale de $2.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (800 MHz). Parmi les résultats rapportés, les meilleures sensibilités de détection ont été obtenues avec une cavité optique de finesse maximale de presque 30000. Dans ces conditions, un spectre dont le domaine spectral couvre 790 cm^{-1} (200 nm) a été enregistré grâce à plusieurs acquisitions successives. Le plus petit coefficient d'absorption minimal détectable donné dans l'article [127] est de $8 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$. La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est donc de $7.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. C'est presque un ordre de grandeur de mieux par rapport aux précédents résultats [121] (à augmenter dans le même rapport que la longueur effective d'absorption), et c'est l'une des meilleures sensibilités obtenues à ce jour lorsque le peigne de fréquences est associé à une cavité de haute finesse. D'autres démonstrations, sur des applications particulières, ont été réalisées [128; 129], mais les caractéristiques des spectres présentent des limitations semblables en terme de couverture spectrale, sensibilité, et limite de résolution spectrale.

En 2007, l'équipe du Professeur T. W. Hänsch a proposé également une approche différente permettant de résoudre les dents du peigne de fréquences. La méthode [123] permet de bénéficier de la sensibilité apportée par la cavité de haute finesse et de la précision de mesure de l'échelle des nombres d'ondes grâce à une limite de résolution spectrale égale à la fréquence de répétition de la source.

Le dispositif expérimental illustré par la figure 2.9, consiste en un peigne de fréquences asservi de fréquence de répétition 1 GHz, en une cavité optique et en un analyseur dispersif. L'astuce consiste à utiliser une cavité optique dont l'ISL est plus grand que l'espace entre deux dents du peigne, puis à accorder sa longueur au cours d'une acquisition. La cavité agit comme un filtre spectral périodique qui augmente la distance entre deux dents consécutives du peigne à sa sortie, adaptant le peigne à la limite de résolution du spectromètre ; puis en modifiant la longueur de la cavité, toutes les dents du peigne sont transmises et enregistrées séquentiellement.

Dans l'expérience rapportée [123], le rapport entre l'ISL et la fréquence de répétition du laser

est de 69/68. Cela signifie que sur 69 dents consécutives du peigne, une seule est transmise par la cavité optique. La distance entre les dents du peigne à la sortie de la cavité est donc de 69 GHz et la résolution du spectromètre dispersif (30 GHz) est suffisante pour résoudre la structure spectrale du peigne. Ensuite, en modifiant légèrement la longueur de la cavité, il est possible de décaler les modes de la cavité pour transmettre une autre série de dents du peigne, sans modifier le rapport 1 dent sur 69. Ainsi, en modifiant la longueur de la cavité, toutes les dents du peigne, et non pas seulement une fraction de ces dents, sont enregistrées.

Pour la démonstration expérimentale, une cavité optique de finesse de l'ordre de 3200 et de longueur 29 cm est utilisée. En 10 ms, 4000 éléments spectraux indépendants sont enregistrés avec une limite de résolution spectrale de $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (1 GHz) égale à la fréquence de répétition de la source laser. Le spectre enregistré est montré sur la figure 2.9. La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

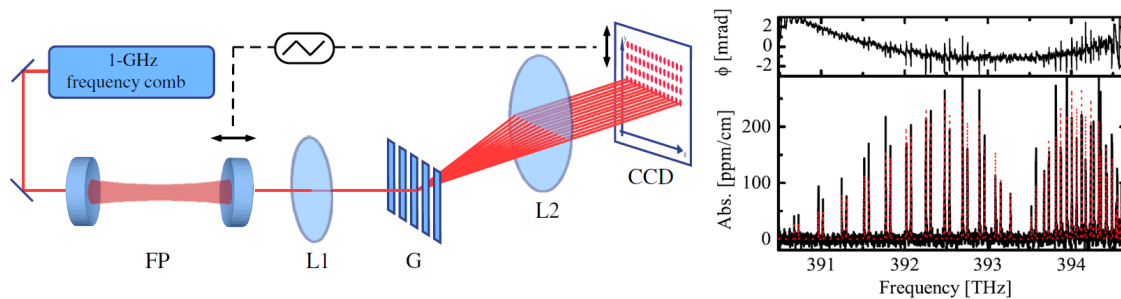


FIGURE 2.9 – À gauche, principe expérimental qui utilise une cavité Fabry-Pérot comme filtre périodique afin d'adapter l'espace entre les dents du peigne transmis à la résolution du spectromètre, mais dont la longueur est astucieusement accordée afin de balayer l'ensemble des dents du peigne. À droite, une illustration des spectres enregistrés. Une mesure de dispersion est également réalisée grâce à ce dispositif. Figure reproduite d'après la référence [123].

Ces différentes expériences mettent en évidence le potentiel du peigne de fréquences pour des approches de spectroscopie d'absorption et de dispersion. Parce qu'il peut être généré à partir d'un laser, le peigne de fréquences est adapté au développement d'approches sensibles. Sa grande étendue spectrale lui permet de sonder de nombreuses transitions moléculaires simultanément, et sa structure spectrale, composée de millions de fréquences discrètes, peut permettre d'effectuer des mesures de grande précision sur la fréquence de ces transitions. Cependant, ces expériences mettent également en avant deux difficultés. La première concerne l'utilisation de la cavité de haute finesse. En effet, au début de l'année 2009, seul le groupe de J. Ye a acquis une expertise suffisante pour injecter simultanément une grande partie de l'étendue du laser dans la cavité. Dans la plupart des cas, la cavité de haute finesse joue le rôle d'un filtre optique qui limite la possibilité d'approches de spectroscopie d'absorption multispectrale. La seconde difficulté est l'impossibilité pour les solutions proposées d'analyser efficacement le peigne de fréquences à la fois à haute résolution et sur la totalité de son domaine spectral. En effet, les éléments dispersifs utilisés [120; 13; 123; 121; 122; 128] ne se montrent pas appropriés à l'étude du peigne de fréquences puisque au mieux, seuls une centaine de nombres d'ondes (une dizaine de nanomètres), soit 10 % à 20 % de l'étendue spectrale d'un peigne femtoseconde, sont analysés simultanément.

Spectroscopie ultra-rapide à haute haute-résolution

Au cours de l'année 2002, une approche de spectroscopie totalement différente, utilisant non pas un mais deux peignes, a été proposée par S. Schiller [11]. Cette nouvelle approche fait l'objet d'une étude particulière du chapitre 4. Nous allons donc ici ne donner qu'un bref aperçu de la méthode et des techniques existantes.

L'idée de l'approche proposée consiste à faire battre ensemble deux peignes de fréquences émis par des sources dont les fréquences de répétition sont différentes. Son dispositif expérimental, illustré par la figure 2.10, est extrêmement facile à mettre en œuvre à partir du moment où l'on dispose de deux sources peignes de fréquences. En effet, la méthode proposée ne fait intervenir aucun spectromètre traditionnel (dispersif, ou utilisant un interféromètre) et une simple photodiode rapide suffit à enregistrer le signal de battement.

Les avantages de cette approche sont en théorie : une très grande rapidité d'acquisition, une limite de résolution aussi bonne que souhaitée et un domaine spectral enregistré égal à l'étendue des sources.

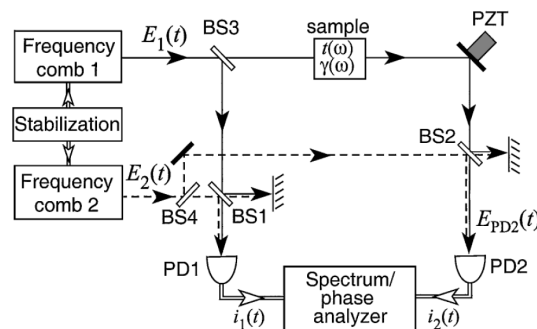


FIGURE 2.10 – Proposition d'un dispositif expérimental de la méthode de spectroscopie utilisant deux peignes de fréquence dans le cas où l'échantillon est placé sur un seul des faisceaux lasers. Figure reproduite d'après la référence [11].

S. Schiller montre théoriquement qu'en enregistrant le signal de battement de deux peignes de fréquences dans certaines conditions, il est possible d'acquérir un spectre situé dans le domaine des radiofréquences qui contient l'information spectrale des deux peignes.

La première démonstration expérimentale d'une méthode de spectroscopie d'absorption avec deux peignes de fréquences a été réalisée en 2004 par F. Keilmann et al. [130]. Deux lasers Ti:Saphir à modes verrouillés en phase sont utilisés. En focalisant le faisceau de chacun des lasers dans une lame de GaSe, deux peignes de fréquences différents sont générés dans le domaine de l'infrarouge autour de 1000 cm^{-1} ($10 \mu\text{m}$). Les deux faisceaux sont ensuite mélangés puis envoyés sur un détecteur infrarouge permettant d'acquérir le signal de battement. En appliquant l'algorithme de transformation de Fourier à ce signal, un spectre dans le domaine des radiofréquences est obtenu comme l'illustre la figure 2.11. Le spectre montré est le résultat de la transformation de Fourier du signal à la sortie de la photodiode. Enregistré en moins de $100 \mu\text{s}$, la limite de résolution spectrale est très faible (de 13 cm^{-1} (environ 390 GHz)), mais le domaine spectral qui est enregistré simultanément s'étend sur plus de 500 cm^{-1} (5000 nm). Cette mise en œuvre expérimentale démontre le potentiel de cette approche en termes de temps d'acquisition et de couverture spectrale. Comme les deux peignes de fréquences utilisés

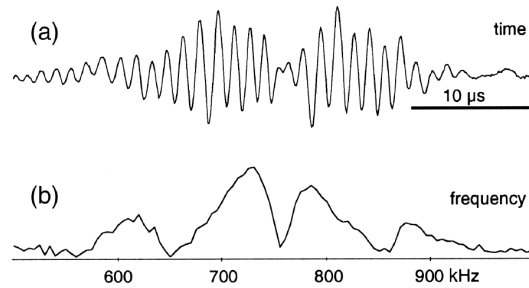


FIGURE 2.11 – Premier résultat obtenu avec la méthode de spectroscopie de Fourier avec deux peignes de fréquences. a) Interférogramme enregistré en quelques dizaines de microsecondes. b) Le spectre calculé à partir de l'interférogramme grâce à l'algorithme de transformation de Fourier. La limite de résolution spectrale est très faible (13 cm^{-1} - 390 GHz) à cause de l'instabilité des fréquences de répétition des lasers. Figure reproduite d'après la référence [130].

pour cette démonstration ne sont pas stabilisés et que la position de leurs dents varie de manière importante au cours du temps, la limite de résolution ne peut pas être améliorée sans que l'information spectrale se brouille totalement.

En 2005, grâce à une meilleure stabilisation des sources, des nouvelles démonstrations expérimentales à plus haute résolution sont rapportées, toujours dans le domaine de l'infrarouge autour de 1000 cm^{-1} (10 μm) [131] et dans le domaine des térahertz [132; 133].

Schliesser et al. ont obtenu [131] des limites de résolution spectrale de l'ordre de 2 cm^{-1} (60 GHz). Expérimentalement, la configuration optique est identique à celle qui est utilisée en 2004, mais la stabilité des peignes générés par les laser Ti:Saphir est améliorée grâce à une régulation thermique de la pièce et des lasers. Comme démonstration, un spectre de NH_3 a été enregistré et le résultat est illustré par la figure 2.12. Le temps d'acquisition est de seulement 70 μs et la limite de résolution du spectre est de 2 cm^{-1} (60 GHz). À titre de comparaison, un spectre ayant la même limite de résolution spectrale mais enregistré avec un spectromètre à transformation de Fourier traditionnel est superposé. Ce dernier est la moyenne de 32 spectres pour un temps d'acquisition total de 60 secondes.

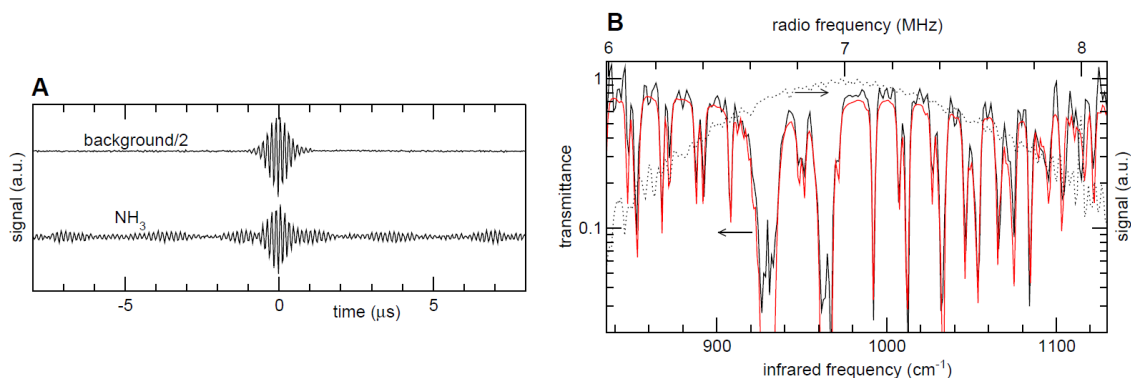


FIGURE 2.12 – A) Interférogrammes enregistrés. Le pic central correspond au moment où deux impulsions laser arrivent au même moment sur le détecteur. Lorsqu'un échantillon est présent sur le trajet des deux faisceaux laser, une modulation caractéristique de l'échantillon sondé apparaît de part et d'autre du pic central. B) Transformation de Fourier du signal en A) lorsque le gaz sondé est du NH_3 . Le spectre acquis en 70 μs dont la résolution est de 2 cm^{-1} (60 GHz) et comparé avec un spectre (en rouge) enregistré à la même résolution et acquis en 60 s à l'aide d'un interféromètre optique classique. Figure reproduite d'après la référence [131].

L'accès à de meilleures limites de résolution, qui permettrait de résoudre les dents du peigne

de fréquences, n'est pas obtenu à cause de l'instabilité au cours du temps de l'émission des sources lasers.

Ce n'est qu'en 2008 qu'une très bonne stabilisation des lasers a permis d'atteindre des limites de résolution extrêmes qui permettent de résoudre la structure en peigne de fréquences [134]. La figure 2.13 présente à gauche un spectre dans le domaine radiofréquence enregistré en 1 seconde. La limite de résolution du spectre est d'environ $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (91 kHz). Une telle limite de résolution n'avait encore jamais été atteinte avec les approches concurrentes utilisant le peigne de fréquences pour la spectroscopie d'absorption moléculaire ou atomique multispectrale. C'est également la première observation directe des fréquences discrètes du peigne avec cette approche, et aussi la première fois qu'expérimentalement sont réalisées des mesures simultanées d'absorption et de dispersion avec cette approche. Sur le spectre de gauche de la figure 2.13, les intensités de certaines des dents du peigne sont localement atténuées à cause de l'absorption de l'échantillon de cyanure d'hydrogène sondé.

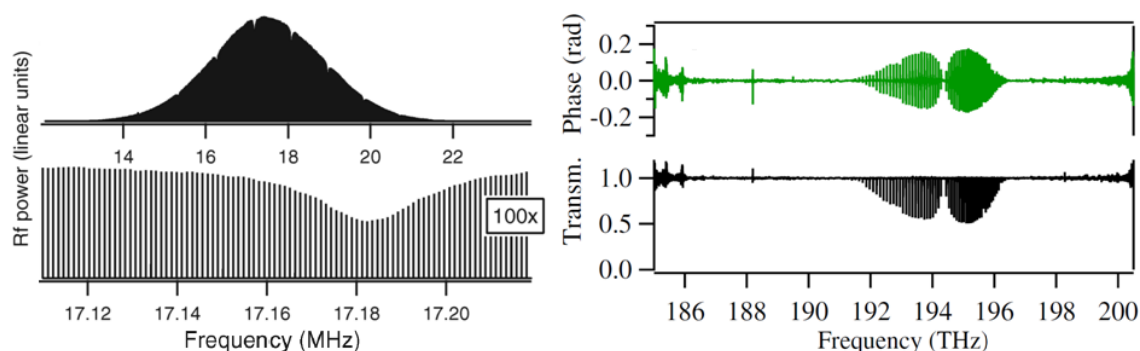


FIGURE 2.13 – À gauche, le premier spectre rapporté dont la limite de résolution est suffisamment élevée pour résoudre les dents du peigne de fréquences. Le fond noir est révélateur de la densité de dents dans le spectre. L'intensité de certaines de ces raies est atténuée par la molécule sondée. À droite, les spectres d'absorption et de dispersion enregistrés sur la totalité du domaine spectral. Ils sont le résultat d'enregistrements séquentiels de spectres couvrant un domaine spectral de 13 cm^{-1} (3 nm). Figure reproduite d'après la référence [134].

Cependant pour obtenir de tels résultats de nombreuses contraintes techniques et expérimentales se posent. Pour sonder le domaine spectral du spectre de droite de la figure 2.13, plus de 180 enregistrements consécutifs de 13 cm^{-1} (3 nm) sont réalisés. Pour sonder les 500 cm^{-1} (120 nm), entre trois et cinq minutes sont nécessaires. On perd donc deux des principaux atouts de cette approche que nous avons évoqués, c'est-à-dire sa capacité à enregistrer simultanément et rapidement la totalité du domaine spectral de la source qui sonde l'échantillon. Mais la principale contrainte de cette expérience est certainement l'extrême complexité du système d'asservissement des peignes de fréquences qui doit être mis en œuvre.

En effet, en plus des deux sources peignes de fréquences, quatre systèmes de référence sont nécessaires. Le premier est un MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) à hydrogène. Le second est un peigne de fréquences entièrement référencé sur le signal délivré par le MASER [135; 136]. Le troisième est un laser à fibre continu, stabilisé sur une cavité de très haute finesse, dont la largeur de raie d'émission est de seulement quelques hertz, et la dérive de la fréquence émise est contrôlée grâce au peigne de référence avec une précision de 10 kHz. Enfin la dernière référence est un second laser à fibre continu dont la fréquence d'émission est directement stabilisée sur le peigne de référence. Ensuite à partir

des deux lasers à fibre, un système d'asservissement est mis en œuvre afin de contrôler les deux sources peignes de fréquences qui servent à l'expérience de spectroscopie. Le dispositif expérimental est donc extrêmement complexe et rend cette méthode difficilement utilisable en dehors de laboratoires de métrologie.

Afin d'éviter de se préoccuper de l'asservissement des lasers, en 2008 Giaccari et al. [137] proposent une approche, inspirée de la méthode Brault [138], afin de s'affranchir des variations et des instabilités introduites par les peignes de fréquences. Après une description mathématique de la méthode de spectroscopie, une démonstration expérimentale est réalisée. La méthode proposée consiste à enregistrer les fluctuations fréquentielles des lasers au cours de l'enregistrement du signal de battement afin de lui appliquer *a posteriori* une correction qui tient compte de ces fluctuations. Des spectres présentant une limite de résolution spectrale de 2 GHz (0.07 cm^{-1}) sont acquis en 20 ms. Grâce à l'enregistrement de paramètres qui renseignent sur les variations des fréquences optiques des deux peignes, la précision absolue de l'échelle des fréquences optiques est de $\pm 5 \%$.

Également en 2008, dans un souci de simplification extrême de la méthode, Ganz et al. [139; 140] ont proposé un montage optique qui ne fait intervenir aucun élément optique à part les deux lasers, un miroir diélectrique, une lentille et un détecteur. Le montage est illustré par la figure 2.14, le dispositif autour de la lame GaSe ne sert ici qu'à aller sonder l'infrarouge lointain et est indépendant de la méthode générale. Avec cette méthode les deux faisceaux sont alignés de manière proche et parallèle, puis directement superposés sur le photodétecteur. Ce montage techniquement facile à réaliser est censé assurer une efficacité de modulation maximale du signal sur le détecteur et donc un meilleur rapport signal sur bruit. Mais expérimentalement la recombinaison des fronts d'ondes est extrêmement délicate et une bonne efficacité de modulation est difficile à obtenir.

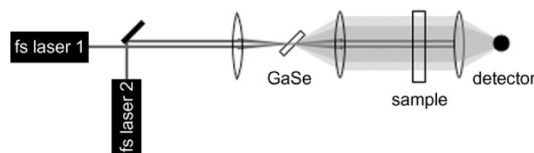


FIGURE 2.14 – Configuration expérimentale la plus minimaliste en termes de matériel de l'approche de spectroscopie avec deux peignes de fréquences. La lame de GaSe, qui n'est pas liée à l'approche en elle-même, permet de convertir les fréquences optiques des sources dans le domaine de l'infrarouge. Figure reproduite d'après la référence [139].

Conclusion

Après que le peigne de fréquences a révolutionné, au début des années 2000, le domaine de la métrologie des fréquences, quelques groupes de recherche à travers le monde ont essayé de l'utiliser dans des approches de spectroscopie d'absorption multispectrale. La source peigne de fréquences regroupe en effet un ensemble de caractéristiques uniques. Dans le domaine des fréquences, elle est équivalente à des milliers de lasers continus qui émettent en phase et dont les fréquences optiques peuvent être parfaitement connues et régulièrement distribuées sur un domaine spectral qui peut couvrir plus d'une centaine de nanomètres. Dans le domaine du temps, une telle source émet de manière périodique des impulsions courtes périodiques de

très fortes intensités crêtes. Il est possible de mettre à profit cette intensité afin d'augmenter l'étendue spectrale sur plus d'une octave.

Jusqu'à présent pour procéder à l'analyse spectrale du peigne de fréquences deux approches existent. La première consiste à utiliser un spectromètre dispersif. Cet outil simple d'utilisation est cependant incapable d'enregistrer des spectres couvrant la totalité du domaine spectral de la source à haute résolution spectrale. Même si quelques dispositifs arrivent à résoudre les dents du peigne, en associant filtres optiques et spectromètres dispersifs, cela reste au détriment du temps d'enregistrement et du domaine spectral. La seconde approche consiste à utiliser deux peignes de fréquences. Elle permet potentiellement d'enregistrer des spectres sans limitation spectrale, sans pratiquement aucune limite de résolution et avec des temps d'acquisition extrêmement courts. Cependant début 2009, de nombreuses améliorations et des démonstrations expérimentales restent à faire.

Avec l'objectif de développer une méthode de CRDS multispectrale, une cavité de haute finesse est associée au peigne de fréquence. Cette association reste néanmoins délicate et un compromis doit être fait entre haut coefficient de réflexion (c.-à-d. grande sensibilité) et dispersion introduite par les miroirs (c.-à-d. limitation de domaine spectral). En outre, il est intéressant de noter qu'il est possible de cumuler les avantages de sensibilité et de large domaine spectral, en associant la cavité de haute finesse à un spectromètre de Fourier [141]. Très récemment, cette approche a été reprise et mise en œuvre de manière originale avec une source peigne de fréquences [142]. Cette approche permet d'enregistrer des spectres couvrant simultanément un domaine spectral de 200 cm^{-1} avec une limite de résolution de 0.1 cm^{-1} (3 GHz). Cette dernière est limitée par le spectromètre utilisé mais elle est suffisante pour l'étude réalisée qui est l'observation de la transition b-X de l' O_2 à pression atmosphérique. Utilisant une cavité ayant une longueur d'absorption équivalente de 150 m, une sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral de $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ est atteinte. Même si la sensibilité reste pour le moment inférieure à celles obtenues avec des approches de CRDS classique, cette approche met en avant les avantages du spectromètre de Fourier en termes de domaine spectral pour l'analyse du peigne de fréquences même lorsque celui-ci est couplé à une cavité de haute finesse.

2.4 Solutions proposées

En 2006, au début de ma thèse, les méthodes de spectroscopie utilisant les peignes de fréquences étaient extrêmement peu développées. Il était encore impossible de mettre à profit simultanément l'ensemble des caractéristiques des peignes de fréquences générés à partir de lasers à modes verrouillés en phase, et les approches développées ne proposaient pas la possibilité d'enregistrer des spectres présentant des caractéristiques de large couverture spectrale, bonne limite de résolution, et sensibilité. Les limitations provenaient soit de l'outil d'analyse spectral (spectromètres dispersifs), soit de la stabilité des lasers (dans le cas de la méthode proposée par Schiller [11]).

Les limitations des spectromètres dispersifs pour la spectroscopie d'absorption dans le domaine spectral infrarouge sont bien connues. Notamment, les appareils de mesure sont limités

à la fois par la technologie des barrettes de détecteurs qui ne permettent pas de concilier à la fois haute résolution et large domaine spectral, et par l'inexistence de détecteurs appropriés dans des domaines de l'ultra-violet et de l'infrarouge moyen et lointain.

Or au début des années 1950, c'est parce que le spectromètre dispersif était inadapté à l'enregistrement de spectres moléculaires proposant haute résolution et grande étendue spectrale dans l'infrarouge que la spectroscopie par transformation de Fourier s'est développée et a connu un vif succès à partir des années 1970.

Dans ce contexte, l'approche que nous proposons concerne le développement de moyens originaux dans le domaine de la spectroscopie par transformation de Fourier avec des peignes de fréquences. C'est une des voies qui semble permettre simultanément l'accès à de grands domaines spectraux, à la haute résolution, à de grandes sensibilités, à des temps d'acquisition rapides, à une grande précision de mesure, et à la mesure des profils d'absorption et de dispersion.

L'approche proposée bénéficie des avantages bien connus de la spectroscopie de Fourier associés aux caractéristiques de sources lasers. La caractéristique multiplex du spectromètre de Fourier, lui permet de mesurer simultanément l'ensemble du domaine spectral d'une source avec un unique détecteur, ce qui apporte un gain de temps conséquent par rapport aux approches séquentielles ou multicanales. En outre, l'approche de spectroscopie de Fourier permet d'enregistrer l'information spectrale à haute résolution sans restriction sur le domaine spectral de la source. Quant à la source peigne de fréquences, elle offre, à la fois, grande étendue spectrale et brillance. Deux solutions sont proposées, mises en œuvre, et commentées dans ce mémoire.

Utilisation des outils traditionnels de la spectroscopie de Fourier

La première solution que nous avons explorée consiste à utiliser les outils traditionnels de la spectroscopie de Fourier et à les associer à un peigne de fréquences généré à partir d'une source laser à modes verrouillés en phase. Cette approche semble intéressante car elle peut potentiellement tirer avantage de certaines des caractéristiques de la source tout en restant simple de mise en œuvre. L'association des deux outils peut potentiellement permettre d'atteindre des caractéristiques équivalentes à la spectroscopie de Fourier traditionnelle en termes de limite de résolution, de domaine spectral, de précision de l'échelle de nombre d'ondes et d'intensité, mais avec une meilleure sensibilité grâce à l'utilisation de la source laser.

En outre, comme les outils de la spectroscopie de Fourier sont adaptés à l'utilisation de sources incohérentes, il est également possible de les adapter à la source peigne de fréquences pour améliorer les caractéristiques de spectres acquis. Nous étudierons notamment quels sont les moyens qui permettent de tirer avantage de la structure périodique et ponctuelle de la source.

Un nouveau spectromètre grâce aux peignes de fréquences

La seconde solution consiste à une nouvelle génération de spectromètres de Fourier. La méthode de spectroscopie avec deux sources peignes de fréquences proposée en 2002 par

Schiller [11] est en effet une méthode de spectroscopie de Fourier, qui peut potentiellement bénéficier des mêmes avantages que lorsqu'un interféromètre est utilisé. De plus, comme cette solution consiste à employer uniquement deux sources peignes de fréquences, elle offre potentiellement des caractéristiques uniques. Les contraintes en termes de limite de résolution et de temps d'acquisition qui, avec l'utilisation d'un spectromètre traditionnel, sont liées au fonctionnement des interféromètres de type de Michelson, sont donc inexistantes avec cette méthode. En outre, conçue autour de deux lasers, cette approche est à elle seule un spectromètre de Fourier léger et compact qui a le potentiel pour acquérir des spectres présentant des caractéristiques de sensibilité, large couverture spectrale, haute résolution, exactitude et faible temps d'acquisition.

Chapitre 3

COUPLAGE DES PEIGNES DE FRÉQUENCES AVEC L'INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON

3.1 Introduction

Ces dernières décennies, le spectromètre de Fourier, la plupart du temps basé sur un interféromètre de Michelson, a permis d'obtenir de nombreux résultats en physique moléculaire. Aujourd'hui l'utilisation de la source incohérente est à l'origine des limites de la sensibilité des méthodes de spectroscopie traditionnelle.

Parallèlement à la spectroscopie présentant une caractéristique de large couverture spectrale, se sont développées des méthodes de spectroscopie par laser accordable. Ces méthodes ont des propriétés de sensibilités, haute résolution spectrale et faible temps d'acquisition, mais en contrepartie, le domaine spectral sondé au cours d'une acquisition est fortement restreint.

Au début des années 2000, l'essor des peignes de fréquences femtosecondes [111] et des techniques de génération de supercontinua [100] offrent de nouvelles possibilités en termes de sensibilité, domaine spectral, précision et rapidité. Mais comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2, les solutions existantes ne répondent pas à tous ces critères simultanément.

Des méthodes de spectroscopie permettant l'acquisition rapide de grande étendue spectrale, utilisant les supercontinua et non plus les peignes de fréquences en particulier, se sont également développées. En 1999 une approche est proposée. Elle consiste à disperser très fortement un pulse émis par un laser à impulsions courtes à l'aide d'une fibre standard de télécommunication de grande longueur afin d'associer chaque événement temporel acquis par un détecteur à un nombre d'ondes [143; 144; 145; 146]. Cette méthode est la seule de spectroscopie d'absorption à réellement tirer avantage de l'étendue spectrale des supercontinua. La durée d'un enregistrement peut être extrêmement courte, de quelques microsecondes ou nanosecondes. Cependant la limite de résolution spectrale dépend et est restreinte par la vitesse d'échantillonnage temporelle du signal. L'intérêt de cette méthode est donc principalement la possibilité de faire des études en temps réel (c'est-à-dire obtenir l'information spectrale quasiment instantanément) sur l'ensemble du domaine spectral disponible par la source, mais au détriment de la sensibilité et de la résolution spectrale par rapport aux techniques de spectroscopie sensibles.

Avec l'ambition de trouver de nouvelles méthodes ayant des caractéristiques de sensibilité, haute résolution spectrale, d'exactitude et de large couverture spectrale, nous proposons dans ce chapitre d'associer le peigne de fréquences femtoseconde avec un spectromètre de Fourier et de mettre en application de nouvelles approches pour tirer avantageusement parti des propriétés de ces nouvelles sources. Nous présentons tout d'abord les caractéristiques d'un laser impulsif femtoseconde $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ que nous avons développé et qui émet dans l'infrarouge

proche à 6500 cm^{-1} ($1.5 \text{ }\mu\text{m}$). L'étendue de cette source laser à impulsions courtes s'étend simultanément sur une centaine de nanomètres. L'analyse spectrale de la source est réalisée par un interféromètre de Michelson. Nous étudions comment les propriétés temporelles et spectrales de la source permettent d'améliorer les spectres acquis par rapport à ceux enregistrés en spectroscopie de Fourier traditionnelle. L'expérience est ensuite reproduite à 4200 cm^{-1} ($2.4 \text{ }\mu\text{m}$) avec la mise en œuvre du premier oscillateur sub-femtoseconde dans cette région spectrale. Comme l'étendue spectrale d'une source laser femtoseconde reste relativement limitée par rapport à la bande passante spectrale du spectromètre employé, nous associons une source laser à une fibre fortement non-linéaire afin de générer un supercontinuum. Les difficultés rencontrées et les avantages sont discutés à travers les spectres obtenus.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous mettons en application des moyens simples qui permettent d'améliorer les sensibilités obtenues précédemment, et qui consistent à tirer avantage de la puissance moyenne importante délivrée par le laser.

L'idée développée dans une troisième partie consiste à adapter le spectromètre, et plus particulièrement sa chaîne de détection dans le but d'améliorer la sensibilité de détection et d'apporter des avantages nouveaux pour la spectroscopie.

Enfin, dans une dernière partie, un phénomène particulier qui se produit lorsqu'un échantillon est placé directement dans la cavité d'un oscillateur laser à modes verrouillé en phase, est décrit et commenté.

3.2 Association des sources femtosecondes avec l'interféromètre de Michelson

3.2.1 Vue d'ensemble du projet et principe général

Dans cette partie, l'association d'un laser femtoseconde à modes verrouillés en phase et d'un spectromètre de Fourier est réalisée. Le principe de l'expérience mise en œuvre est illustré par le schéma de la figure 3.1. Un oscillateur femtoseconde à modes verrouillés fait office de source d'absorption polychromatique de forte luminance spectrale. Le faisceau laser sonde ensuite l'échantillon à étudier. Chacune des composantes spectrales du peigne est atténuée et déphasée si elle sonde une transition moléculaire. Puis les composantes en fréquence du peigne sont analysées par un spectromètre de Fourier. Le spectromètre fournit un signal fonction de la différence de marche introduite par l'interféromètre, qui est l'interférogramme. Le spectre est finalement calculé en appliquant l'algorithme de transformation de Fourier à l'interférogramme.



FIGURE 3.1 – Schéma de principe du couplage d'une source femtoseconde à un interféromètre de Michelson. Le faisceau laser d'une source femtoseconde à modes verrouillés en phase est analysé à l'aide d'un interféromètre par transformation de Fourier (FT spectrometer) après avoir interagi avec l'échantillon à analyser.

Dans un premier temps, nous avons fait le choix d'utiliser un laser femtoseconde dans l'infrarouge proche. La région du proche infrarouge est particulièrement intéressante car elle

bénéficie du développement technologique des télécommunications. Dans cette région spectrale, le nombre d'oscillateurs femtosecondes à modes verrouillés en phase est limité (cf. 19). Autour de 6500 cm^{-1} ($1.5 \mu\text{m}$), on trouve les lasers à fibre dopée Erbium qui sont disponibles commercialement et les lasers utilisant les cristaux dopés par l'ion Cr^{4+} qui offrent une large bande de fonctionnement à température ambiante. Notre choix s'est porté sur le développement de notre propre laser à impulsions courtes avec comme milieu amplificateur un cristal de $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$.

Dans un second temps, ce laser à modes verrouillés en phase est associé à une fibre fortement non-linéaire afin d'élargir le domaine spectral couvert jusqu'à 5000 cm^{-1} ($2.0 \mu\text{m}$).

Enfin, pour atteindre l'infrarouge moyen, un laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est utilisé. Comme avec le laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$, nous démontrons les avantages qu'offre l'association de ce laser, émettant autour de 4100 cm^{-1} ($2.4 \mu\text{m}$), avec un spectromètre de Fourier pour une spectroscopie d'absorption présentant les propriétés de large couverture spectrale et de haute résolution.

3.2.2 Couplage à un laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$

3.2.2.1 Le laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$

Les propriétés du cristal de $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ ont commencé à être étudiées à la fin des années 1980 [147]. La large bande de fluorescence de ce cristal a permis le développement de lasers fortement accordables [148] émettant dans l'infrarouge, de 6200 cm^{-1} à 9000 cm^{-1} ($1.1\text{-}1.6 \mu\text{m}$), et de lasers générant des impulsions ultra brèves. L'obtention d'un régime impulsif à modes verrouillés a été rapportée par French et al. [149] dès 1993. Conçu sur une géométrie de cavité en Z, le cristal de 2 cm est pompé par un laser $\text{Nd}:\text{YAG}$. Un modulateur acousto-optique placé dans la cavité, ainsi que l'utilisation d'un filtre biréfringent pour accorder le laser, ont permis d'atteindre des durées d'impulsions de l'ordre de 30 ps.

Plus tard, l'obtention d'impulsions stables d'une durée de 120 fs obtenues par effet Kerr a été démontrée par Sennaroglu et al. [150]. Le spectre de telles impulsions s'étendait alors sur une largeur moyenne de 85 cm^{-1} (20.8 nm).

Plus récemment, grâce au développement de la technologie des miroirs chirpés [151], des expériences développées par Ripin et al. [152] ont permis de générer des impulsions d'une durée de 20 fs à une fréquence de répétition de 100 MHz et avec puissance moyenne de 400 mW. Le domaine spectral s'étendait alors de 6250 cm^{-1} à 8000 cm^{-1} ($1.3\text{-}1.6 \mu\text{m}$).

En 2004, des impulsions femtosecondes ont été obtenues grâce à l'effet Kerr en utilisant pour le pompage optique du cristal de $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ des diodes [153]. Cette démonstration expérimentale est importante car l'utilisation de diodes ouvre la possibilité d'un transfert technologique du monde de la recherche au monde industriel. Cependant nombre de ces études se limitent à la description du laser et non à son exploitation. Aujourd'hui, malgré un profil de gain large bande permettant la génération de pulses de quelques cycles optiques seulement, un fonctionnement complexe et délicat en régime impulsif, la difficulté à se procurer des cristaux de qualité suffisante, ainsi que la concurrence des lasers à fibre dopée à l'Erbium, freinent très fortement le développement du laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$.

3.2.2.2 Développement d'un laser Cr⁴⁺:YAG

Nous avons collaboré avec le Dr F. Druon et le Dr P. Georges du laboratoire Charles-Fabry de l'Institut d'Optique en France, et avec les Professeurs E. Sorokin de l'Université Technique de Vienne et I. T. Sorokina de l'Université des Sciences et Technologies de Norvège. Grâce à leurs conseils et leur expérience dans le développement de telles sources [106], nous avons mis en œuvre notre propre laser à modes verrouillés en phase.

Trois éléments sont essentiels pour obtenir un laser en fonctionnement impulsionnel : un milieu amplificateur optique large bande, un mécanisme de compensation de dispersion et un mécanisme de verrouillage des modes en phase.

Le milieu amplificateur est un cristal de Cr⁴⁺:YAG. Le cristal de YAG est fabriqué par la méthode de Czochralski [154; 155]. Cette méthode consiste à faire croître un mini cristal de YAG en le plongeant dans une solution contenant un mélange liquide des éléments du YAG. La technique fournit des cristaux de bonne qualité et de bonne taille (10 à 20 centimètres de longueur), mais a l'inconvénient d'être très lente. Du chrome est ensuite ajouté dans la solution. Les ions aluminiums Al³⁺ sont remplacés par le chrome Cr⁴⁺ et Cr³⁺. Afin de maintenir l'équilibre des charges, le cristal est simultanément dopé avec des ions alcalins divalents de type calcium ou magnésium. De plus, la croissance du cristal s'effectue sous atmosphère oxydante pour favoriser la présence des ions Cr⁴⁺, seuls dans notre cas à contribuer à l'effet laser, au détriment des ions Cr³⁺ [156]. Les caractéristiques génériques du cristal sont données dans le tableau 3.1.

Structure	Indice de réfraction	Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	Durée de vie de fluorescence (μs)	Section efficace d'absorption (cm ²)	Section efficace d'émission (cm ²)
cubique	1.8	0.12	5.35	7 × 10 ⁻¹⁸	7.5 × 10 ⁻²⁰

TABLE 3.1 – Propriétés du cristal de Cr⁴⁺:YAG [156; 148]

Le laser Cr⁴⁺:YAG peut être considéré comme un système à quatre niveaux tel que représenté sur la figure 3.2. Il possède une large bande d'absorption qui permet de le pomper aussi bien par des diodes lasers [157; 106] que par des sources laser comme les Nd:YAG et Nd:YVO₄.

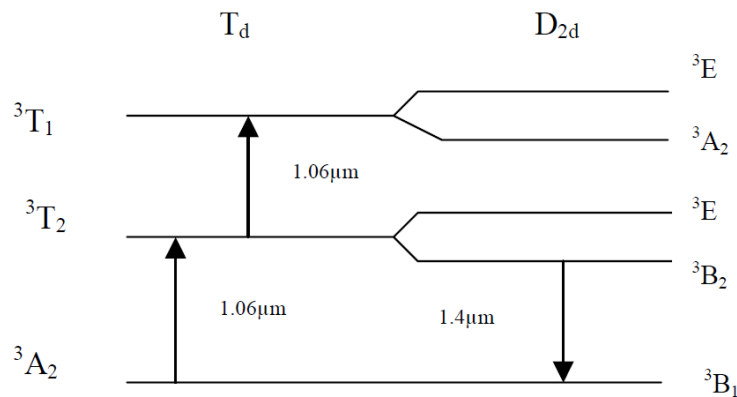


FIGURE 3.2 – Schéma représentant les niveaux d'énergie de l'ion Cr⁴⁺:YAG présent dans les sites tétraédriques du cristal de YAG. La bande d'absorption correspond à la transition 3A_2 - 3T_2 et l'effet laser correspond à la transition 3B_2 - 3B_1 . Figure reproduite d'après la référence [156].

Le cristal $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ utilisé, de 20 mm de long, est pompé par un laser commercial $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ d'une puissance maximale de 10 W. Le rendement des lasers dépend fortement du recouvrement entre le faisceau de pompe et le faisceau laser. Nous avons donc optimisé ce recouvrement dans le cas d'un pompage longitudinal. Contrairement au pompage transversal, un pompage longitudinal focalise fortement le faisceau de pompe de façon à obtenir une forte inversion de population. L'inconvénient majeur de ce type de pompage est l'accumulation de chaleur au centre du cristal. En effet, les lasers à solides ont des performances considérablement dépendantes des effets thermiques qui se manifestent dans le cristal. Dans le cas du cristal de $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$, plus de 90 % de la puissance de la pompe est transformée en chaleur [148]. L'accumulation de chaleur entraîne l'apparition d'un gradient de température dans le cristal, dont la conséquence principale est l'apparition d'une lentille thermique. Cet effet de lentille thermique influence la qualité du faisceau laser et la stabilité de fonctionnement sur le long terme. C'est pourquoi nous avons mis en place un dispositif de refroidissement. Le cristal, entouré d'une feuille d'indium (100 μm d'épaisseur) qui permet d'assurer un meilleur contact thermique, est placé dans un support de cuivre. Ce dernier est contrôlé en température grâce à un refroidisseur à effet Peltier. La chaleur dégagée par le refroidisseur est évacuée par un circuit d'eau.

La figure 3.3 présente schématiquement le laser développé. La cavité réalisée est de forme géométrique en X. Ce choix est justifié par la nécessité de vouloir un mode TEM_{00} , et une certaine compacité. Elle se compose de deux miroirs M_1 et M_2 dichroïques de rayon de courbure

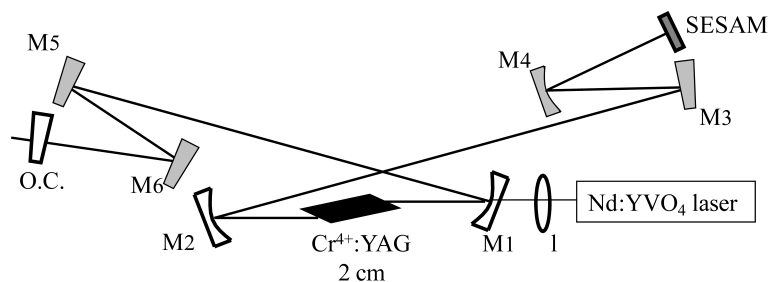


FIGURE 3.3 – Cavité optique du laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$. Un cristal de 2 cm, dont les faces sont taillées à l'angle de Brewster, est placé dans une cavité en X. Le cristal est pompé optiquement par un laser $\text{Nd}:\text{YVO}_4$. Le recouvrement des modes transverses du faisceau de pompe et du faisceau laser est obtenu à l'aide de la lentille l . En ajustant l'orientation des miroirs dichroïques M_1 et M_2 , l'astigmatisme est corrigé. M_3 , M_4 , M_5 et M_6 sont des miroirs chirpés. O.C. : coupleur de sortie de transmission 0.8 %. SESAM : miroir à absorbant saturable à base de semi-conducteur.

100 mm. En formant un angle non nul par rapport au faisceau, ils permettent de compenser l'astigmatisme introduit par le cristal, dont les faces sont taillées à l'angle de Brewster pour minimiser les réflexions à sa surface. En effet, un miroir présentant une incidence oblique θ possède deux focales différentes : une sur le plan sagittal, l'autre sur le plan tangentiel. Kane [158] donne la relation que doit faire l'angle θ en fonction des caractéristiques du cristal (longueur et indice de réfraction). Dans notre cas, la compensation de l'astigmatisme est vérifiée pour un angle de 15° environ.

Un effet limitant la durée des impulsions, et donc d'une certaine façon la largeur du domaine spectral, est la dispersion de vitesse de groupe dont la cause est la variation avec la longueur d'onde de l'indice de réfraction des matériaux traversés (cristal, miroirs diélectriques). L'indice

n'étant pas le même pour les différentes longueurs d'onde composant le spectre de l'impulsion, ces dernières ne voyagent pas toutes à la même vitesse dans la cavité. Elles se déphasent progressivement, ce qui tend à élargir l'enveloppe temporelle de l'impulsion et à créer une modulation de fréquence dans son profil temporel. Dans le domaine proche infrarouge (comme dans le domaine visible), l'indice du cristal de YAG augmente avec la fréquence. L'impulsion présente donc naturellement un front avant plus rouge que le front arrière. On parle alors de dispersion positive ou normale. Pour compenser cet effet, nous utilisons des miroirs chirpés M₃, M₄, M₆, M₇, acquis auprès de la société Layertec. Les miroirs chirpés, contrairement aux prismes, introduisent beaucoup moins de pertes et permettent de compenser la dispersion d'ordre 3. À chaque réflexion, la dispersion de second ordre (c.-à-d. de vitesse de groupe) introduite est d'approximativement de -100 fs^2 et la dispersion de troisième ordre de -800 fs^3 . Leur coefficient de réflexion est supérieur à 99.9 % entre 5900 cm^{-1} et 7600 cm^{-1} ($1.3\text{-}1.7 \mu\text{m}$). Le nombre nécessaire de miroirs pour compenser la dispersion introduite en grande partie par le cristal a été estimé puis ajusté expérimentalement. L'impossibilité de contrôler continûment la quantité de dispersion négative introduite est l'un des inconvénients de la technologie des miroirs chirpés. Aux extrémités de la cavité laser, on trouve d'un côté un coupleur de sortie (d'un coefficient de transmission de 0.8 %) et de l'autre un miroir à absorbant saturable SESAM (Semiconductor Saturable Absorber Mirror).

Le SESAM est un miroir de Bragg sur semi-conducteur généralement en GaAs surmonté d'un absorbant qui contribue au mécanisme de verrouillage en phase des modes. Il permet de favoriser le régime impulsionnel au détriment du régime continu. Sans mécanisme de verrouillage de modes, le laser $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$ est un laser continu multimode fortement accordable [148]. Les fréquences individuelles générées évoluent dans la cavité sans aucune relation de phase entre elles. Afin de générer des impulsions ultra brèves, que l'on peut décrire comme une superposition cohérente de nombreuses fréquences individuelles dont les amplitudes s'ajoutent de façon constructive, il est nécessaire de mettre en phase les modes de la cavité. Cela est possible grâce au SESAM. Il agit comme un miroir dont le coefficient de réflexion est fonction de la puissance optique dans la cavité laser. En fonctionnement continu, les pertes dans la cavité sont très grandes à cause du SESAM qui absorbe l'énergie incidente. Le faisceau ne peut pas atteindre le miroir de Bragg. Le SESAM est équivalent à un miroir dont le coefficient de réflexion est très faible. Lorsque les modes se mettent en phase, à un instant donné, les fortes puissances instantanées générées dans la cavité saturent rapidement l'absorbant du SESAM qui devient alors "transparent". Le faisceau laser peut atteindre le miroir de Bragg et il est réfléchi dans la cavité laser. Le SESAM est alors équivalent à un miroir à haut coefficient de réflexion et le mode de fonctionnement impulsionnel est donc favorisé. L'absorbant saturable utilisé est commercialisé par la société Batop GmbH. Il est monté sur un support en cuivre pour dissiper la chaleur accumulée. La figure 3.4 est une photographie de la cavité laser finalisée.

3.2.2.3 Stabilité du laser et caractéristiques de fonctionnement

Avant et au cours de la réalisation du laser, nous avons calculé les domaines de stabilité de l'émission laser à partir de la matrice de transfert de la cavité. Nous avons également utilisé

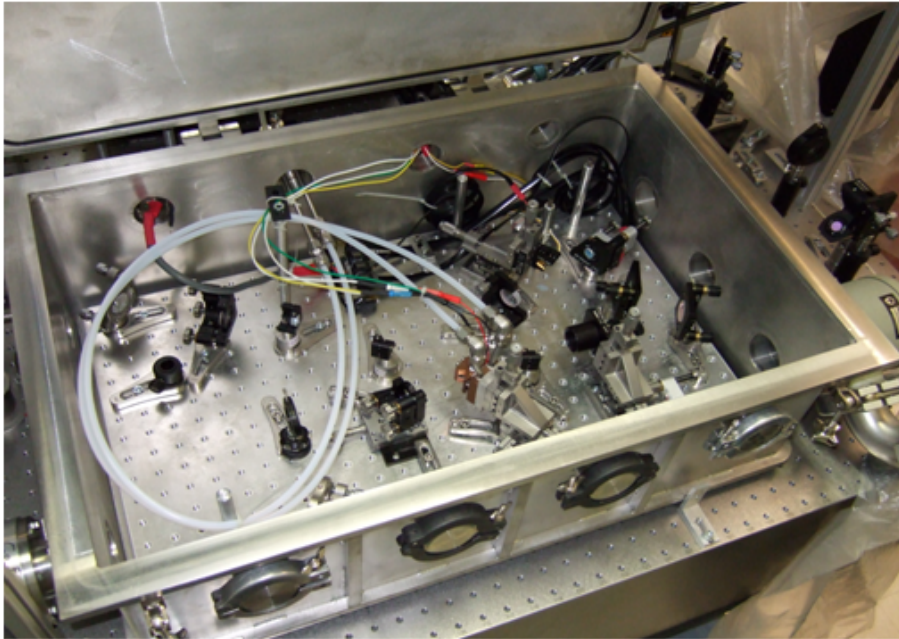


FIGURE 3.4 – Photographie de la cavité optique du laser $\text{Cr}^{+}:\text{YAG}$. La cavité est placée dans une enceinte en inox.

le formalisme matriciel ABCD afin de déterminer les configurations les plus favorables à la génération d'impulsions par effet Kerr [159]. Les deux bras collimatés de la cavité en X sont de longueur égale (environ 46 cm). Les deux miroirs dichroïques, autour du cristal, sont séparés d'une distance optique (c.-à-d. en prenant en compte l'indice du cristal) de 14 cm. Le temps que met une impulsion à faire un aller-retour dans la cavité laser de longueur optique L , détermine la fréquence de répétition des impulsions laser f_{rep} . En effet, f_{rep} est égale à $\frac{c}{2L}$, où c est la vitesse de la lumière. Dans notre cas, la fréquence de répétition est de l'ordre de 140 MHz. Une fois les éléments de la cavité mis en place, le passage du mode continu à un régime d'impulsions courtes se fait en jouant fortement sur la puissance du laser de pompage optique et sur l'alignement de la cavité optique. Typiquement, la puissance de pompage optique au seuil laser est de 2.0 W, et une puissance de 5.5 W suffit à obtenir un régime impulsionnel. Dans ces conditions, la puissance moyenne mesurée à la sortie de l'oscillateur est d'une centaine de milliwatts.

Notre objectif est d'obtenir un fonctionnement stable de l'émission laser dont le spectre est le plus large possible. Un détecteur rapide, un puissance-mètre et un spectromètre à basse résolution ont été les seuls instruments de contrôle en temps réel dont nous disposons pour régler la cavité optique. En changeant le nombre de miroirs chirpés, nous sommes arrivés à un spectre dont la largeur à mi-hauteur est de quasiment 200 cm^{-1} (47 nm).

Lorsque nous avons disposé d'un autocorrélateur, il est apparu que le laser fonctionnait dans un régime de dispersion positive. C'est-à-dire que les pulses émis par l'oscillateur laser n'étaient pas parfaitement compensés en dispersion [160]. Ils sont dits chirpés. Notre laser délivre donc en réalité des impulsions très étirées de 1.4 ps mais avec un spectre très large qui correspond à celui de pulses de moins d'une centaine de femtosecondes. Comme nous le verrons par la suite, une simple fibre suffit d'ailleurs à comprimer les impulsions.

Le fonctionnement en régime de dispersion positive est particulièrement intéressant car il per-

met de générer des impulsions courtes avec de très fortes puissances instantanées sans utiliser d'amplificateurs optiques. Il semble que nous ayons observé pour la première fois le fonctionnement impulsionnel du $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ en régime de dispersion positif [160].

Le régime impulsionnel est un mode de fonctionnement qui s'est révélé être extrêmement sensible au moindre changement de son environnement (poussières, variations de température et d'humidité, vibration...). Les premiers essais ne permettaient pas de faire durer le régime impulsionnel plus de quelques secondes. Nous avons identifié différentes causes à l'origine des instabilités observées. Principalement, ce sont les fluctuations atmosphériques ambiantes et l'échauffement du cristal qui étaient à l'origine du problème.

Pour diminuer les effets des mouvements d'air et des poussières environnantes, la cavité laser est placée dans une enceinte en inox comme le montre la figure 3.4. Ainsi, l'oscillateur peut être placé sous un vide primaire, permettant une meilleure stabilité de fonctionnement sur le long terme. Pour adapter le laser au fonctionnement sous vide le support d'un des miroirs de la cavité et celui du SESAM sont motorisés. Posé sur une table optique aux pieds pneumatiques, le système laser est isolé de toutes les vibrations possibles provenant du sol.

Quant aux problèmes thermiques, nous avons fabriqué un nouveau support en cuivre pour le cristal. Mais même en ayant pris soin de contrôler et d'asservir la température de ce support, nous avons constaté au cours du temps, une diminution lente mais régulière de la puissance en sortie du laser. Cependant, il nous est possible de maintenir le laser en état de fonctionnement sur l'échelle de l'heure, temps suffisant pour acquérir de spectres à haute résolution.

3.2.2.4 Couplage à l'interféromètre

Une fois le laser opérationnel, la première expérience réalisée est d'associer cette source à un spectromètre de Fourier. L'ensemble du montage est présenté par la figure 3.5. Le faisceau laser traverse d'abord une cuve de 80 cm contenant l'échantillon à sonder.

Dans la région spectrale du proche infrarouge, en absorption simple, la molécule d'acétylène est la meilleure candidate pour caractériser les performances de la méthode. En effet, elle présente une symétrie linéaire et donc son spectre d'absorption dans l'infrarouge est bien expliqué. En outre, les bandes d'absorption de l'acétylène sont réparties régulièrement dans la fenêtre des télécommunications ($6410\text{-}6535\text{ cm}^{-1}$, $1530\text{-}1560\text{ nm}$). Enfin, c'est l'une des molécules qui présente les intensités d'absorption les plus fortes dans cette région spectrale. Logiquement, de nombreux travaux rapportent donc les mesures de position et d'intensité dans le proche infrarouge [161; 162; 163; 164; 165; 166], et la transition P(16) de la bande $\nu_1 + \nu_3$ du $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ a même été définie comme référence de fréquence absolue [167]. De plus, l'acétylène est une molécule d'intérêt astrophysique puisqu'elle fait partie de l'atmosphère de certaines planètes géantes. Enfin, l'acétylène sous sa forme gazeuse est stable et facile à conditionner.

L'échantillon utilisé est donc de l'acétylène en abondance isotopique naturelle à une pression de 128 hPa. Le faisceau laser est ensuite envoyé vers un spectromètre commercial (Bruker IFS66). La meilleure limite de résolution possible des spectres enregistrés est de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz). Le spectromètre est équipé d'une séparatrice en fluorine et d'un détecteur InGaAs. Considérant la bande passante de ce dernier, qui est de quelques kilohertz, le laser apparaît

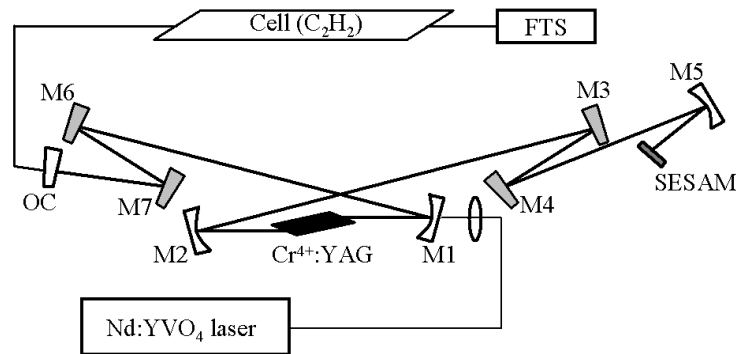


FIGURE 3.5 – Schéma de l'expérience. Le faisceau du laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ est envoyé vers un spectromètre après avoir sondé un échantillon d'acétylène contenu dans une cuve de 80 cm. OC : Coupleur de sortie, FTS : spectromètre de Fourier, SESAM : miroir à absorbant saturable à base de semi-conducteur.

comme une source très intense mais continue. En effet, le détecteur agit comme un filtre efficace du signal interférométrique qui élimine notamment les hautes fréquences comme les harmoniques de la fréquence de répétition des impulsions laser. L'intensité du laser est telle que nous l'avons volontairement atténuée avant d'envoyer le faisceau laser dans l'interféromètre afin de ne pas saturer le détecteur. Sur la centaine de milliwatts disponibles à la sortie du laser, seule une puissance d'un milliwatt est nécessaire sur le détecteur pour enregistrer un interférogramme.

En analysant la lumière émise par la source à modes verrouillés en phase, qui est composée de milliers de fréquences optiques individuelles, le spectre moléculaire est échantillonné spectralement avec un pas égal à la fréquence de répétition des impulsions lasers, c'est-à-dire $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (150 MHz) avec le laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$. Dans la zone spectrale d'émission du laser, le pas de cet échantillonnage ne représente pas une limite pour l'analyse moléculaire en phase gazeuse, puisque dans le proche infrarouge à température ambiante la largeur Doppler des raies est typiquement de $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (400 MHz). L'échantillonnage du spectre moléculaire par les modes émis du laser suffit à restituer l'ensemble de l'information spectroscopique. Enfin avec un interféromètre de Michelson, la limite de résolution qui correspond au pas de l'échantillonnage spectral, est atteinte pour une différence de marche de l'ordre de 4 m. Une telle excursion maximale a déjà été démontrée expérimentalement dès la fin des années 70 [48], et des interféromètres commerciaux avec une différence de marche maximale de 10 m existent. Mais comme le laser n'est pas asservi, les fréquences des modes longitudinaux d'émission du laser évoluent au cours du temps, et enregistrer un spectre avec une limite de résolution suffisante pour résoudre les modes d'émission n'a donc pas d'intérêt.

Les figures 3.6 et 3.7 illustrent les premiers résultats obtenus grâce au couplage de la source laser au spectromètre de Fourier. Le spectre présenté est la transformation de Fourier de 10 interférogrammes enregistrés consécutivement puis moyennés. Grâce à l'utilisation de l'interféromètre, en une seule expérience, l'ensemble du domaine spectral de la source est enregistré simultanément.

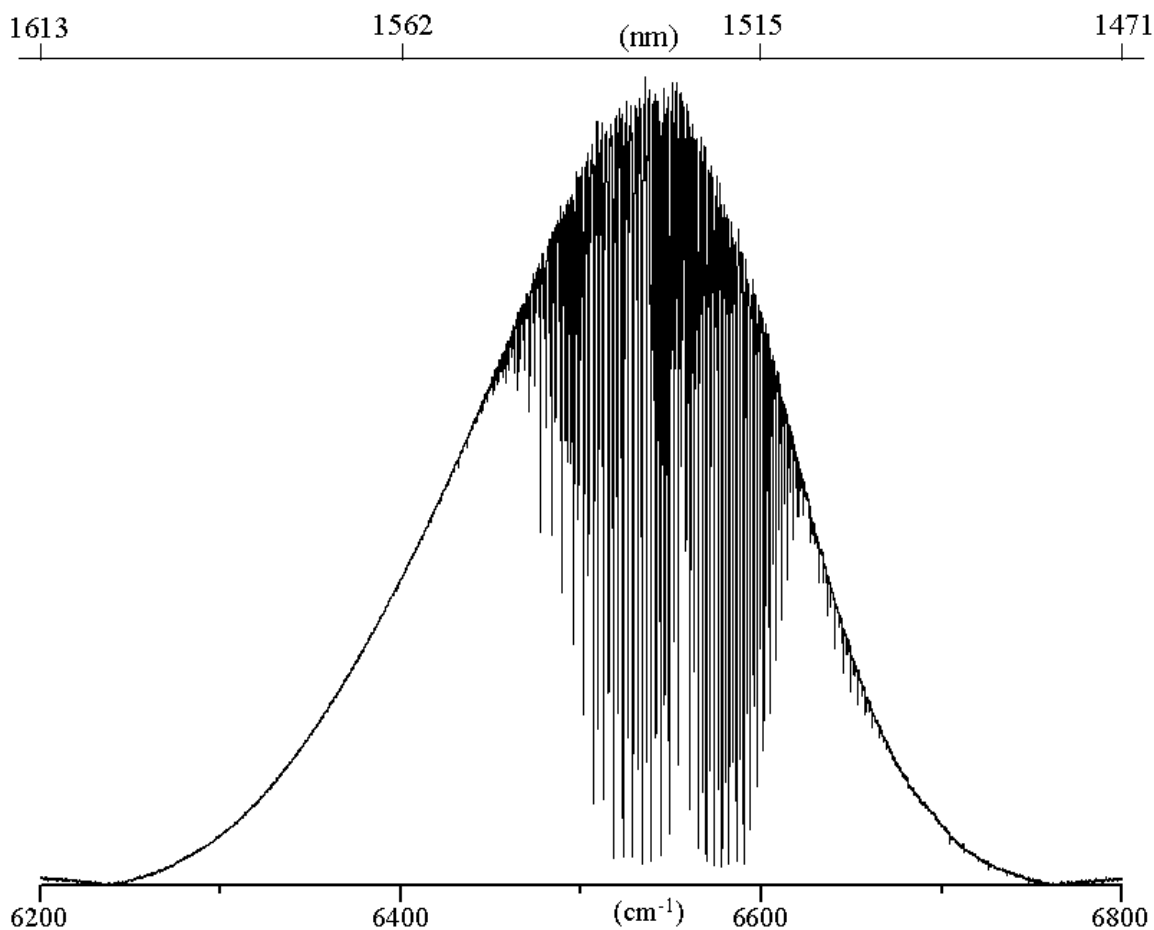


FIGURE 3.6 – Spectre d'acétylène enregistré à 6600 cm^{-1} ($1.5\ \mu\text{m}$) à l'aide de la source femtoseconde $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$. Les transitions les plus intenses appartiennent à la bande $\nu_1 + \nu_3$ du $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$.

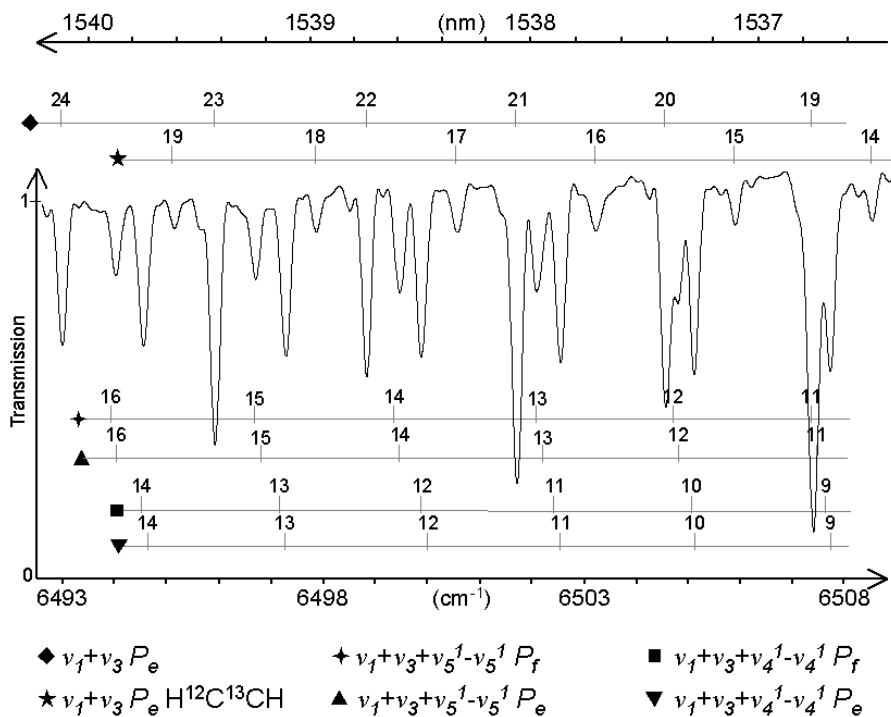


FIGURE 3.7 – Portion du spectre d'acétylène de la figure 3.6. Les transitions appartiennent aux bandes $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4^1 - \nu_4^1$ et $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^1 - \nu_5^1$ du $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, ainsi qu'à la bande $\nu_1 + \nu_3$ du $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$.

Plus de 500 cm^{-1} (117 nm) sont sondés, et le spectre enregistré a une largeur à mi-hauteur de 195 cm^{-1} (45 nm). La limite de résolution spectrale apodisée est de 0.2 cm^{-1} (6 GHz). Le nombre d'éléments spectraux M enregistrés simultanément est d'environ 2500. Enfin, le temps total de l'enregistrement T est de 7.9 s, et le rapport signal sur bruit SNR est supérieur à 1000. La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral, définie dans le chapitre 2, est égale à $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. L'ensemble des transitions visibles sur la figure 3.6 sont dues uniquement à l'acétylène. Le bon rapport signal sur bruit permet de distinguer sur la portion agrandie (figure 3.7), la bande $\nu_1 + \nu_3$ de l'isotopologue $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$, dont la concentration est environ cinquante fois plus faible que celle de $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$.

En utilisant pour la première fois l'interféromètre de Fourier avec une source à modes verrouillés en phase, nous avons mis en évidence la possibilité de tirer avantage de l'ensemble du domaine spectral de la source pour la spectroscopie à haute résolution. De plus dans cette expérience, la brillance du laser, qui est 10^5 fois plus importante qu'une lampe à Halogène traditionnellement utilisée, permet d'améliorer de deux ordres de grandeur le temps d'enregistrement des spectres. En effet, par rapport au cas traditionnel où une source incohérente est utilisée, le temps d'enregistrement est 144 fois plus court pour un rapport signal sur bruit identique. Ou bien dit autrement, pour un même temps d'enregistrement et des conditions expérimentales équivalentes, le rapport signal sur bruit est amélioré d'un facteur 12. Uniquement grâce à la luminance de la source, dans cette expérience, la sensibilité est augmentée d'un ordre de grandeur par rapport à la spectroscopie par transformation de Fourier traditionnelle.

Le couplage d'une source femtoseconde et d'un interféromètre par transformation de Fourier ouvre donc de nouvelles perspectives pour la spectroscopie d'absorption lorsque des caractéristiques de sensibilité, large couverture spectrale et haute résolution sont recherchées. Nous allons montrer par la suite qu'il est possible d'améliorer fortement ces résultats en optimisant la manière dont sont utilisées les caractéristiques offertes par la source laser.

3.2.3 Élargissement de l'étendue spectrale grâce à une fibre à cristaux photoniques.

Dans cette partie, nous allons mettre à profit la forte intensité crête des impulsions délivrées par les lasers à modes verrouillés en phase. Comme le domaine spectral acquis par le spectromètre peut être beaucoup plus grand que l'étendue de la source laser, une idée est de coupler la source femtoseconde à des fibres fortement non-linéaires dans le but d'élargir le domaine spectral en générant un supercontinuum. L'objectif est de profiter au maximum des avantages multiplex et de l'étendue spectrale offerts par le spectromètre.

3.2.3.1 Les fibres à cristaux photoniques et les supercontinua

Le supercontinuum peut être généré à partir de sources à modes verrouillés en phase mais plus généralement à partir de n'importe quelle source impulsionnelle intense couplée à une fibre fortement non-linéaire. En particulier les fibres à cristaux photoniques (PCF) permettent d'élargir le domaine spectral de sources femtosecondes sur plus d'une octave [100] dans le domaine de l'infrarouge proche. Ces fibres utilisées dans des domaines comme la métrologie

et la compression d'impulsions optiques, sont très peu répandues en spectroscopie. On les retrouve principalement dans des techniques de laser agile [143; 144; 146].

Les fibres PCF, dont la structure est illustrée par la figure 3.8, sont des fibres microstructurées. Elles se composent d'un cœur, le plus souvent en silice, et d'une gaine constituée d'un arrangement périodique de cylindres creux.

L'idée des fibres à cristaux photoniques est proposée au début des années 90 par P. Russel sans toute fois être publiée. Le concept de ces fibres consiste à exploiter les bandes interdites photoniques afin de concevoir un matériau permettant de confiner la lumière par un phénomène de résonance transverse [168]. Les premiers résultats, mettant en œuvre les fibres PCF, sont apparus au milieu des années 90, avec un effet de propagation de la lumière différent de celui annoncé. La lumière est guidée non pas par résonance transverse, mais par réflexion totale interne modifiée [169], processus très similaire à celui d'une fibre traditionnelle. Le guidage est possible grâce à une différence d'indice de réfraction effective entre le cœur et la périphérie de la structure.

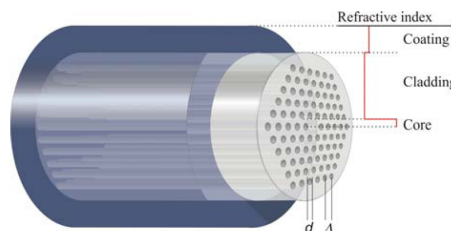


FIGURE 3.8 – Structure d'une fibre à cristal photonique. La gaine constituée d'un arrangement périodique de cylindres creux permet un fort confinement de la lumière dans le cœur. Figure reproduite d'après la référence [170].

Bien que le principe de guidage dans les fibres PCF soit très proche de celui des fibres traditionnelles, le confinement peut être bien plus important. Ce très fort confinement est obtenu grâce à la dimension réduite du cœur, mais aussi grâce à la possibilité d'une très forte différence d'indice permise entre le cœur et la gaine. Pour une même intensité du faisceau injectée, les propriétés des fibres à cristaux photoniques ont comme conséquence une augmentation de la densité de puissance de l'onde électromagnétique propagée par rapport aux fibres conventionnelles. Ce qui favorise et permet, dans certaines conditions, un élargissement du spectre optique à la sortie de ces fibres. Il est intéressant de noter que la génération de supercontinua est aussi possible en utilisant des fibres classiques étirées [99].

3.2.3.2 Montage expérimental et résultats

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 3.9. L'expérience reprend la source laser femtoseconde $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ décrite dans le paragraphe 3.2.2.2.

Pour élargir significativement le spectre, il est important que les impulsions délivrées par l'oscillateur soient les plus courtes possibles pour optimiser les intensités crêtes et de ce fait maximiser les effets non-linéaires. Comme énoncé dans la section 3.2.2.3, en mode impulsif, la durée des impulsions émises par notre laser est d'environ 1.4 ps, mais il est possible de fortement les comprimer en utilisant un matériau caractérisé par une dispersion négative.

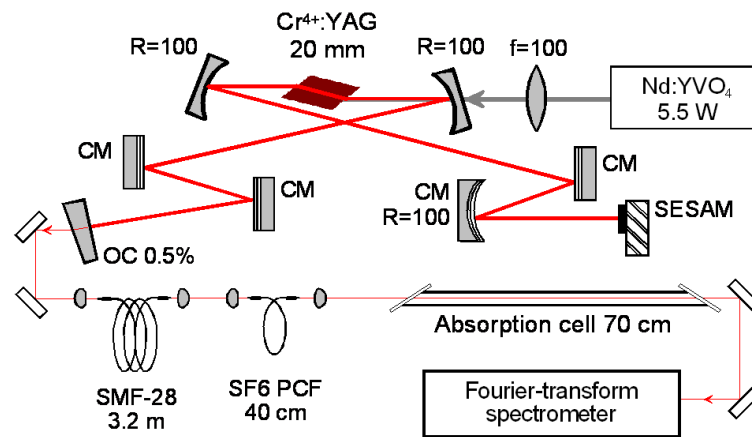


FIGURE 3.9 – Schéma expérimental mettant en œuvre les supercontinua. Les impulsions de la source $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ sont comprimées à l'aide d'une fibre monomode SMF28. Une fibre à cristaux photoniques PCF est utilisée pour générer un supercontinuum. Le supercontinuum est analysé après avoir traversé l'échantillon. CM : Miroirs chirpés, OC : coupleur de sortie.

Les fibres en silice de type SMF28, standard en télécommunication, peuvent justement jouer ce rôle.

Les impulsions émises à un taux de répétition de 140 MHz environ et une puissance moyenne de 100 mW, sont donc injectées dans une fibre SMF28 de longueur 3.2 m. La longueur de fibre nécessaire a été calculée. En sortie de fibre, la durée des impulsions n'est plus que de 120 fs avec une puissance d'environ 80 mW. De telles conditions permettent d'élargir le domaine spectral de notre source grâce à l'utilisation de fibres PCF. Ce type de fibres n'étant pas disponible commercialement pour le proche infrarouge, c'est grâce à la collaboration avec les Professeurs E. Sorokin et I.T. Sorokina que nous avons eu la possibilité d'en tester de différentes sortes.

Expérimentalement, la puissance instantanée des impulsions délivrées, de l'ordre de 4.8 kW, est un peu faible pour obtenir un élargissement significatif du domaine spectral. Le meilleur résultat est obtenu avec une fibre à cristaux photoniques de 40 cm de long fabriquée en SF6 [171]. Les caractéristiques de la fibre sont résumées dans le tableau 3.2. À la sortie de la fibre à cristaux photoniques, la puissance moyenne du laser n'est plus que de 25 mW. Le faisceau est envoyé à travers la cuve de 70 cm contenant l'échantillon, puis est analysé par notre spectromètre de Fourier commercial Bruker. Une nouvelle fois, il est nécessaire d'atténuer fortement, d'environ un ordre de grandeur, l'intensité du faisceau afin de ne pas saturer le détecteur du spectromètre.

diamètre du cœur	indice non-linéaire
4.5 μm	$n_2 = 2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$

TABLE 3.2 – Caractéristiques de la fibre à cristaux photoniques utilisée pour élargir le spectre de la source $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$.

La figure 3.10 montre l'élargissement obtenu à une résolution de 50 cm^{-1} (1.5 THz). Le spectre du laser seul s'étend sur 800 cm^{-1} (200 nm) à -30 dB . À la sortie de la fibre à cristaux photoniques, le domaine spectral couvre de 4550 cm^{-1} à 8350 cm^{-1} (1200-2200 nm) dans la zone infrarouge et de 10500 cm^{-1} à 14800 cm^{-1} (675-950 nm) dans le domaine visible et

proche infrarouge. Cet élargissement est en accord avec des résultats obtenus précédemment [171; 172; 173; 174] avec une fibre de même type.

À plus haute résolution, un problème est apparu. Les spectres obtenus à la sortie de la fibre à cristaux photonique sont en effet très fortement cannelés. En cherchant l'origine de cette cannelure, nous avons remarqué qu'elle est liée à la fibre PCF utilisée qui est multimode. En effet, nous avons également généré des supercontinua avec une fibre monomode en silicium dopée au germanium et les spectres enregistrés à plus haute résolution n'avaient pas de cannelures. Cependant, nous n'avons pas retenu cette dernière fibre car l'élargissement constaté était beaucoup moins intéressant. Tout nous laisse penser que la cannelure dans le spectre est due à un phénomène de battement entre modes qui n'a pas été observé précédemment par manque de résolution [172].

Cette cannelure, relativement stable à l'échelle de temps d'un enregistrement, a été fortement diminuée en faisant le rapport de spectres enregistrés successivement avec et sans échantillon.

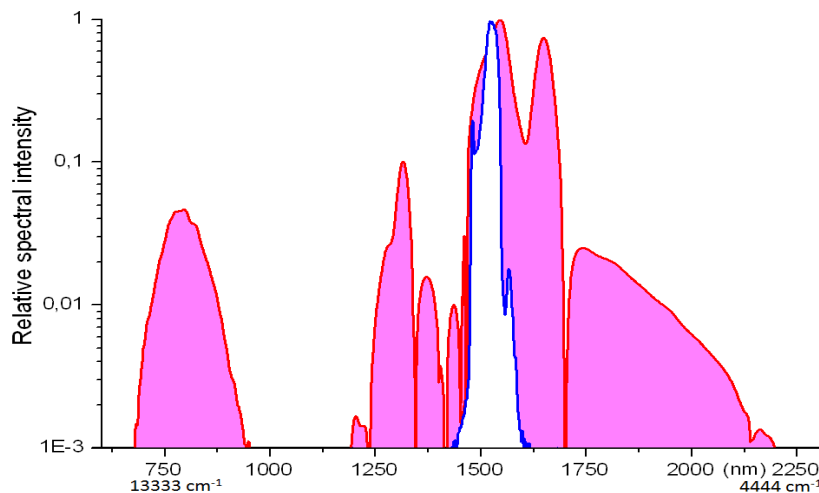


FIGURE 3.10 – En bleu, spectre à basse résolution enregistré à la sortie du laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$. En rouge, spectre à basse résolution enregistré à la sortie de la fibre PCF.

La figure 3.11 est une portion des spectres d'absorption de l'acétylène enregistrés à une pression de 28 hPa et 160 hPa avec une limite de résolution de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz). Le spectre est acquis en 13.1 s. Un spectre d'ammoniac est montré sur la figure 3.12. Il s'agit de la bande $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$. Les conditions d'enregistrement sont une pression de NH_3 de 128 hPa et une limite de résolution de 0.50 cm^{-1} (15 GHz). Le temps d'enregistrement des spectres est de 3.1 s. Nous pouvons remarquer que contrairement au spectre d'acétylène, le spectre d'ammoniac enregistré se trouve dans une zone spectrale impossible à sonder avec la source laser seule. En guise de comparaison, un spectre de NH_3 enregistré à l'aide d'une lampe blanche est présenté avec la même limite de résolution. Le rapport signal sur bruit du spectre de référence est certes 1.7 fois meilleur, mais son temps d'enregistrement est 200 fois plus long. Avec le même temps d'enregistrement, c'est-à-dire 10 minutes, le rapport signal sur bruit de notre spectre serait de 33000.

Un tel gain est possible grâce à la luminance spectrale de la source qui pour une puissance

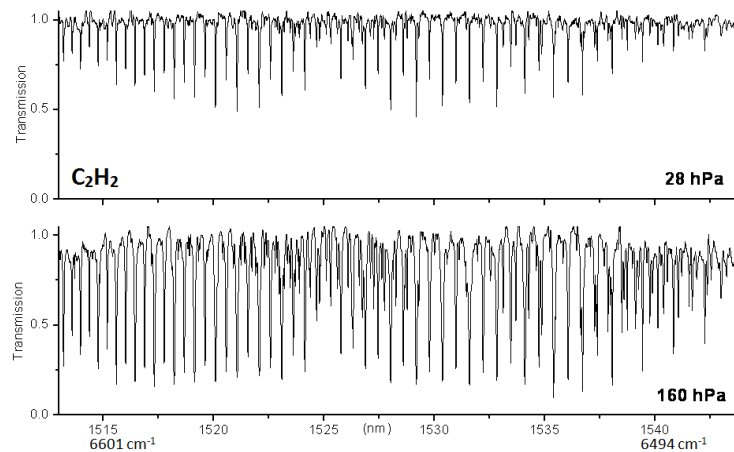


FIGURE 3.11 – Spectre d'acétylène enregistré dans la région de 6550 cm^{-1} ($1.5\ \mu\text{m}$). Les transitions les plus intenses appartiennent à la bande $\nu_1 + \nu_3$ de $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$.

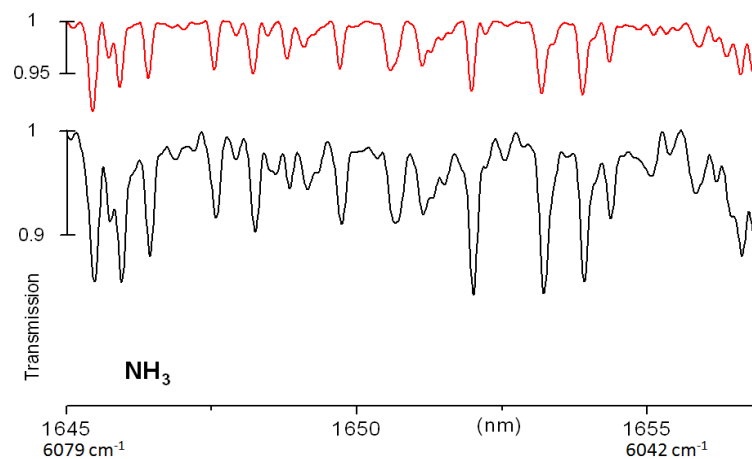


FIGURE 3.12 – Spectre d'ammoniac avec une limite de résolution de 0.5 cm^{-1} (15 GHz). En dessous, grâce au supercontinuum généré, enregistré dans une zone spectrale non disponible avec la source laser seule en 3.1 s . Au-dessus, un spectre enregistré avec une lampe blanche en 10 min , une longueur effective d'absorption de 28 m et une pression de 132 hPa de la même espèce moléculaire.

de 25 mW est égale à $2.8 \times 10^7\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$. Pour comparaison, un corps noir à 3000 K à une luminance spectrale 10^5 fois moins importante. Cependant, comme nous sommes obligés d'atténuer le faisceau laser pour ne pas saturer le détecteur, encore une fois, nous ne profitons pas pleinement de toutes les possibilités offertes la source.

Parmi les améliorations possibles, notons que l'utilisation d'une source plus intense permettrait d'élargir bien plus le spectre à la sortie des fibres à cristaux photoniques [100; 173]. De plus, des premières démonstrations expérimentales sont réalisées avec des fibres en verre fluoré [175] afin de générer des supercontinua dans l'infrarouge moyen. Ces recherches restent potentiellement très intéressantes pour des applications en spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen.

3.2.4 Couplage à un laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Démonstration à 4100 cm^{-1} ($2.4\ \mu\text{m}$)

La spectroscopie de haute sensibilité est peu développée dans la région de l'infrarouge moyen. La raison en est surtout le manque de sources laser adéquates. Excepté quelques cas

particuliers, les lasers et les détecteurs nécessitent des conditions cryogéniques. De plus, la puissance et le domaine d'accordabilité de ces sources sont limités. Pourtant cette région spectrale est intéressante pour la détection de traces puisqu'elle se caractérise par la présence de fortes absorptions appartenant à des bandes fondamentales ou harmoniques.

La découverte de nouveaux matériaux lasers dopés par l'ion Cr^{2+} permet l'accès à l'infrarouge moyen. En régime continu, l'effet laser a été démontré à température ambiante, avec des cristaux comme le $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$, $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ et le $\text{Cr}^{2+}:\text{CdMnSe}$ [176]. Aujourd'hui ces lasers font l'objet d'une recherche active, mais n'ont pas atteint un niveau de maturité technologique suffisant pour être commercialisés.

Parmi ces lasers, certains ont montré une très large accordabilité et permettent de couvrir un domaine spectral allant de 2800 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} ($2.0\text{-}3.6\text{ }\mu\text{m}$) [106]. Le gain très large bande est également favorable à la génération de pulses de courte durée par verrouillage de modes en phase. Des impulsions d'une durée de 4 ps ont été obtenues en utilisant un modulateur acousto-optique [177]. Ce n'est que très récemment que le fonctionnement du premier oscillateur laser sub-femtoseconde a été démontré [107] dans l'infrarouge moyen. Les impulsions étaient de l'ordre de 80 fs pour une puissance moyenne en sortie de 80 mW.

Pendant une très courte période de temps, deux jours, nous avons eu à notre disposition ce premier oscillateur femtoseconde développé, basé sur un cristal de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Cette partie présente les résultats obtenus [178] en ayant couplé ce laser à notre spectromètre de Fourier commercial.

3.2.4.1 Le dispositif expérimental

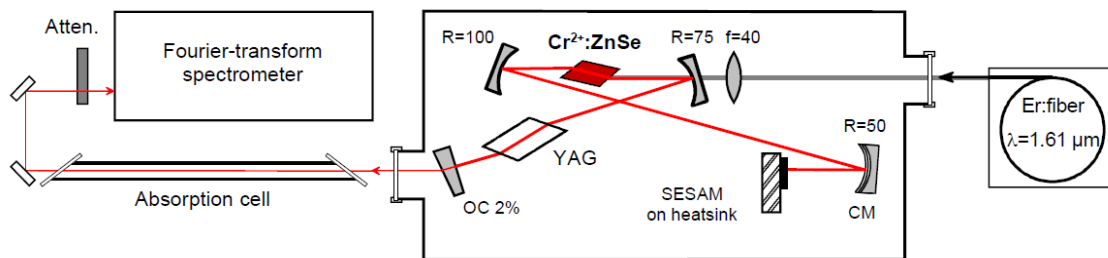


FIGURE 3.13 – Dispositif expérimental. La source est un laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ dont le cristal est pompé optiquement par un laser à fibre dopée Er^{3+} . Le faisceau laser est analysé après avoir interagi avec l'échantillon contenu dans une cuve de 70 cm par un spectromètre de Fourier. Un atténuateur (Atten.) est placé avant le spectromètre afin de ne pas saturer le détecteur. OC : coupleur de sortie, CM : miroir chirpé, SESAM : miroir à absorbant saturable à base de semi-conducteur.

La figure 3.13 représente schématiquement le dispositif expérimental. Le laser a été développé à l'Université Technique de Vienne [179]. Un cristal en $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est placé dans une cavité en X. Il est pompé à l'aide d'un laser à fibre dopée à l'Erbium. La cavité laser est placée dans une enceinte en inox. L'oscillateur laser est ensuite couplé à une cuve de 70 cm de long contenant l'échantillon étudié. Puis, l'analyse spectrale est effectuée avec le même spectromètre de Fourier commercial que celui employé avec le $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ (Bruker IFS66). Nous avons cependant remplacé le détecteur InGaAs par un détecteur InAs refroidi, adapté à la zone d'émission

du laser.

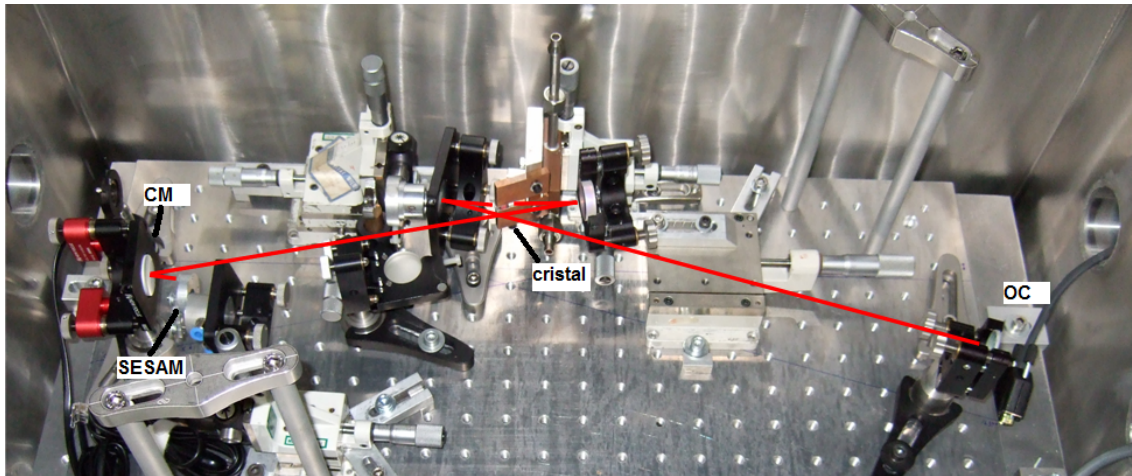


FIGURE 3.14 – Photographie de l'oscillateur laser en cours de montage. OC : coupleur de sortie, CM : miroir chirpé, SESAM : miroir à absorbant saturable à base de semi-conducteur.

La configuration de la cavité repose sur celle qui est décrite dans [179], mais elle est optimisée afin d'augmenter la durée de fonctionnement et la stabilité de l'émission laser en mode pulsé au détriment de la durée des impulsions. Le cristal, d'une longueur de 4 mm, dont les faces sont taillées à Brewster, est placé dans une cavité en forme de X qui permet de compenser l'astigmatisme. Pour éviter les échauffements du cristal, celui-ci est placé entre deux pièces de cuivre. Il est maintenu à une température de 20.5 °C grâce à un circuit d'eau. Un laser à fibre dopée Er^{3+} émettant à 6223 cm^{-1} (1607 nm) est utilisé pour le pompage optique du milieu amplificateur. Le recouvrement des modes transverses du faisceau de pompe et du faisceau laser est obtenu à l'aide de la lentille de 40 cm de focale. La cavité laser est composée de deux miroirs sphériques dichroïques de rayons de courbure 75 mm et 100 mm. Comme coupleur de sortie, un miroir plan de transmission 2 % à 4150 cm^{-1} ($2.4 \mu\text{m}$) est utilisé. Pour déclencher et maintenir le régime impulsif, un miroir à absorbant saturable en InAs/GaSb est placé dans la cavité. Pour focaliser le faisceau sur l'absorbant saturable et compenser la dispersion naturelle des éléments de la cavité laser, un miroir chirpé (CM) de rayon de courbure 50 mm est employé. Afin de compenser totalement la dispersion, une lame de YAG est insérée dans un des bras du laser.

L'ensemble de l'oscillateur est placé dans une enceinte en inox. L'enceinte est équipée d'une lame BK7 du côté du laser de pompage et d'une lame en CaF_2 du côté de l'interféromètre. L'oscillateur dans son enceinte est montré sur la figure 3.14. En plus d'augmenter la stabilité de fonctionnement du laser en l'isolant de l'environnement, l'enceinte permet de placer l'oscillateur sous vide primaire afin de s'affranchir de l'absorption de l'eau qui dans cette région spectrale pourrait limiter l'étendue de la source. L'utilisation de cette enceinte nous permet également de remplir directement la cavité laser de gaz comme nous le verrons dans la section 3.5.

Pour faire fonctionner le laser sous vide, nous effectuons d'abord le réglage de l'oscillateur avec l'enceinte ouverte à l'air. Lorsque l'effet laser est obtenu, l'enceinte est fermée et le vide est effectué progressivement. Après quelques essais de mise sous vide du laser, il nous

était impossible de maintenir l'effet laser dans des conditions de vide primaire. Le problème étant probablement thermique et n'ayant qu'une journée pour faire cette expérience et obtenir des résultats, après avoir obtenu un vide primaire, nous avons rempli l'enceinte d'azote sec. Le simple fait de remettre un gaz dans la cuve a permis de retrouver des conditions de fonctionnement et de stabilité satisfaisantes.

Sous atmosphère d'azote, en régime pulsé, la puissance à la sortie de l'oscillateur est de 50 mW pour une puissance optique du laser de pompage de 1.9 W. La principale cause d'instabilité du laser provient de l'échauffement de l'absorbant saturable qui n'est pas relié au circuit de refroidissement. Il en résulte une diminution progressive de la puissance à la sortie du laser qui mène finalement après plusieurs heures de fonctionnement à l'arrêt du régime impulsif. Une trace d'autocorrélation a été enregistrée à la sortie de l'oscillateur, elle est présentée sur la figure 3.15. La largeur à mi-hauteur de 250 fs indique la génération de pulses d'une durée de 130 fs. Ceci est en accord avec le spectre observé du laser qui a une largeur à mi-hauteur de 76 cm^{-1} (44 nm). Il est possible d'augmenter le domaine spectral et de réduire la durée des pulses en optimisant la compensation de la dispersion [180], mais comme déjà évoqué nous avons décidé de privilégier la stabilité du laser pour la démonstration. Le faisceau laser est, après avoir sondé l'échantillon, analysé par un spectromètre de Fourier après avoir été atténué pour ne pas saturer le détecteur InAs.

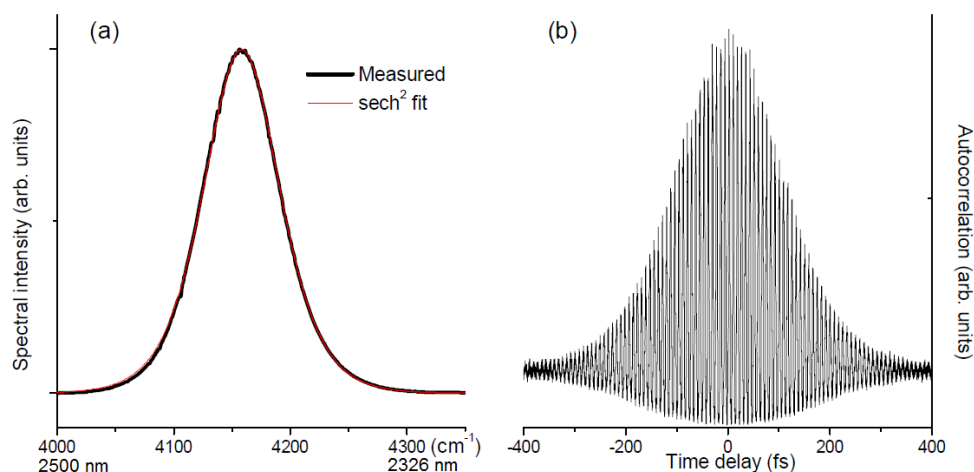


FIGURE 3.15 – a) Spectre à basse résolution enregistré à la sortie de l'oscillateur. Largeur à mi-hauteur 76 cm^{-1} (44 nm). b) Trace d'autocorrélation des pulses en sortie de l'oscillateur.

3.2.4.2 Résultats obtenus

Comme démonstration des spectres d'acétylène et d'ammoniac ont été enregistrés autour de 4150 cm^{-1} (2.4 μm).

La figure 3.16 est une partie du spectre de C_2H_2 obtenu. L'échantillon est placé dans une cuve de 70 cm de long à une pression de 23 hPa. Dans cette région, les transitions observées appartiennent à la bande $\nu_1 + \nu_5^1$. La largeur à mi-hauteur du spectre est de 76 cm^{-1} (44 nm) et sa limite de résolution spectrale est de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) pour un temps d'enregistrement de 13 s. Les bonnes conditions de fonctionnement du laser nous permettent d'atteindre dans le meilleur cas un rapport signal sur bruit de 3800, ce qui est 3 fois mieux que les résultats

obtenus avec le laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ décrit en section 3.2.2.4. Ce spectre correspond à l'enregistrement simultané de 3167 éléments spectraux. Certaines des transitions observées sont dues à la présence d'eau sur le trajet du faisceau laser entre la sortie de l'enceinte en inox et le spectromètre. Cette distance est d'environ 2 m.

La figure 3.17 est un spectre d'ammoniac à une pression de 261 hPa, enregistré dans les mêmes conditions d'acquisition et de résolution spectrale que pour le spectre d'acétylène. Les transitions observées appartiennent aux bandes $\nu_1 + \nu_2$ et $\nu_2 + \nu_3$ [181]. La densité des raies d'absorption de l'ammoniac est telle qu'elle justifie la nécessité de la haute résolution pour les discriminer.

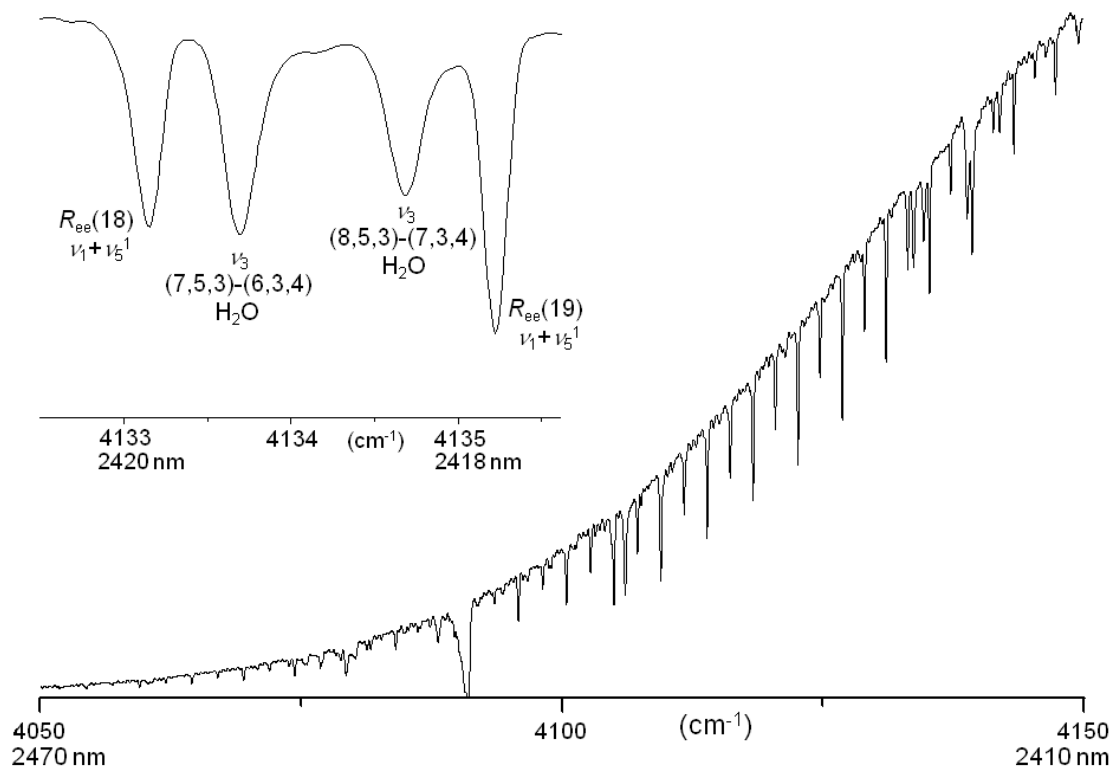


FIGURE 3.16 – Portion d'un spectre d'acétylène d'une limite de résolution spectrale de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) dans la région de 4160 cm^{-1} ($2.4 \mu\text{m}$). Les transitions intenses appartiennent aux bandes $\nu_1 + \nu_5^1$ de $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$.

Pour ces spectres, la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $2.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Pour un même rapport signal sur bruit, le temps d'acquisition est réduit d'un facteur 300 par rapport au cas où une source incohérente est utilisée. Mais la sensibilité de détection peut être améliorée puisque ici encore, la puissance du faisceau laser est atténuée volontairement d'un ordre de grandeur pour ne pas saturer le détecteur du spectromètre.

3.2.5 Synthèse des avantages

Avec l'idée de développer des techniques de spectroscopie dont les propriétés sont sensibilités, large couverture spectrale et haute résolution, nous avons montré dans cette section 3.2 qu'il est possible d'améliorer significativement les performances des spectromètres de Fourier.

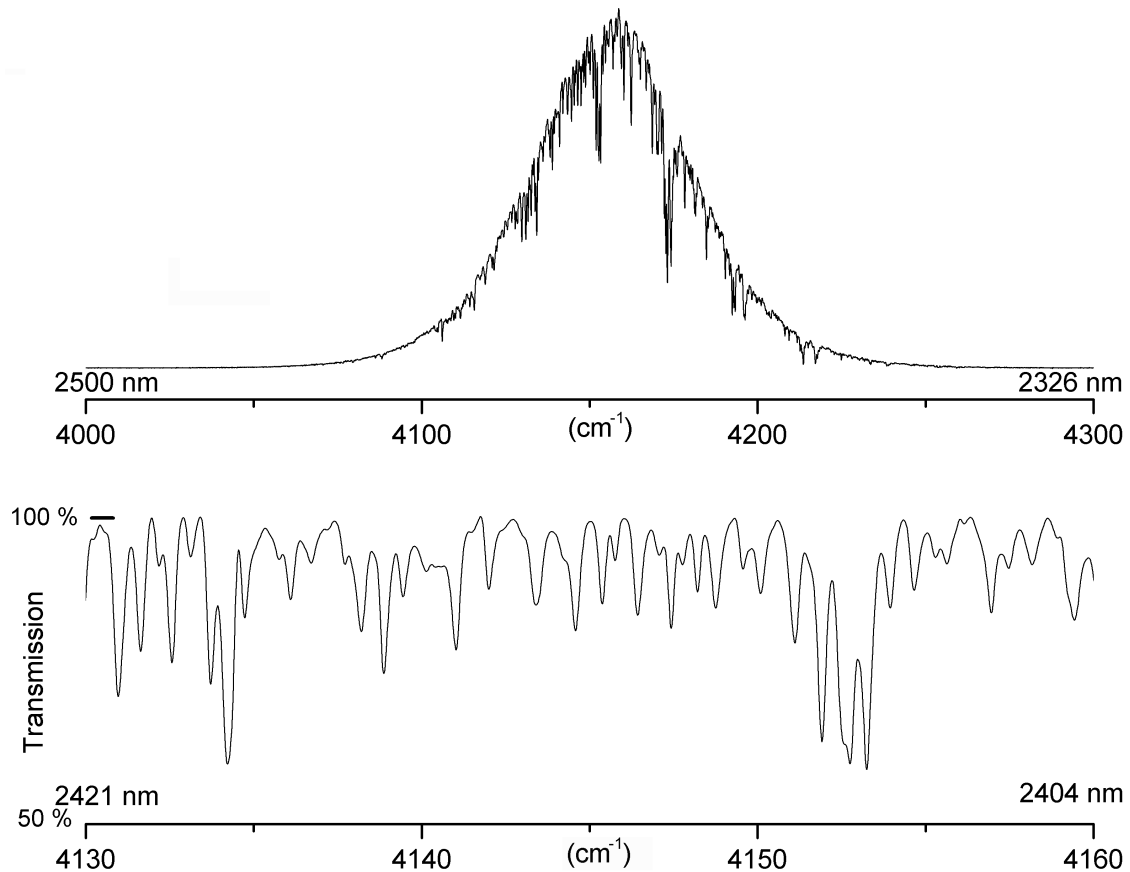


FIGURE 3.17 – Spectre d'ammoniac dans la région de 4160 cm^{-1} ($2.4\ \mu\text{m}$). Dans la partie supérieure, le spectre illustre la totalité du domaine spectral couvert par la source. En dessous, seule une portion de ce spectre est représentée. On peut y observer les transitions des bandes $\nu_1 + \nu_2$ et $\nu_2 + \nu_3$. Le rapport signal sur bruit est 3800 et le temps d'acquisition de 13 s.

Nous avons mis en évidence l'intérêt d'utiliser une source femtoseconde à modes verrouillés en phase par rapport à une source incohérente traditionnellement utilisée avec l'interféromètre de Michelson.

À 6500 cm^{-1} ($1.5\ \mu\text{m}$) et 4100 cm^{-1} ($2.4\ \mu\text{m}$), les spectres enregistrés en moins de 13 s avec une limite de résolution de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) (limite de résolution spectrale maximale du spectromètre de Fourier utilisé), ont un rapport signal sur bruit qui peut dépasser 3800, et ceci même en ayant atténué très fortement l'intensité du faisceau laser. En théorie, grâce à la luminance spectrale de la source laser, le rapport signal sur bruit peut être amélioré au mieux d'un facteur 33000, par rapport au cas où une source incohérente est utilisée pour un temps d'acquisition identique. En effet, la luminance spectrale de la source femtoseconde est 10^5 fois plus importante que celle d'un corps noir.

L'un des avantages du spectromètre de Fourier est que le nombre d'éléments spectraux enregistrés simultanément n'est pas limité. La largeur du domaine spectral qu'il est possible d'acquérir est expérimentalement limitée soit par l'étendue spectrale de la source, soit par la bande passante spectrale du détecteur. Avec les sources à impulsions courtes, la limitation vient de l'étendue spectrale de la source. En effet, une source émettant des impulsions d'une centaine de femtosecondes peut au mieux, avoir un spectre qui s'étend sur environ 400 cm^{-1}

(une centaine de nanomètres autour de $1.5 \mu\text{m}$). Cependant, certaines techniques permettent d'élargir le domaine spectral des sources impulsives grâce aux fortes puissances instantanées qu'elle génère. Pour les sources femtosecondes, une des méthodes consiste à coupler à l'oscillateur laser, des fibres à cristaux photoniques (PCF). La mise en application d'une PCF a permis de couvrir simultanément une octave dans l'infrarouge proche. Le manque de puissance de notre source $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ et l'apparition d'une cannelure de forte amplitude dans le spectre due à la fibre utilisée, ont limité la qualité des spectres enregistrés à haute résolution. Comme la méthode présentée dans cette partie est compatible avec n'importe quelle source laser de grande étendue spectrale, l'utilisation de lasers "blancs" comme celui décrit par Stone et al. [182] ou bien encore ceux qui sont vendus par des sociétés comme Koheras ou Leukos semblent aussi parfaitement appropriés. La popularité du spectromètre de Fourier et la commercialisation de lasers de grande étendue spectrale permet à cette méthode d'être rapidement utilisable par quiconque. Il n'est pas exclu d'imaginer que les fabricants de spectromètres de Fourier puissent proposer comme source de lumière un laser de type femtoseconde.

Comme nous l'avons signalé, les résultats obtenus dans cette partie peuvent être encore améliorés, et notamment la sensibilité de détection, puisque la puissance disponible à la sortie de l'oscillateur, ou bien à la sortie de fibres à cristaux photoniques, est telle que nous l'avons fortement atténuée pour ne pas saturer le détecteur du spectromètre. Nous allons maintenant voir comment profiter utilement de cette puissance.

3.3 Augmentation de la sensibilité avec une cuve multipassage

Les lasers femtosecondes sont des sources directionnelles qui typiquement délivrent de fortes puissances moyennes de plusieurs dizaines de milliwatts. En les couplant directement à un spectromètre, il est nécessaire de diminuer de manière considérable la puissance optique du faisceau laser pour ne pas saturer le détecteur. Plutôt que de l'atténuer à l'aide de filtres optiques à densité neutre, il est possible d'utiliser cette puissance optique pour accroître la sensibilité de détection en augmentant la longueur effective d'absorption entre l'échantillon et le faisceau laser sans dégrader le rapport signal sur bruit du signal enregistré. Deux solutions peuvent alors être envisagées.

La première consiste à placer l'échantillon à sonder à l'intérieur d'une cavité de haute finesse. L'avantage de cette solution est qu'elle permet d'atteindre une longueur effective d'absorption de quelques kilomètres. Cependant, elle reste extrêmement délicate à mettre en œuvre avec une source femtoseconde à modes verrouillés en phase (cf. section 2.3.2) et la cavité optique agit comme un filtre spectral qui limite l'étendue de la source.

La seconde solution, qui permet de dissiper utilement la puissance du laser en augmentant la longueur d'interaction entre le faisceau et l'échantillon, est l'emploi d'une cuve à réflexions multiples. La cuve multipassage utilisée avec des sources incohérentes en spectroscopie par transformation de Fourier est communément de type de White [53]. Elle permet d'augmenter jusqu'à deux ordres de grandeur la longueur effective d'absorption par rapport à sa longueur de base [22]. La cuve de type de White utilise généralement des miroirs métallisés dont une caractéristique est un coefficient de réflexion de l'ordre de 95 % sur un grand domaine spectral.

Elle semble donc également adaptée à l'utilisation de sources laser de grande étendue spectrale, comme les lasers à impulsions courtes. De plus, considérant les propriétés géométriques et la puissance du faisceau émis par la source laser, nous pouvons espérer un rapport longueur effective d'absorption sur longueur de base bien meilleur qu'avec des sources incohérentes.

Le dispositif expérimental représenté par la figure 3.5 de la page 45 est donc modifié, en remplaçant la cuve simple passage par une cuve de type de White afin de coupler pour la première fois sources femtosecondes et cuves multipassage pour la spectroscopie d'absorption multiplex. L'expérience est schématisée par la figure 3.18. Le faisceau laser d'une puissance moyenne de plusieurs dizaines de milliwatts est envoyé dans la cuve. L'adaptation du faisceau laser à la cuve multipassage se fait en plaçant une lentille de 30 cm de focale à l'entrée et à la sortie de la cuve. La cuve multipassage utilisée a une longueur de base de 1 m. Les miroirs de la cuve, qui présentent de nombreux éclats, ont un coefficient de réflexion mesuré d'environ 96 % à 6600 cm^{-1} ($1.5 \mu\text{m}$).

Un des avantages de la cuve de type de White est de pouvoir régler la longueur du parcours optique et donc la longueur effective d'absorption sans avoir à reprendre l'alignement des faisceaux à la sortie de la cuve. Dans notre cas, les longueurs d'absorption possibles sont des multiples de 4 m. Puis, finalement le faisceau à la sortie de la cuve est envoyé vers un interféromètre.

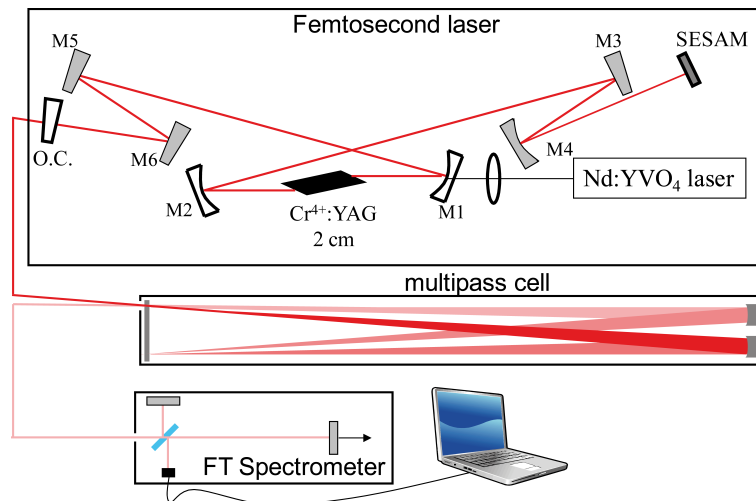


FIGURE 3.18 – Principe expérimental mettant en œuvre une cuve multipassage de type de White. O.C. : coupleur de sortie, M1 et M2 : miroirs dichroïques, M3 à M6 : miroirs chirpés, SESAM : miroir à absorbant saturable à base de semi-conducteur, FT Spectrometer : spectromètre de Fourier.

Dans un premier temps nous avons utilisé notre spectromètre Bruker. La longueur effective d'absorption est d'abord fixée à la valeur minimale de 4 m. Puis une fois l'alignement réalisé avec le spectromètre, nous augmentons progressivement la longueur parcourue dans la cuve jusqu'à obtenir en sortie une puissance moyenne suffisamment faible pour ne plus saturer le détecteur du spectromètre. Comme une puissance de moins de 1 mW est nécessaire pour enregistrer un interférogramme, nous avons augmenté de deux ordres de grandeur la longueur d'absorption pour atteindre 152 m sans dégrader le rapport signal sur bruit par rapport aux expériences avec cuve simple passage.

Dans ces conditions nous avons acquis un spectre de CO_2 , N_2O et C_2H_2 (figure 3.19). Ce

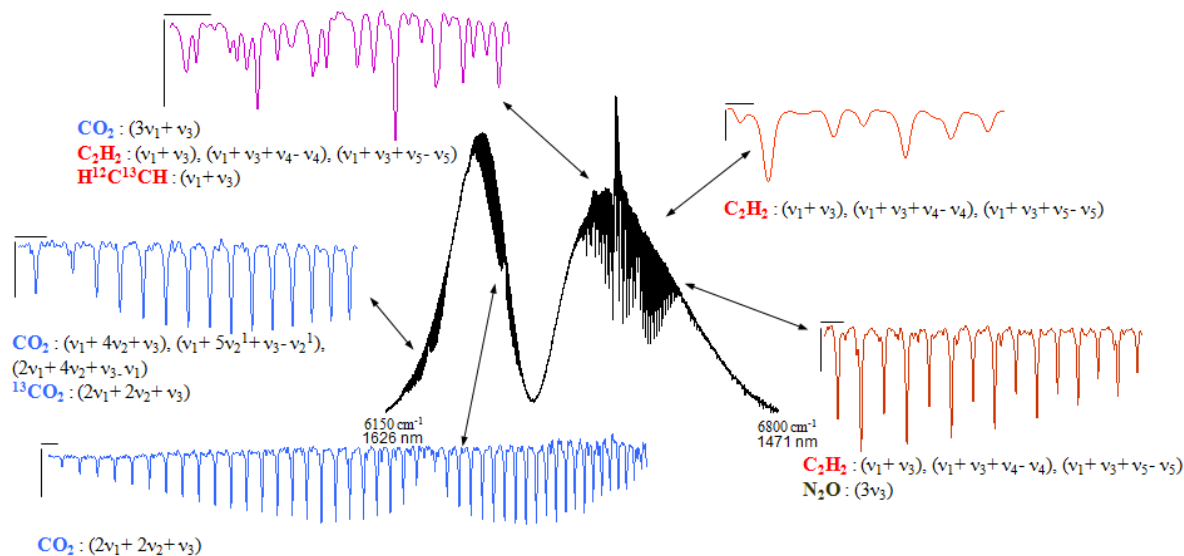


FIGURE 3.19 – Spectre de C_2H_2 (0.3 hPa), CO_2 (42.7 hPa) et de N_2O (traces). Au centre est montré le spectre sur la totalité du domaine spectral de la source. Autour des portions sont agrandies. La limite de résolution est de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) et la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

spectre enregistré en 13 s se compose de plus de 6000 éléments spectraux enregistrés simultanément. La limite de résolution non-apodisée est de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) et le domaine spectral s'étend de 6150 cm^{-1} à 6800 cm^{-1} (1471-1626 nm). La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Elle est améliorée d'au moins trois ordres de grandeur par rapport aux sensibilités des méthodes traditionnelles de spectroscopie par transformation de Fourier. Par rapport à la sensibilité de $7.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ à 1 s de temps de mesure et par élément spectral rapportée par Thorpe et al. [127] dans la même région spectrale, en associant le peigne de fréquences à une cavité de type Fabry-Pérot de finesse d'environ 28000, l'approche proposée est deux ordres de grandeur moins sensible. Mais le domaine spectral acquis, sur la figure 3.19, est presque 7 fois plus important, et surtout il n'est limité par aucun élément optique autre que la source elle-même. Ce n'est pas le cas avec l'utilisation d'une cavité optique (cf. paragraphe 2.3.2). De plus, la mise en application d'une cuve multipassage est plus simple que celle d'une cavité de haute finesse.

Un avantage du spectromètre de Fourier est que la limite de résolution des spectres enregistrés n'est restreinte que par la différence de marche maximale qu'il peut atteindre. Nous avons donc montré la possibilité d'atteindre des résolutions limitées par la largeur Doppler des profils spectraux. Nous disposons dans le groupe d'un spectromètre pas-à-pas [52] qui permet d'enregistrer des spectres à haute résolution spectrale (largeur Doppler). Pour adapter le faisceau laser au spectromètre conçu pour des sources incohérentes, un diffuseur est placé sur le trou d'entrée de l'interféromètre. De plus, cela nous a permis de réduire très fortement, jusqu'à la rendre imperceptible, une cannelure dans le spectre qui est due à la lame séparatrice de l'interféromètre. En effet, l'ajout d'un diffuseur permet d'augmenter l'étendue géométrique du faisceau laser sur la lame séparatrice. La contrepartie est que cela diminue très fortement la puissance optique du faisceau à l'entrée du spectromètre et donc sur les détecteurs. Par conséquent, la longueur de parcours du faisceau laser dans la cuve de White a été réduite à

40 m pour conserver un rapport signal sur bruit correct.

Le spectre enregistré est montré sur la figure 3.20. Le temps d'enregistrement est de 45 min. Ce temps, qui est bien plus important que celui auquel on pouvait s'attendre en considérant les spectres précédemment enregistrés avec le spectromètre Bruker (13 s pour 0.12 cm^{-1} donne un peu plus de 4 minutes pour atteindre une limite de résolution Doppler), est principalement la conséquence du fonctionnement en mode pas-à-pas de notre interféromètre. Ce spectre qui s'étend sur plus de 700 cm^{-1} (165 nm) se compose maintenant de plus de 112000 éléments spectraux, le rapport signal sur bruit est au maximum de 1000 et la sensibilité est de $3.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ à 1 s de temps de mesure et par élément spectral.

Tout en atténuant la puissance optique délivrée par le laser, trop élevée pour le spectromètre, l'utilisation de la cuve multipassage augmente la sensibilité de détection de deux ordres de grandeur, et permet d'approcher les sensibilités de détection des techniques de spectroscopie dites sensibles sans que le domaine spectral soit limité à quelques nanomètres. L'association d'une source laser à impulsions courtes, d'une cuve multipassage et d'un spectromètre de Fourier permet de disposer d'une méthode de spectroscopie d'absorption multiplex présentant des caractéristiques de rapidité, sensibilité et haute résolution spectrale. En outre, elle est reproductible dans n'importe quel laboratoire. Les performances des méthodes de spectroscopie de Fourier d'absorption peuvent donc être améliorées significativement grâce à l'utilisation de sources laser à impulsions courtes.

Par la suite, nous allons montrer qu'il est possible d'apporter une nouvelle caractéristique à cette méthode et d'en améliorer ses performances, grâce à la structure périodique du spectre des lasers à verrouillage de modes en phase et des peignes de fréquences.

3.4 Une meilleure sensibilité grâce à une détection radiofréquence.

En spectroscopie d'absorption, pour améliorer la sensibilité de détection, des techniques de modulation sont souvent utilisées pour extraire de faibles signaux d'un fond bruité. Généralement, c'est le bruit d'origine technique qui tend à prédominer dans les basses fréquences. Ce bruit a une densité spectrale qui décroît en $\frac{1}{f^N}$, où f est la fréquence et N est un entier. Il porte plusieurs noms, en électronique on lui donne souvent le nom de bruit Flicker, en acoustique le nom de bruit rose, et plus généralement le nom de bruit en $1/f$. L'idée principale des techniques de modulation de fréquence est de coder le signal contenant l'information dans une région de plus haute fréquence où à la fois la source et le détecteur ont des bruits relativement faibles.

En spectroscopie par transformation de Fourier, les méthodes de modulation puis de détection synchrone sont rarement développées. Lorsqu'elles le sont, la fréquence de modulation est toujours limitée à un domaine de fréquences relativement bas, typiquement kilohertz. Par exemple, les interféromètres pas-à-pas sont susceptibles d'utiliser la méthode de modulation interne. À chaque pas de différence de marche, une modulation est réalisée en faisant faiblement varier la différence de marche autour de sa position moyenne. Cette modulation s'effectue concrètement à l'aide d'un dispositif piézo-électrique, qui limite la fréquence de modulation. Le signal interférométrique est restitué après détection synchrone. Avec des in-

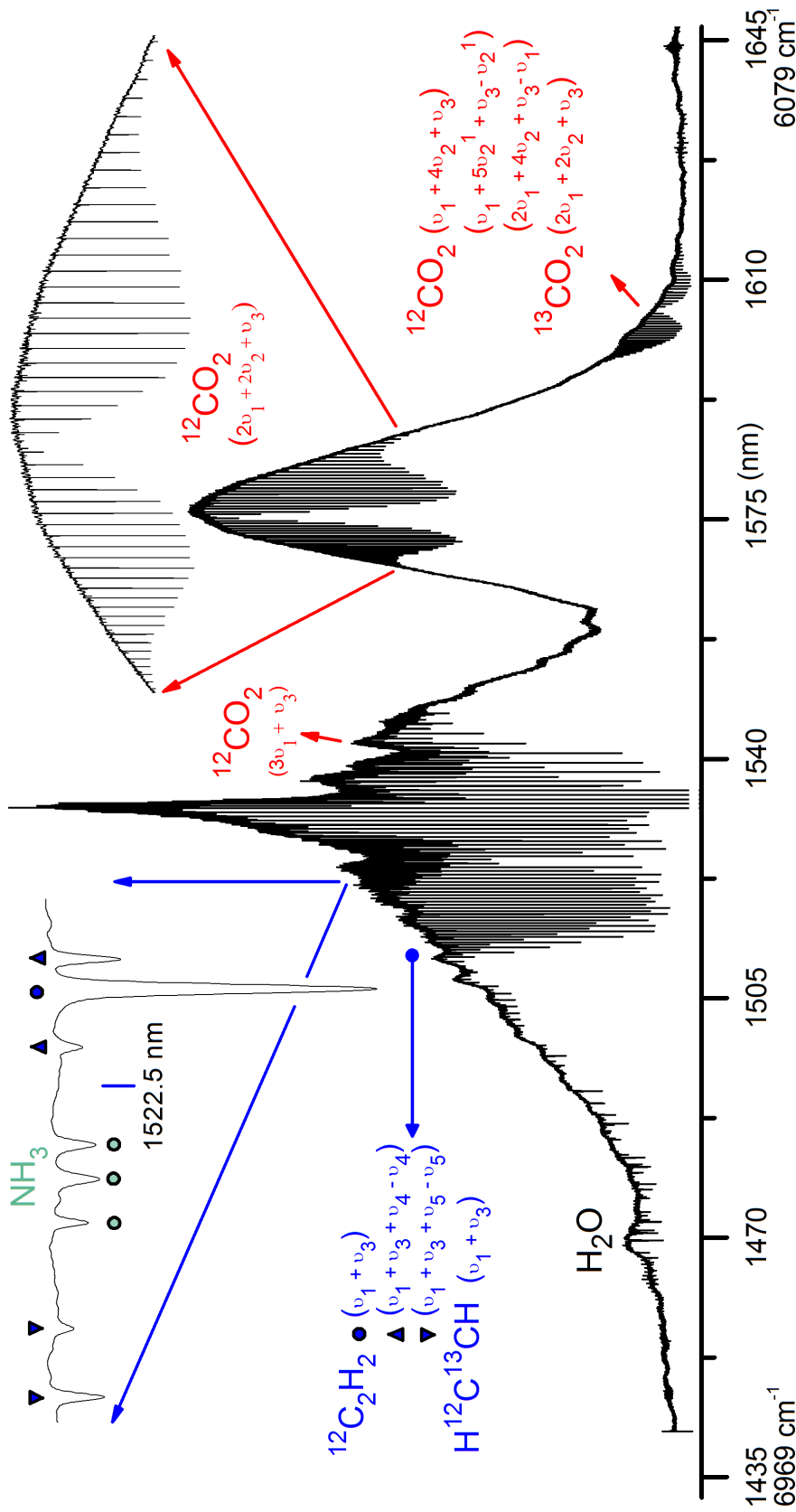


FIGURE 3.20 – Spectre de C_2H_2 , CO_2 et de N_2O . Au centre est montré le spectre sur la totalité du domaine spectral de la source. Autour des portions sont agrandies. La limite de résolution est de $6.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (186 MHz) et la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $3.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

terféromètres à balayage rapide, comme le miroir mobile se déplace à une vitesse d'environ $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, les franges sont balayées à des fréquences également situées dans le domaine kilohertz. Dans ce cas, par filtrage du signal, le bruit basse fréquence est éliminé mais aucune détection synchrone n'est réalisée.

Dans le domaine de la spectroscopie ultrasensible, les techniques de modulation de fréquence sont très développées et courantes. La spectroscopie dite FM (Frequency Modulation) [79] est l'une des plus puissantes techniques pour la détection de faibles signaux d'absorption. Elle permet d'atteindre une très grande sensibilité car la détection du signal est pratiquée dans une région où le niveau de bruit d'amplitude du laser approche la limite quantique. En effet, contrairement aux méthodes de modulation utilisées en spectroscopie par transformation de Fourier, la modulation se fait à des fréquences jusqu'à 10000 fois plus élevées, typiquement mégahertz. De plus cette méthode permet d'accéder à des mesures simultanées d'absorption et de dispersion. Elle a souvent été reprise dans des domaines divers comme, la stabilisation et l'asservissement de sources laser [84], la spectroscopie à deux photons [183], la spectroscopie d'absorption saturée sub-Doppler [83] ou bien encore pour la détection de traces [85]. Son principal inconvénient est que, comme l'ensemble des méthodes de spectroscopie ultrasensibles, la source est un laser continu accordable qui limite le domaine spectral à quelques nanomètres.

Afin de bénéficier d'une approche efficace pour la spectroscopie large bande, en nous inspirant des méthodes utilisant les techniques de modulation, nous avons cherché un analogue à la spectroscopie FM pour des sources de grande étendue spectrale dans un premier temps, puis dans un second temps adapté aux sources à verrouillage de modes en phase.

3.4.1 La spectroscopie par modulation en fréquence (FM) de grande étendue spectrale

Le principe de la méthode proposée ici consiste à moduler la phase d'un faisceau large bande dans le domaine des radiofréquences grâce à un modulateur électro-optique. Le spectre du faisceau est analysé par un spectromètre de Fourier dont la chaîne de détection a été modifiée afin de réaliser une démodulation du signal par multiplication synchrone. Cette méthode se propose d'associer les avantages de la spectroscopie FM et de la spectroscopie par transformation de Fourier. Nous l'avons nommée FM-FTS (Frequency Modulation - Fourier Transform Spectroscopy).

3.4.1.1 Rappels sur la spectroscopie FM

En spectroscopie FM traditionnelle [79], dont le schéma de principe est illustré par la figure 3.21, un laser monochromatique traverse un modulateur de phase commandé par une fréquence radio. À la sortie du modulateur, le spectre optique est composé d'une fréquence centrale, la fréquence du laser monochromatique (la porteuse) ainsi que de deux fréquences latérales réparties de chaque côté de la porteuse et en opposition de phase. En l'absence d'échantillon moléculaire à sonder, le signal mesuré par une photodiode à la fréquence de modulation est nul. En effet, les deux signaux de battement entre la porteuse et chacune des fréquences

latérales sont d'amplitude égale et de phase opposée. Si un élément spectral atténue ou déphase une ou plusieurs composantes du spectre, cet équilibre peut être rompu (c.-à-d. que les deux signaux de battement n'ont plus la même d'amplitude et ne sont plus de phase opposée). Le signal résultant, modulé en amplitude, est alors détecté à la fréquence de modulation, et donne des informations sur l'absorption ou la dispersion de l'échantillon suivant la phase de détection.

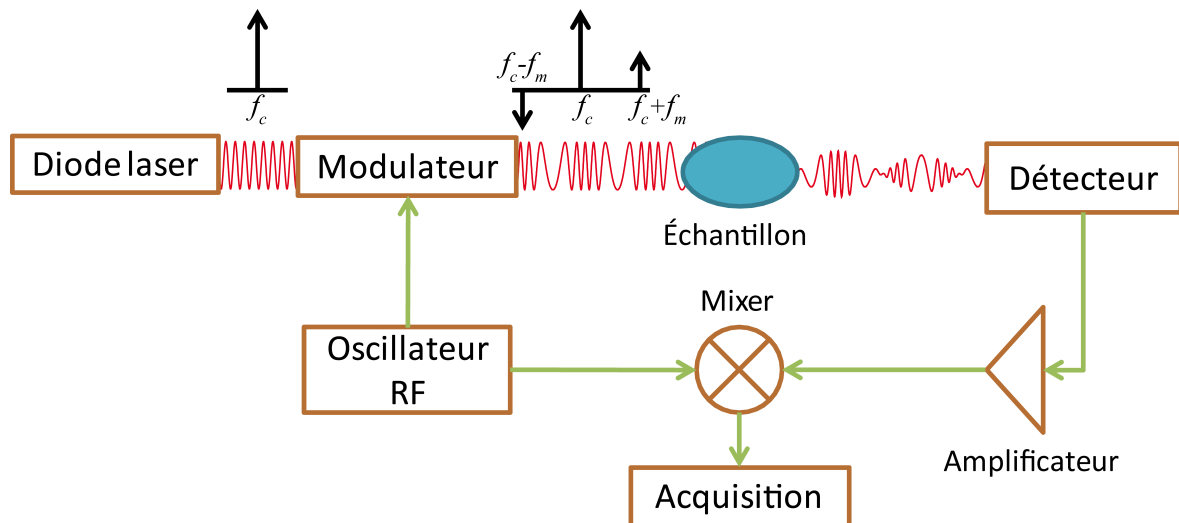


FIGURE 3.21 – Schéma de principe d'une expérience de spectroscopie FM. Le spectre d'un laser monofréquence (de fréquence f_c) modulé en phase se compose de trois fréquences, espacées deux à deux par la fréquence de modulation f_m . Sur le détecteur sont générés deux signaux dus au battement entre la porteuse de fréquence f_c et chacune des deux fréquences latérales. Sans absorbant le signal est nul car les deux signaux sont de même amplitude et de même phase. En présence d'un absorbant, le signal résultant est modulé en amplitude. Il est alors détecté par des techniques classiques radiofréquences.

La grande sensibilité de la spectroscopie FM est due à la haute fréquence de modulation. Le choix de la fréquence de la modulation est le résultat d'un compromis entre plusieurs considérations :

- La zone de fréquence où la densité spectrale de puissance du bruit est minimale ;
- la largeur de ou des raies spectrales étudiées ;
- la densité des raies moléculaires dans la zone spectrale étudiée ;
- la limite de résolution du spectre enregistré.

Dans le cas où la fréquence de modulation est inférieure à la largeur des transitions moléculaires, augmenter la fréquence améliore la sensibilité de détection car d'une part la différence d'absorption entre les fréquences latérales et la porteuse augmente, et d'autre part l'importance du bruit en $1/f$ diminue. Dans le cas idéal où une transition moléculaire isolée est sondée, il est possible d'atteindre une limite de résolution définie par la largeur de la raie monochromatique de la source laser. Cependant, dans le cas où la raie moléculaire n'est pas isolée, c'est-à-dire dans presque tous les cas, en augmentant la fréquence de modulation, plusieurs transitions moléculaires peuvent être sondées simultanément ce qui brouille l'information spectrale.

3.4.1.2 Dispositions des éléments optiques

La méthode que nous nous proposons de développer ici consiste à remplacer la source monofréquence accordable par une source large bande, et à utiliser les outils de la spectroscopie par transformation de Fourier afin de discriminer l'ensemble des fréquences optiques de la source. Elle consiste donc à associer les éléments suivants : une source de lumière large bande, un modulateur, un échantillon à sonder, un spectromètre de Fourier et l'électronique de détection synchrone. Dans cette section, nous discutons de l'emplacement du modulateur par rapport à l'interféromètre.

En spectroscopie FM, la place des différents éléments est évidente. Le modulateur est placé entre la source et l'échantillon à analyser, afin que les fréquences latérales du spectre FM sondent l'échantillon. Puis le signal de battement à la fréquence de modulation est acquis grâce à un photodétecteur. Avec la méthode proposée ici, il est possible de placer l'ensemble échantillon et modulateur électro-optique avant ou après l'interféromètre. Pour trouver la meilleure approche, nous avons calculé les expressions des interférogrammes dans les différents cas.

Dans le premier cas la disposition des éléments est : source, interféromètre, modulateur, échantillon et détecteur. Dans cette configuration, les interférences ont lieu sur la porteuse et la modulation est pratiquée ensuite. Toutes les fréquences du spectre FM, c'est-à-dire la porteuse et les deux fréquences latérales, ont le même déphasage introduit par la différence de marche interféromètre. À chaque longueur d'onde d'émission de la source correspond une unique fréquence dans le spectre. C'est cette solution que nous avons retenue car les expressions de l'interférogramme et des formes de raies sont identiques à celles qui sont obtenues en spectroscopie FM traditionnelle. Nous allons par la suite étudier le principe de la méthode FM-FTS en détaillant les expressions du signal obtenu dans cette configuration. Le schéma de principe de la méthode est représenté par la figure 3.22.

Dans le cas où le modulateur de phase est placé avant l'interféromètre, la disposition des éléments est alors : source, modulateur, échantillon, interféromètre et détecteur. Les interférences ont lieu sur l'ensemble du spectre FM, c'est-à-dire sur la porteuse mais aussi sur les fréquences latérales. Comme la porteuse et les fréquences latérales passent dans l'interféromètre, elles acquièrent chacune un déphasage différent à cause de la différence de marche qui est fonction de la longueur d'onde. À chaque longueur d'onde d'émission de la source correspond trois fréquences différentes dans le spectre. On montre alors dans le cas d'une source de grande étendue spectrale, qu'il existe des fréquences différentes de la source pour lesquels les fréquences latérales générées s'annulent entre elles. Il est donc impossible de retrouver une quelconque information spectrale de l'échantillon sondé, et c'est pourquoi cette solution n'est donc pas celle que nous avons retenue par la suite.

3.4.1.3 Le principe en calcul

On dispose d'une source de lumière large bande. Le champ électrique peut s'exprimer par :

$$\int E_0(\omega_c) \exp(i\omega_c t) d\omega_c + c.c.$$

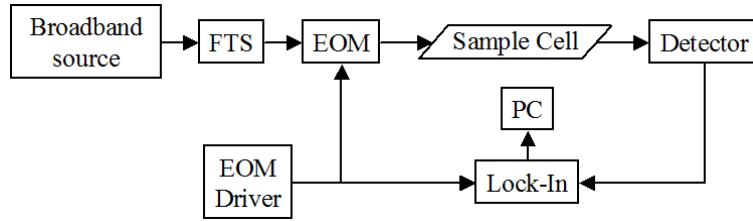


FIGURE 3.22 – Principe expérimental de la spectroscopie par modulation de fréquence large bande. FTS : spectromètre de Fourier, EOM : Modulateur électro-optique.

où E_0 est l'amplitude du champ électrique, ω_c la pulsation en hertz, t le temps et $c.c.$ le complexe conjugué de l'expression. Le faisceau est envoyé vers un spectromètre de Fourier (un interféromètre de Michelson). À sa sortie, le champ électrique s'écrit :

$$\int \frac{E_0(\omega_c)}{2} [1 + \exp(-i\omega_c \frac{\Delta}{c})] \exp(i\omega_c t) d\omega_c + c.c.$$

où Δ est la différence de marche introduite par l'interféromètre et c est la vitesse de la lumière. À la sortie de l'interféromètre, la lumière est transmise à un modulateur électro-optique piloté par un champ radiofréquence oscillant sinusoidalement à une fréquence $f_m = \frac{\omega_m}{2\pi}$. Pour chaque fréquence de la source ω_c , des fréquences latérales sont créées aux harmoniques de f_m . Le champ électrique du faisceau modulé peut donc s'écrire :

$$\int \frac{E_0(\omega_c)}{2} [1 + \exp(-i\omega_c \frac{\Delta}{c})] \exp(i\omega_c t + M \sin(\omega_m t)) d\omega_c + c.c.$$

Si l'on considère un indice de modulation $M \ll 1$, on peut faire un développement en série de Bessel de cette expression et les termes d'ordre supérieur peuvent être négligés. L'équation du champ à la sortie du modulateur devient :

$$\int \frac{E_0(\omega_c)}{2} [1 + \exp(-i\omega_c \frac{\Delta}{c})] \{ \exp(i\omega_c t) + M \exp[i(\omega_c + \omega_m)t] - M \exp[i(\omega_c - \omega_m)t] \} d\omega_c + c.c.$$

La lumière sonde ensuite avec l'échantillon sur une longueur L . Chaque fréquence est atténuée et déphasée respectivement par l'absorption et la dispersion introduite par l'échantillon de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et d'indice de réfraction $n(\omega)$. En reprenant les notations introduites par Bjorklund [79], l'interaction avec l'échantillon s'exprime comme $\exp(-\delta_k - i\phi_k)$, où $\delta_k = \frac{\alpha}{2}(\omega_c + k\omega_m)L$ est l'atténuation et $\phi_k = n(\omega_c + k\omega_m)\frac{L}{c}$ est le déphasage, avec $k = 0, \pm 1$. Après interaction avec l'échantillon, le champ s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} E(\Delta, t) = & \int \frac{E_0(\omega_c)}{2} [1 + \exp(-i\omega_c \frac{\Delta}{c})] \times \\ & \{ \exp(-\delta_0 - i\phi_0) \exp(i\omega_c t) \\ & + M \exp(-\delta_1 - i\phi_1) \exp[i(\omega_c + \omega_m)t] \\ & - M \exp(-\delta_{-1} - i\phi_{-1}) \exp[i(\omega_c - \omega_m)t] \} d\omega_c + c.c. \end{aligned}$$

L'intensité est ensuite détectée par un photodétecteur rapide dont la bande passante est au moins égale à la fréquence de modulation utilisée. Cette intensité proportionnelle à $E(\Delta, t)E^*(\Delta, t)$ est telle que :

$$\begin{aligned}
I(\Delta, t) \propto & \int [1 + \cos(\omega_c \frac{\Delta}{c})] \times \\
& \{ [\exp(-2\delta_0) + M^2 \exp(-2\delta_1) + M^2 \exp(-2\delta_{-1})] \\
& + 2M \cos(\omega_m t) [\exp(-\delta_0 - \delta_1) \cos(\phi_0 - \phi_1) - \exp(-\delta_0 - \delta_{-1}) \cos(\phi_0 - \phi_{-1})] \\
& + 2M \sin(\omega_m t) [\exp(-\delta_0 - \delta_{-1}) \sin(\phi_{-1} - \phi_0) - \exp(-\delta_0 - \delta_1) \sin(\phi_0 - \phi_1)] \\
& + 2M^2 \cos(2\omega_m t) [\exp(-\delta_1 - \delta_{-1}) \sin(\phi_{-1} - \phi_1)] \\
& + 2M^2 \sin(2\omega_m t) [\exp(-\delta_1 - \delta_{-1}) \cos(\phi_{-1} - \phi_1)] \} d\omega_c
\end{aligned}$$

Avec la détection synchrone à la pulsation ω_m , les termes non modulés ainsi que ceux en M^2 modulés à la fréquence $2\omega_m$ ne sont pas détectés. Pour simplifier les expressions, nous supposons que les absorptions et les dispersions sondées sont faibles, tout comme leurs différences. C'est-à-dire $|\delta_0 - \delta_1|$, $|\delta_0 - \delta_{-1}|$, $|\phi_0 - \phi_1|$ et $|\phi_0 - \phi_{-1}|$ sont très petits devant 1. La détection synchrone du terme en $\cos(\omega_m t)$ (en phase) est :

$$I_{cos}(\Delta) \propto M \int [1 + \cos(\omega_c \frac{\Delta}{c})] \exp(-2\delta_0) (\delta_{-1} - \delta_1) d\omega_c$$

La détection synchrone du terme en $\sin(\omega_m t)$ (en quadrature) nous donne :

$$I_{sin}(\Delta) \propto M \int [1 + \cos(\omega_c \frac{\Delta}{c})] \exp(-2\delta_0) (\phi_1 + \phi_{-1} - 2\phi_0) d\omega_c$$

Deux formes de raies instrumentales sont présentées dans la figure 3.23. Dans un cas, on effectue une détection synchrone en phase et une transformation de Fourier en cosinus, et dans l'autre cas une détection synchrone en quadrature et également une transformation de Fourier en cosinus. Pour cette simulation 3.23, on considère un profil de raie Lorentzien. La largeur est à mi-hauteur du profil est de 0.01 cm^{-1} . La fréquence de modulation utilisée est de 150 MHz. La limite de résolution est égale à la largeur de la raie sondée.

En résumé, l'enregistrement d'un spectre permet d'acquérir simultanément deux interférogrammes. L'interférogramme détecté en phase donne des informations sur la différence d'absorption entre chaque groupe de deux fréquences latérales créées par le modulateur. Le spectre en phase est la dérivée première des profils d'absorption. L'interférogramme détecté en quadrature donne des informations sur la différence entre la moyenne de la dispersion vue par chaque groupe de deux fréquences latérales et la dispersion vue par chaque fréquence porteuse à l'origine du groupe de fréquences latérales. Le spectre en quadrature est la dérivée seconde des profils de dispersion.

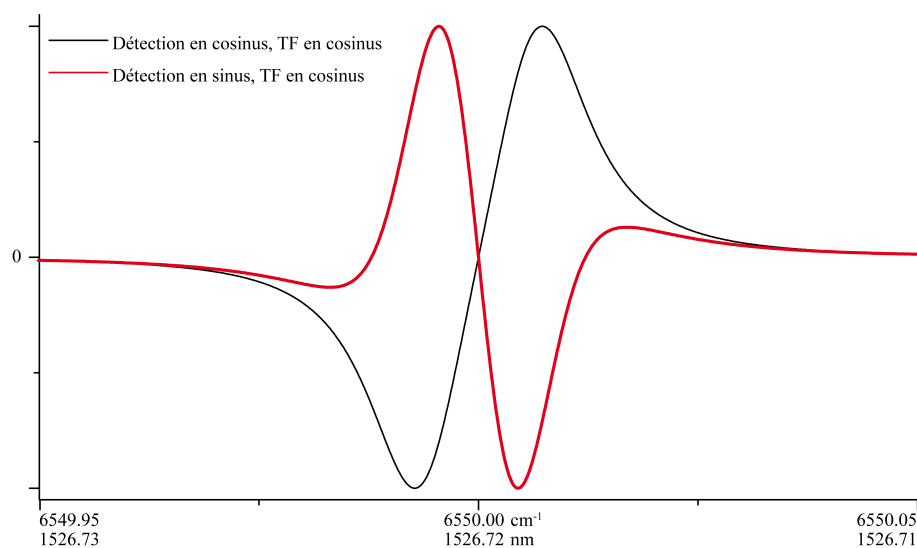


FIGURE 3.23 – Profils de raies instrumentales simulées dans le cas où le modulateur est placé après l'interféromètre. Les paramètres de la simulation sont un profil d'absorption et de dispersion de Lorentz de largeur à mi-hauteur de 0.01 cm^{-1} . La fréquence de modulation est 150 MHz et la limite de résolution est égale à la largeur du profil de Lorentz.

3.4.1.4 Mise en application de la FM-FTS

Pour une première réalisation, nous avons choisi de travailler dans la région de 6600 cm^{-1} ($1.5 \mu\text{m}$). Comme source, nous utilisons une diode laser fibrée DFB (Distributed FeedBack Laser) développée pour les télécommunications optiques. Cette diode émet à 6541 cm^{-1} (1529 nm) et la puissance en sortie est d'une dizaine de milliwatts.

Le faisceau est envoyé dans l'interféromètre. Pour que le spectre de la diode accordable apparaisse comme un spectre de grande étendue spectrale, un signal triangulaire de fréquence 20 Hz , synchronisé avec le fonctionnement pas-à-pas de notre interféromètre, est appliqué sur le courant de pompage de la diode et permet d'accorder la fréquence émise. Ainsi, à chaque différence de marche de l'interféromètre, la diode laser balaye un domaine spectral de 0.5 cm^{-1} (0.12 nm). Comme le signal est intégré sur le temps passé à chaque différence de marche, la diode apparaît comme une source "large bande" dont l'étendue spectrale est de 0.5 cm^{-1} . Cette source nous permet de démontrer le principe de la méthode qui resterait identique avec n'importe quelle autre source de grande étendue spectrale, en nous évitant de mettre en place une chaîne de détection radiofréquence complexe. En effet, en spectroscopie par transformation de Fourier, plus la source est large et plus la dynamique de l'électronique nécessaire à l'enregistrement du signal doit être importante, et notamment pour la haute résolution (largeur Doppler). Si une telle électronique est disponible facilement pour des signaux de fréquence kilohertz, elle nécessite un développement particulier et techniquement avancé pour des signaux RF.

Le faisceau à la sortie de l'interféromètre traverse un modulateur électro-optique en LiNbO_3 résonnant à 150 MHz . Comme la fréquence de modulation est très élevée (10^7 fois plus grande que la fréquence de balayage du courant de la diode laser), il n'est pas nécessaire de la synchroniser avec le fonctionnement de la diode laser ou avec le fonctionnement pas-à-pas de l'interféromètre.

Le faisceau laser passe ensuite à travers une cuve de 80 cm contenant l'échantillon d'acétylène

à une pression de 10 hPa. La lumière est ensuite focalisée sur un photodétecteur InGaAs rapide.

Le signal délivré, qui contient un signal de battement à la fréquence de modulation du modulateur électro-optique, est amplifié puis mélangé avec le signal de référence du modulateur à $f_m = 150$ MHz. Cette opération permet de transposer autour de zéro les fréquences synchrones. Cette conversion vers les basses fréquences se fait grâce à un détecteur synchrone commercial SR844 de marque Stanford Research Systems. En sortie les signaux en phase et en quadrature sont simultanément enregistrés sur un PC à l'aide d'un système d'acquisition.

3.4.1.5 Résultats

La figure 3.24 est un interférogramme enregistré sur la voie de détection en phase. La forme de l'interférogramme est caractéristique de formes de raies en dérivée première. Sur cet interférogramme, on distingue une modulation de période 3 cm qui est le battement entre les deux transitions les plus intenses de l'acétylène dans la région spectrale sondée.

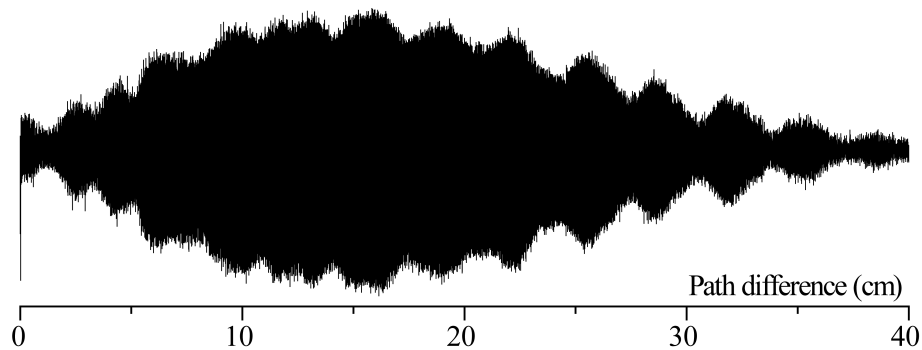


FIGURE 3.24 – Interférogramme enregistré sur la voie de détection en phase. La différence de marche maximale de 40 cm permet de calculer un spectre avec une limite de résolution spectrale de $12.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (375 MHz).

La figure 3.25 montre les deux spectres expérimentaux dont les deux interférogrammes ont été enregistrés simultanément, l'un sur la voie de détection en phase (figure 3.24) et l'autre sur la voie de détection en quadrature. Les formes de raies obtenues sont en bon accord avec la simulation de la section 3.4.1.3. Le domaine spectral sondé n'est limité que par la plage d'accordabilité de la diode laser. La limite de résolution spectrale est de $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Elle est plus petite que la largeur Doppler des transitions moléculaires. Le rapport signal sur bruit est de 1200, et le temps d'enregistrement de 15 minutes. La durée de l'enregistrement, qui peut paraître important, est la conséquence du temps nécessaire pour balayer à chaque pas de différence de marche les 0.5 cm^{-1} (0.12 nm) avec la diode laser. Avec une source large bande, et en considérant la haute fréquence de modulation de l'interférogramme, il est envisageable de balayer les franges d'interférences bien plus rapidement afin de réduire le temps d'acquisition. Une vitesse de déplacement du miroir de 1 m.s^{-1} est alors possible.

En utilisant un spectromètre de Fourier, placé entre la source est le modulateur électro-optique, nous avons montré qu'il est possible de tirer avantage des techniques de modulation à haute fréquence avec n'importe quelle source de grande étendue spectrale. Cette approche permet de bénéficier simultanément des avantages de la spectroscopie de Fourier (cf. paragraphe 2.2.1.2) et de ceux de la spectroscopie FM (c.-à-d. l'acquisition simultanée des informa-

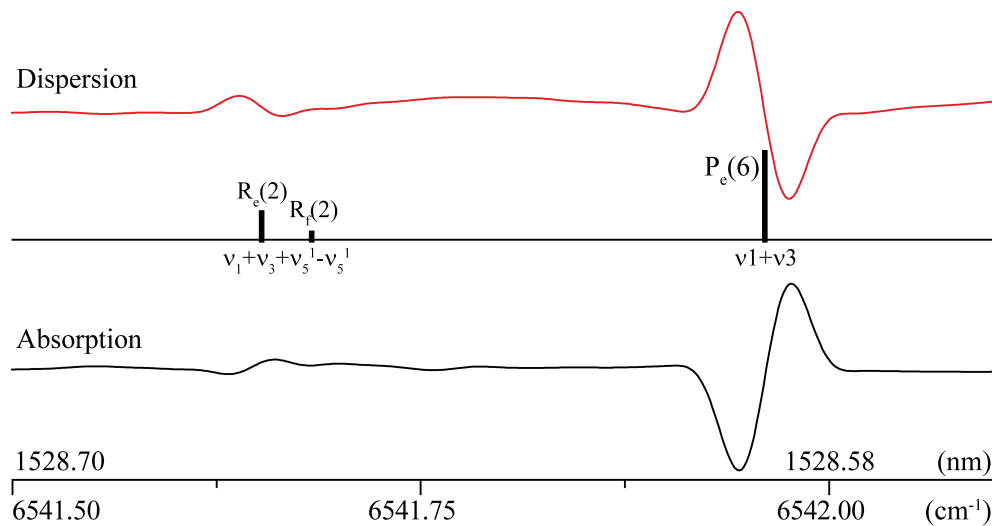


FIGURE 3.25 – Spectres expérimentaux d'acétylène obtenus à partir des interférogrammes enregistrés simultanément sur les voies en phase et en quadrature. Le spectre du haut donne une l'information sur la dispersion de l'échantillon, celui du bas sur l'absorption. Pour information, au milieu des deux spectres sont représentées les intensités des transitions trouvées dans HITRAN [184].

tions d'absorption et de dispersion de l'échantillon et une meilleure sensibilité de détection). Mais cette méthode peut aussi être considérée comme une étape préliminaire au développement d'une méthode de détection synchrone dans le cas où la source est un laser à modes verrouillés en phase ou un peigne de fréquences.

3.4.2 Mise en œuvre du peigne de fréquences

3.4.2.1 Vue d'ensemble

Dans les sections précédentes de ce chapitre, nous avons vu qu'en associant les lasers à impulsions courtes aux spectromètres de Fourier, les caractéristiques des spectres enregistrés étaient significativement améliorées par rapport à lorsqu'une source incohérente est utilisée. Dans cette partie, nous allons montrer que la source à modes verrouillés en phase permet la mise en œuvre d'une détection synchrone qui apporte des avantages supplémentaires à ceux déjà démontrés dans les parties 3.2 et 3.3 de ce chapitre.

Le spectre du train d'impulsions émis par un laser à modes verrouillés est un peigne de fréquences. La figure 3.26 illustre les similitudes et différences entre la structure spectrale d'un laser monofréquence couplé à un modulateur de phase et un peigne de fréquences, de fréquence de répétition f_{rep} .

À partir d'une source de fréquence f_c , le modulateur électro-optique permet de créer deux fréquences latérales distantes de f_m de la fréquence laser et de phase opposée. Le peigne de fréquences est une succession de fréquences uniques distantes de $f_{rep} = \frac{c}{2L}$ où L est la longueur optique de la cavité laser et c la vitesse de la lumière. En outre, la différence de phase entre les composantes en fréquence du spectre est nulle. Il s'agit en réalité d'un cas particulier où la source émet l'impulsion la plus courte possible avec un contenu en fréquence donné. Mais plus généralement, nous pouvons quand même faire l'hypothèse que la variation entre deux dents voisines est négligeable (impulsion non chirpée).

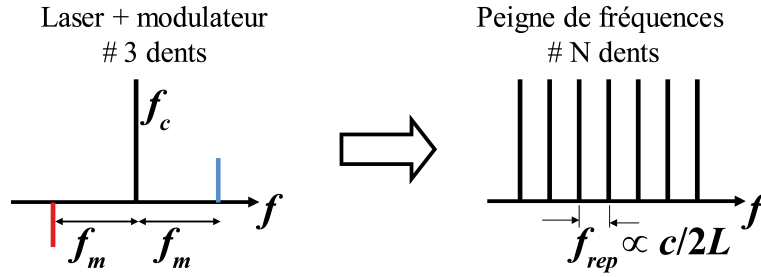


FIGURE 3.26 – Comparaison entre la structure fréquentielle d'une source monofréquence modulée en phase par un modulateur électro-optique et un peigne de fréquences. N est un entier qui peut valoir plusieurs millions

En comparant ces deux spectres, on en déduit que la structure du peigne de fréquences peut permettre de réaliser une détection synchrone dans le domaine des radiofréquences à f_{rep} et sans utiliser de modulateur de phase. Cependant, comme la relation de phase qui unit deux raies consécutives est différente, le peigne de fréquences ne permet pas d'obtenir les mêmes profils de raies qu'en spectroscopie FM. C'est pourquoi nous avons dans un premier temps étudié et simulé les formes des profils obtenus en appliquant la méthode de détection synchrone au peigne de fréquences.

3.4.2.2 Le principe de la détection synchrone avec le peigne

Le champ électrique à la sortie d'un laser à modes verrouillés en phase, émettant des impulsions à une fréquence de répétition f_{rep} , peut s'écrire d'après les notations introduites dans le paragraphe 2.3.1:

$$E_1(t) = \sum_n A_n \exp[2i\pi(nf_{rep} + f_0)t] + c.c.$$

où A_n est la composante de Fourier de l'enveloppe d'une impulsion à la fréquence $nf_{rep} + f_0$, n est un entier représentant le numéro de la dent du peigne de fréquences et $c.c.$ le complexe conjugué. Le faisceau laser est injecté dans une cuve contenant l'échantillon. Chaque fréquence est atténuée et déphasée par l'absorption et la dispersion introduite. Comme dans la partie FM-FTS, en reprenant les notations introduites par Bjorklund [79], l'interaction avec l'échantillon peut s'exprimer comme $\exp(-\delta(\omega) - i\phi(\omega))$, où $\delta(\omega)$ est l'atténuation et $\phi(\omega)$ le déphasage. Pour simplifier les expressions, on pose $\delta_n = \delta[2\pi(nf_{rep} + f_0)]$ et $\phi_n = \phi[2\pi(nf_{rep} + f_0)]$. Après avoir traversé l'échantillon, le champ s'écrit comme :

$$E_2(t) = \sum_n A_n \exp(-\delta_n - i\phi_n) \exp[2i\pi(nf_{rep} + f_0)t] + c.c.$$

À la sortie de la cuve contenant l'échantillon, le faisceau laser est envoyé directement dans l'interféromètre. Le champ à l'une des sorties de l'interféromètre est donné par :

$$E_3(\Delta, t) = \frac{1}{2}E_2(t) + \frac{1}{2}E_2(t - \frac{\Delta}{c})$$

où c est la vitesse de la lumière et Δ est la différence de marche introduite par l'interféromètre. Le photodétecteur, dont la bande passante doit être suffisante pour restituer le signal à f_{rep} , est sensible à l'intensité $I(\Delta, t)$ proportionnelle à $E_3 E_3^*$. Ce signal est l'interférogramme. L'interférogramme modulé à la fréquence f_{rep} est donc proportionnel à :

$$\begin{aligned}
 I_{f_{rep}}(\Delta, t) \propto & \\
 \sum_n \frac{1}{4} \cos(2\pi f_{rep} t) & \times \left\{ \cos\left[2\pi(nf_{rep} + f_0)\frac{\Delta}{c}\right] \times [A_n A_{n-1} \cos(\phi_{n-1} - \phi_n) \exp(-\delta_{n-1} - \delta_n) \right. \\
 & \left. + A_n A_{n+1} \cos(\phi_n - \phi_{n+1}) \exp(-\delta_n - \delta_{n+1})] \right. \\
 & \left. + \sin\left[2\pi(nf_{rep} + f_0)\frac{\Delta}{c}\right] \times [A_n A_{n-1} \sin(\phi_{n-1} - \phi_n) \exp(-\delta_{n-1} - \delta_n) \right. \\
 & \left. - A_n A_{n+1} \sin(\phi_n - \phi_{n+1}) \exp(-\delta_n - \delta_{n+1})] \right\} \\
 + & \\
 \sum_n \frac{1}{4} \sin(2\pi f_{rep} t) & \times \left\{ -\cos\left[2\pi(nf_{rep} + f_0)\frac{\Delta}{c}\right] \times [A_n A_{n-1} \sin(\phi_{n-1} - \phi_n) \exp(-\delta_{n-1} - \delta_n) \right. \\
 & \left. + A_n A_{n+1} \sin(\phi_n - \phi_{n+1}) \exp(-\delta_n - \delta_{n+1})] \right. \\
 & \left. + \sin\left[2\pi(nf_{rep} + f_0)\frac{\Delta}{c}\right] \times [A_n A_{n-1} \cos(\phi_{n-1} - \phi_n) \exp(-\delta_{n-1} - \delta_n) \right. \\
 & \left. - A_n A_{n+1} \cos(\phi_n - \phi_{n+1}) \exp(-\delta_n - \delta_{n+1})] \right\}
 \end{aligned}$$

Cette équation contient les parties dites en phase et en quadrature. La partie en phase, en $\cos(\omega_{rep} t)$, est dominée par les termes d'absorption, tandis que la partie en quadrature, en $\sin(\omega_{rep} t)$, apporte de l'information sur la dispersion.

À partir des expressions des interférogrammes obtenues, nous avons calculé les spectres simulés des voies en phase et en quadrature. La figure 3.27 illustre les spectres simulés. La simulation a été réalisée sur une raie d'acétylène dont les paramètres d'intensité et de position ont été pris dans HITRAN [184]. Les profils obtenus sont totalement différents de ceux qui sont obtenus en spectroscopie FM, mais ils donnent des informations complémentaires qui permettent de retrouver l'absorption est la dispersion de l'échantillon sondé.

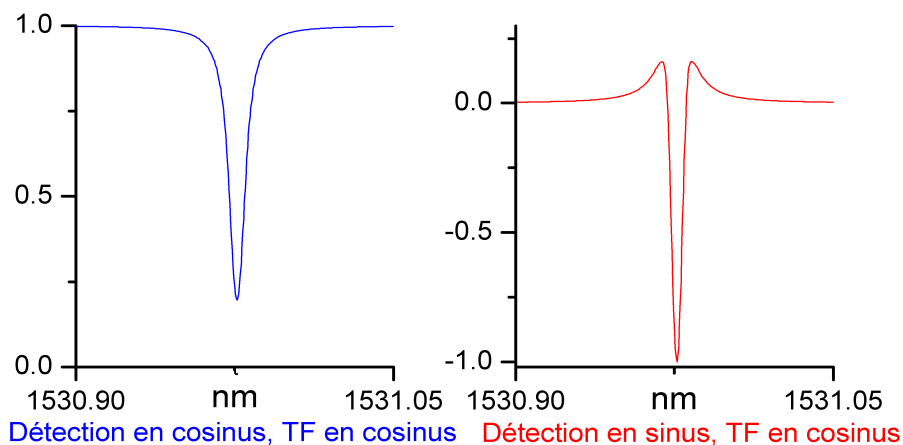


FIGURE 3.27 – Forme de raies instrumentales simulées. Les profils d'absorption et de dispersion utilisés sont de formes Lorentziennes. L'échantillon sondé est de l'acétylène et la limite de résolution est de $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (150 MHz).

3.4.2.3 Mise en œuvre

La figure 3.28 illustre le schéma de principe de l'expérience. Il est très proche de celui de la section 3.2. La source utilisée est le même laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ que nous avons développé, et seule la chaîne d'enregistrement électronique qui se situe après le détecteur est modifiée.

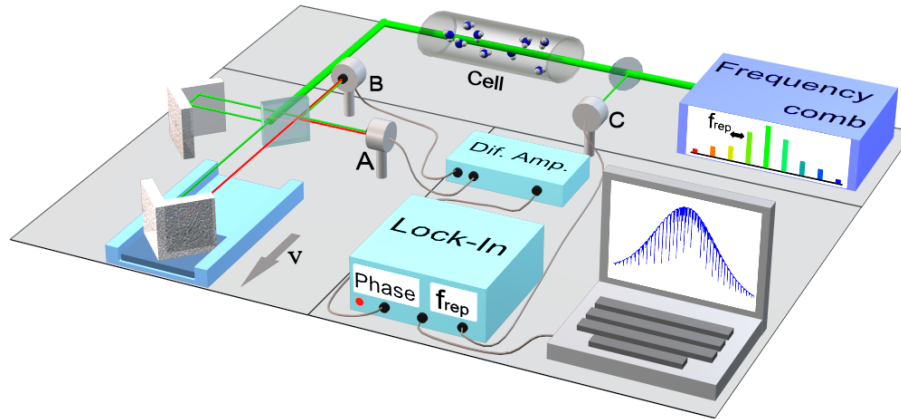


FIGURE 3.28 – Principe expérimental. Après avoir interagi avec un échantillon, le faisceau d'un laser à modes verrouillés est envoyé dans un interféromètre. Les détecteurs A et B mesurent l'interférogramme qui est fonction de la différence de marche. Seul le signal électrique modulé à la fréquence de répétition f_{rep} des impulsions lasers est détecté grâce à un détecteur synchrone commercial (Lock-In), puis il est enregistré. Le détecteur C, qui reçoit 10 % de la puissance laser, fournit le signal de référence pour la détection à f_{rep} .

Le faisceau laser composé d'impulsions périodiquement espacées de $\frac{1}{f_{rep}} = \frac{1}{140 \text{ MHz}} = 7 \text{ ns}$ interagit avec un échantillon placé dans une cuve simple passage de 70 cm. Il est ensuite analysé par notre interféromètre de type Connes [49] équipé de détecteurs rapides InGaAs. Le signal fourni par les détecteurs est l'interférogramme. Afin de gagner en dynamique, on supprime efficacement la partie qui n'est pas modulé par la différence de marche de l'interféromètre de notre signal interférométrique en faisant la soustraction des signaux provenant de la voie A et de la voie B. Le signal résultant contient une partie modulée à la fois à la fréquence f_{rep} et par la différence de marche de l'interféromètre.

Un détecteur synchrone commercial SR844 nous permet d'extraire ce signal et de séparer le signal en phase de celui en quadrature. Pour ne pas avoir à asservir la fréquence de répétition des impulsions laser f_{rep} , la référence de fréquence du détecteur synchrone est directement générée à partir du signal optique du laser. Pour cela, à la sortie de l'oscillateur, 10 % de la puissance du laser est prélevée et envoyée sur un détecteur de grande bande passante InGaAs. Le signal de ce détecteur fournit une référence au détecteur synchrone permettant la détection en phase ou en quadrature. Cependant, asservir le taux de répétition de la source permettrait certainement de s'assurer qu'en toute circonstance la phase de détection reste constante et donc que la démodulation reste optimale.

La procédure de réglage de l'interféromètre est un peu particulière car il est nécessaire de connaître la différence de phase entre le signal de référence et la partie modulé à f_{rep} du signal interférométrique. Un mauvais réglage de la phase de détection ne permettrait pas de séparer correctement la partie en $\cos(\omega_{rep}t)$ de celle en $\sin(\omega_{rep}t)$. Le réglage se déroule de la façon suivante. À grande différence de marche, les signaux délivrés à la sortie des voies A et B de notre spectromètre sont pratiquement constants. Nous égalisons les signaux en minimisant la

différence $A - B$. On se place ensuite à la différence de marche zéro, déterminée facilement grâce à une lampe blanche. À cette différence de marche, le signal sur la voie de détection en phase doit être maximal et minimal sur la voie en quadrature, comme cela est attendu par les expressions des interférogrammes. On ajuste donc la phase de détection en maximisant le signal de la voie en phase.

3.4.2.4 Résultats

La figure 3.29 illustre les spectres expérimentaux obtenus après avoir appliqué l'algorithme de transformation de Fourier aux interférogrammes enregistrés sur les voies en phase et en quadrature. L'échantillon sondé est de l'acétylène à une pression de 12 hPa contenu dans une cuve simple passage de 70 cm. Le domaine spectral du laser s'étend de 6450 cm^{-1} à 6800 cm^{-1} (1470-1550 nm). La limite de résolution non apodisée est de $50.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (1.5 GHz). Le rapport signal sur bruit est de 500, le temps d'enregistrement de 280 s et le nombre d'éléments spectraux de 7200. La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral du spectre d'absorption est de $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Nous pouvons noter la présence de formes de raies inhabituelles dans le spectre d'absorption vers 6750 cm^{-1} (1480 nm). Ce phénomène est la conséquence de la vapeur d'eau de l'atmosphère présente dans la cavité de la source laser femtoseconde. Il fait l'objet de la section 3.5.

3.4.2.5 Confrontation des résultats aux simulations

Pour valider les spectres enregistrés, nous les avons confrontés aux simulations réalisées. Par rapport aux résultats illustrés par la figure 3.27, les profils expérimentaux du spectre de la voie en phase sont semblables, mais ceux de la voie en quadrature sont très différents. Nous avons donc cherché les causes possibles permettant d'expliquer cette dissemblance. Celle qui nous est apparue comme la plus probable est un mauvais réglage de la phase de détection. Nous avons donc introduit dans la simulation une erreur de phase de seulement 2° entre le signal de référence et le signal interférométrique. Les formes de raies sur la voie en phase ne changent pratiquement pas, tandis que celles de la voie en quadrature sont très différentes, et apparaissent maintenant en parfait accord avec l'expérience, comme l'illustre la figure 3.30.

3.4.2.6 Limitations actuelles

Le point faible des spectres présentés est la sensibilité qui est moins bonne par rapport aux résultats des sections précédentes. Cette limitation est due à l'incapacité de notre détecteur synchrone commercial à restituer la dynamique nécessaire pour enregistrer le signal interférométrique à grande différence de marche. C'est aussi une des raisons pour laquelle nous avons restreint la limite de résolution des spectres de la figure 3.29. Sans moyen d'amplifier le signal radiofréquence en fonction de la différence de marche, essayer d'améliorer la limite de résolution ne fait qu'augmenter l'amplitude du bruit sur la ligne de base des spectres.

Le rapport signal sur bruit du spectre détecté en quadrature est moins bon car le signal de dispersion est plus faible que celui d'absorption.

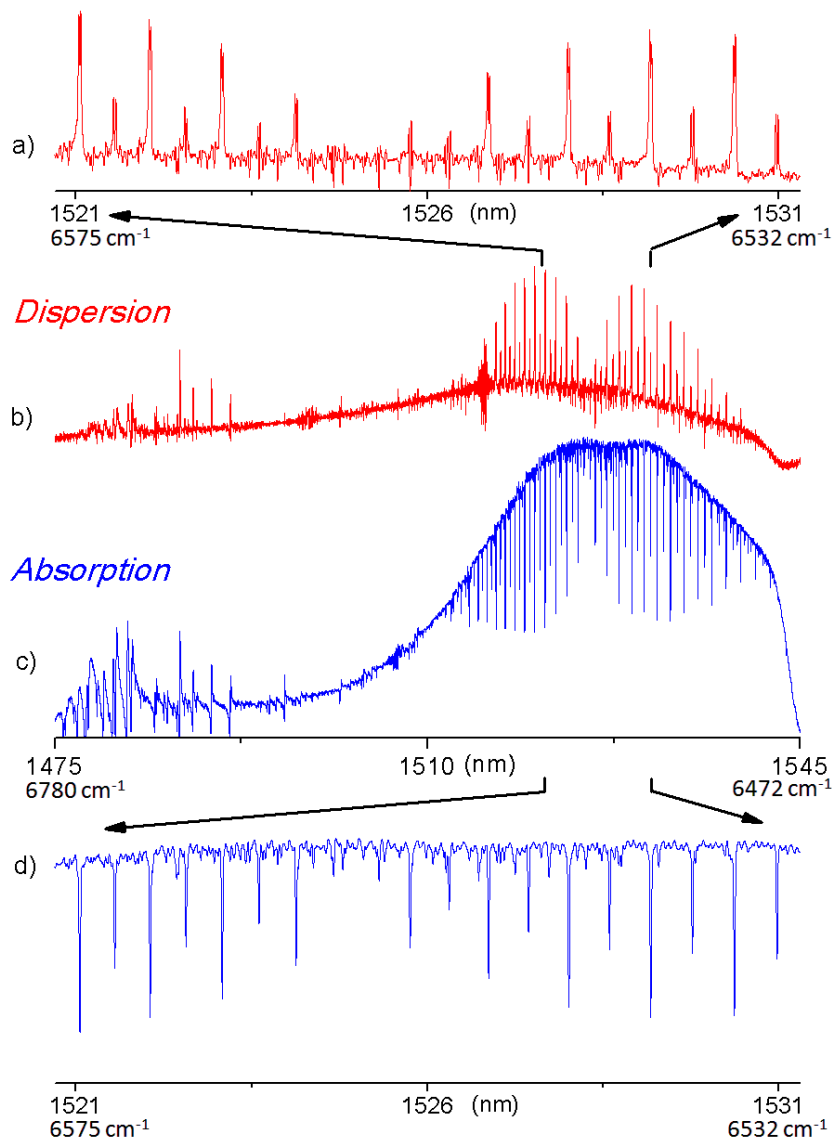


FIGURE 3.29 – Spectres expérimentaux obtenus à partir des interférogrammes enregistrés sur les voies en phase et en quadrature. La pression de C_2H_2 est de 12 hPa. La forme des profils observés dans la zone spectrale de 6750 cm^{-1} (1480 nm) sont expliquées dans la section 3.5.

Enfin, à certains endroits des spectres, nous pouvons constater la présence de zones de bruit. Ces pics sont certainement le résultat de résonances mécaniques, acoustiques ou électroniques ; mais nous avons remarqué que le dispositif était tellement sensible que le son émis par des personnes parlant dans la pièce de l'interféromètre se traduisait par une variation sur l'amplitude du signal interférométrique enregistré.

Cependant même dans des conditions peu favorables, où la chaîne de détection a des capacités en dynamique de gains limitées, le spectre enregistré sur la voie de détection en phase a un rapport signal sur bruit amélioré d'un facteur 6 par rapport à l'utilisation d'une source incohérente, à temps d'enregistrement équivalent.

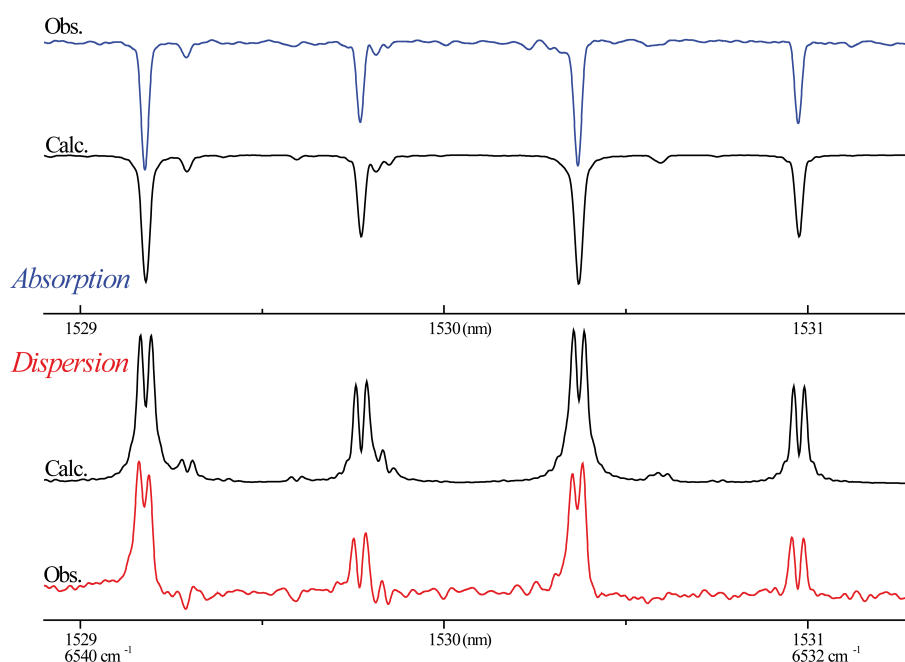


FIGURE 3.30 – Confrontation entre les spectres expérimentaux de la figure 3.29 et la simulation calculée dans des conditions identiques en ayant introduit une erreur de phase sur signal de référence de 2° .

3.5 Spectroscopie de dispersion

3.5.1 Observation d'un phénomène inexpliqué

En étudiant les spectres enregistrés avec la source laser femtoseconde $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ et le spectromètre Bruker, nous avons constaté que dans certaines zones spectrales, les profils n'étaient pas ceux attendus. Par exemple dans le spectre d'absorption de la figure 3.29, entre 6600 cm^{-1} et 6780 cm^{-1} ($1475\text{-}1515\text{ nm}$), les profils des raies sont très différents des profils classiques d'absorption de l'acétylène à 6550 cm^{-1} (1527 nm), et les intensités des raies semblent extrêmement fortes.

Pour comprendre l'origine de ce signal, nous avons cherché à identifier quelles étaient les espèces moléculaires dont l'absorption est relativement forte dans cette région. Grâce aux données d'HITRAN [184], nous avons constaté que la seule molécule qui possède des transitions d'absorption là où on en observait et qui est susceptible d'être présente sur le trajet du faisceau laser est l'eau. Cependant, par rapport à la concentration d'eau dans l'atmosphère, la longueur du trajet optique de la sortie de l'oscillateur au spectromètre de Fourier et les intensités données dans HITRAN, les transitions observées sont beaucoup plus intenses et les profils n'ont aucune raison d'être différents de ceux de l'acétylène.

En plaçant le laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ dans une enceinte en inox afin de le mettre sous un vide primaire pour en améliorer la stabilité de son fonctionnement en régime impulsionnel, nous avons constaté que, sur les spectres enregistrés, les transitions des raies de l'eau avaient une intensité plus faible, mais surtout que la forme des profils était normale. Par exemple, sur la figure 3.20 de la page 59, spectre pour lequel le laser était sous un vide primaire, les profils des raies d'absorption dues à la molécule d'eau sont de forme "classique" et d'une intensité attendue. Dans ce cas, les raies d'absorption sont dues à l'interaction entre la vapeur d'eau

de l'atmosphère et le faisceau laser sur la longueur du trajet qui sépare la source laser de l'interféromètre.

Par conséquent, le phénomène observé semble être dû à la présence d'un absorbant agissant comme un filtre spectral (ici la molécule d'eau) dans la cavité du laser. Nous avons donc cherché à le mettre en évidence.

3.5.2 Première démonstration à 6500 cm^{-1} ($1.5\text{ }\mu\text{m}$)

L'expérience dont le schéma est présenté par la figure 3.31, a été mise en œuvre. La source utilisée est le laser $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$ présenté dans la section 3.2.2.3. Une jauge de type Baratron d'une dynamique de 100 Torr est reliée à l'enceinte. Comme l'oscillateur entier est placé dans l'enceinte, il n'est pas nécessaire de mettre en place une cuve contenant l'échantillon dans un des bras du laser, et donc il n'y a pas besoin de réaligner la cavité optique.

Une fois le laser sous un vide primaire, une faible quantité de CO_2 est introduite dans l'enceinte en inox. Le faisceau laser à la sortie de l'oscillateur est injecté vers une cuve simple passage de 70 cm contenant de l'acétylène. Enfin, le faisceau laser est analysé par un spectromètre de Fourier. Comme les deux espèces sondées (CO_2 et C_2H_2) possèdent des transitions dans des régions spectrales bien distinctes, l'acétylène est utilisé pour étalonner avec précision l'échelle des nombres d'ondes des spectres enregistrés.

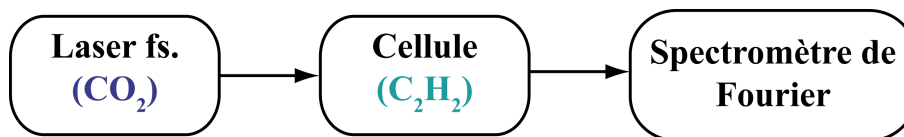


FIGURE 3.31 – Schéma expérimental. Du CO_2 est introduit dans l'oscillateur laser en faible quantité. À la sortie de l'oscillateur, le faisceau laser interagit avec un échantillon de C_2H_2 puis il est analysé par un spectromètre de Fourier.

Le spectre enregistré expérimentalement, figure 3.32, est présenté à une limite de résolution non apodisée de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz). Les pressions de CO_2 et C_2H_2 sont respectivement de 25.3 hPa et de 26.7 hPa. La longueur de la cavité laser est de 106 cm, et celle de la cavité contenant l'échantillon d'acétylène de 70 cm. Le rapport signal sur bruit est ici au mieux de 1800, pour un temps d'enregistrement de 13 s.

Les profils de raie de l'acétylène, dont la bande $\nu_1 + \nu_3$ est centrée à environ 6550 cm^{-1} (1527 nm), sont ceux attendus. Cependant, pour le CO_2 qui est dans la cavité laser, la forme des profils est asymétrique. Après avoir étalonné l'échelle en nombre d'ondes du spectre à l'aide des transitions de l'acétylène dont les positions proviennent de [161], nous avons comparé, les centres des profils asymétriques avec les positions des transitions de CO_2 données par Boudjaadar et al. [185]. On constate un décalage systématique en moyenne de 0.005 cm^{-1} , avec un écart type de 0.004 cm^{-1} .

Les transitions des profils asymétriques semblent intenses. En effet, dans cette zone spectrale, les intensités maximales données par HITRAN [184] pour le CO_2 sont 10^3 fois plus faibles que celles du C_2H_2 , alors que le produit pression par longueur d'absorption et les intensités observées sont du même ordre de grandeur. En plaçant l'échantillon à sonder directement dans la cavité d'un laser à modes verrouillés en phase et en analysant le faisceau du laser à

l'aide d'un spectromètre de Fourier, nous disposons d'une méthode simple de spectroscopie de dispersion présentant des caractéristiques de large couverture spectrale, haute résolution et bonne sensibilité de détection.

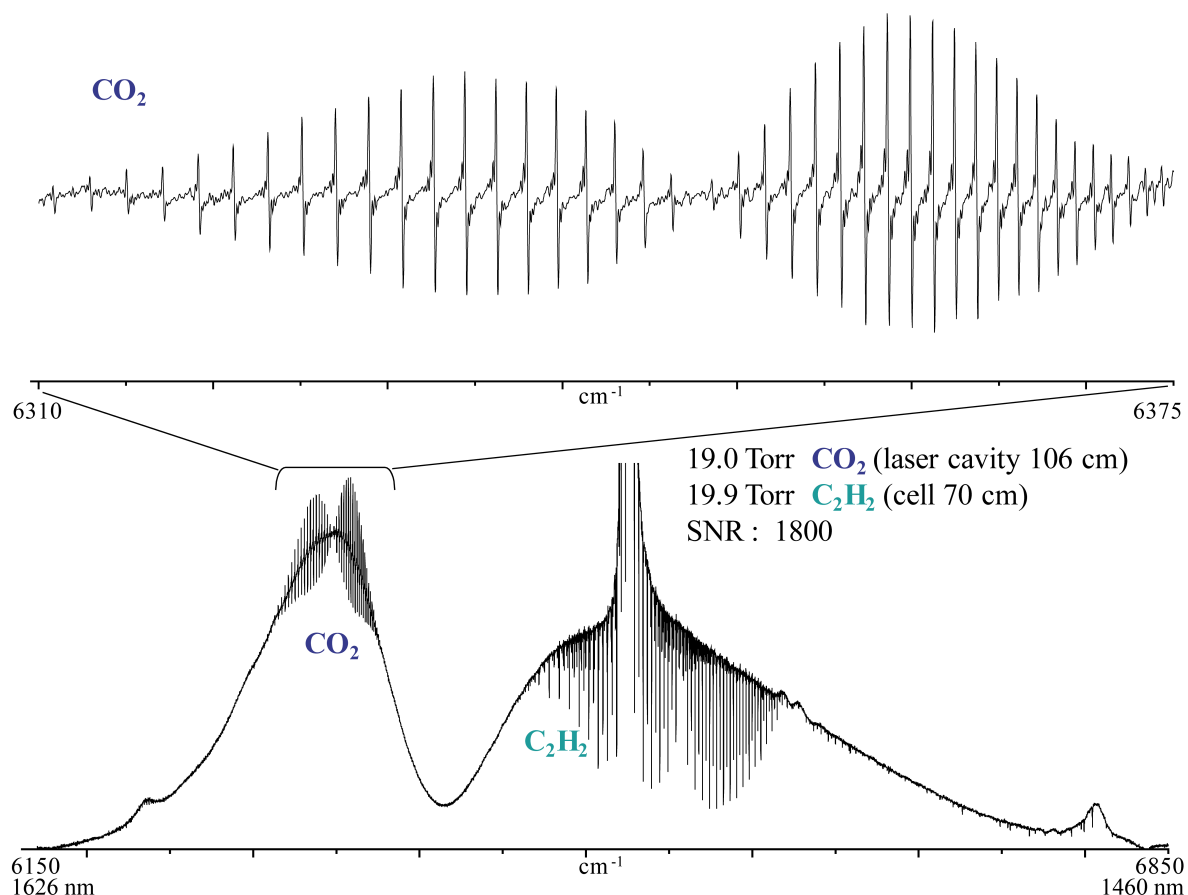


FIGURE 3.32 – Spectre enregistré à 6500 cm^{-1} ($1.5\ \mu\text{m}$) dont la limite de résolution est de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz). On reconnaît un spectre d'absorption classique pour les transitions d'acétylène. En haut, un zoom du spectre est effectué dans la région du CO_2 . Les profils sont asymétriques et vraisemblablement à cause de la dispersion introduite par l'échantillon de CO_2 dans la cavité du laser à modes verrouillés en phase.

Plusieurs spectres de différentes molécules ont été enregistrés avec cette méthode, comme l'illustre par exemple la figure 3.33 avec du N_2O . La pression du gaz est de 50 Torr dans l'enceinte du laser dont la cavité est toujours d'une longueur de 106 cm. Normalement, pour détecter la présence de cette molécule en absorption "classique" à cette pression, une cuve multipassage permettant une longueur effective d'absorption de plusieurs dizaines de mètres est nécessaire.

3.5.3 Démonstration à 4100 cm^{-1} ($2.4\ \mu\text{m}$)

Ayant eu quelque temps à notre disposition un laser femtoseconde à modes verrouillé en phase $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, décrit dans la partie 3.2.4, nous avons testé si le phénomène observé avec notre laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ était bien reproductible dans une autre région spectrale, ici dans l'infrarouge moyen. La figure 3.34 est un spectre enregistré avec la source $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Le même phénomène se produit lorsque l'échantillon est placé dans la cavité du laser.

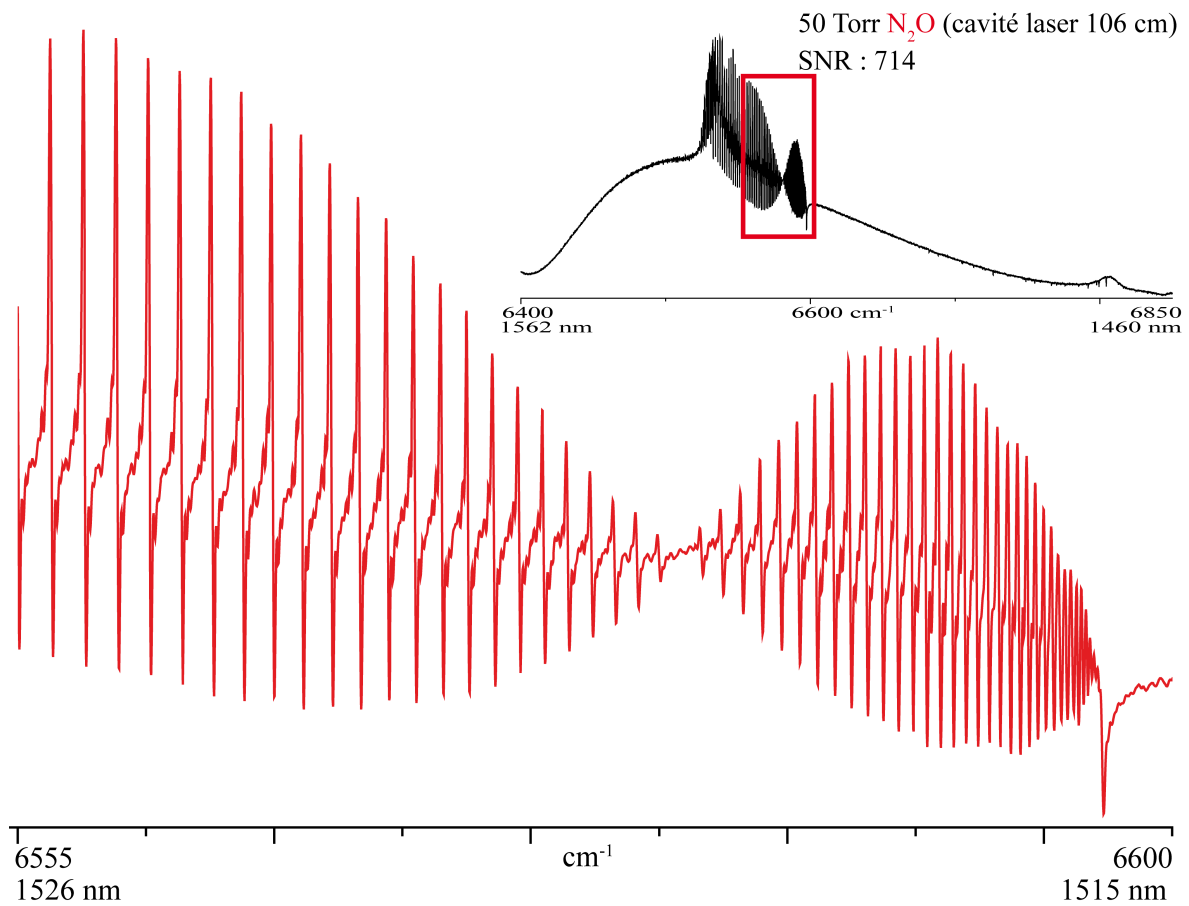


FIGURE 3.33 – Spectre du N_2O dans la région proche infrarouge lorsqu'il est introduit dans l'oscillateur d'un laser à modes verrouillés en phase. La pression de gaz est de 50 Torr, la longueur de la cavité laser de 106 cm et la limite de résolution de 0.12 cm^{-1}

Sur la trace supérieure, nous pouvons observer un spectre d'absorption de l'acétylène à une pression de 500 hPa placé à l'extérieur de l'oscillateur laser. La longueur d'absorption est de 70 cm. Sur la trace du bas, l'acétylène est placé directement dans l'oscillateur à une pression de 13 hPa. La longueur de la cavité de l'oscillateur $Cr^{2+}:ZnSe$ est de seulement 75 cm. Dans les deux cas les limites de résolution sont les mêmes, c'est-à-dire de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz).

3.5.4 Explication du phénomène

Nous avons voulu en savoir plus sur l'origine de ce phénomène qui semble ne jamais avoir été rapporté par les laséristes qui souvent n'observent que des spectres à très basse résolution et le plus souvent dans le domaine spectral visible où les intensités des transitions en absorption sont bien plus faibles.

Les sources utilisées qui permettent d'observer ce phénomène sont apparemment les lasers à modes verrouillés en phase. En l'absence d'échantillon dans la cavité du laser, tous les modes longitudinaux du laser ont en principe la même phase. Lorsqu'un absorbant est introduit dans la cavité du laser et si l'absorption reste faible, alors le gain du laser peut compenser les pertes liées à l'absorption. Si cette absorption devient trop forte, alors l'émission laser s'arrête. C'est ce que nous avons constaté en plaçant dans la cavité du laser $Cr^{4+}:YAG$ de l'acétylène à une

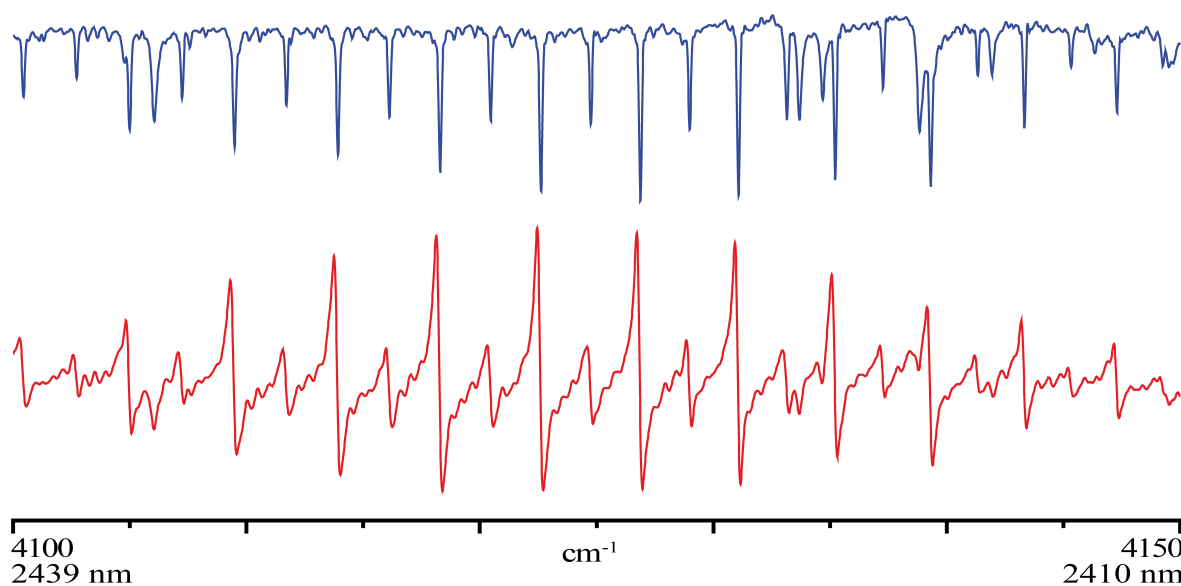


FIGURE 3.34 – Spectres expérimentaux obtenus avec le $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. En haut, l'acétylène est placé dans une cuve de 70 cm à l'extérieur de l'oscillateur avec une pression de 500 hPa. En bas, l'acétylène est placé dans l'oscillateur laser à une pression de 13 hPa. La longueur de la cavité de l'oscillateur est de 75 cm.

pression de quelques torr. Cependant, aucun élément de la cavité ne peut compenser la dispersion introduite par l'échantillon. Les miroirs chirpés ne compensent que globalement la dispersion de vitesse de groupe et d'ordre 3 des éléments de la cavité. La phase des modes dans la cavité est donc localement perturbée par la dispersion introduite par l'échantillon. C'est un des éléments qui peut expliquer pourquoi les impulsions émises sont plus sensibles à la dispersion qu'à l'absorption.

Aujourd'hui il n'existe pas d'explication théorique qui permet de décrire le phénomène observé expérimentalement. Un des travaux actuels de notre équipe consiste à chercher une explication physique convaincante. Pour cela le Dr. V. L. Kalashnikov, de l'Université Technique de Vienne, avec qui nous collaborons, essaie de simuler numériquement les conséquences de la présence d'une transition moléculaire dans la cavité d'un laser à modes verrouillés en phase. La simulation, qui utilise l'équation complexe de Ginzburg-Landau cubique-quintique, a permis de montrer l'extrême sensibilité du spectre du soliton évoluant dans la cavité à la dispersion [186]. Mais il ne s'agit ici que d'une première approche.

Parallèlement à ce travail, une explication possible qui nous a été suggérée par le Professeur T. W. Hänsch, est que la forme des profils des raies sont la conséquence du battement dans la cavité laser entre les modes déphasés par la dispersion de l'échantillon et les modes longitudinaux du peigne de fréquences qui restent parfaitement équidistants, maintenus par un effet de mélange à quatre ondes (Four-Wave Mixing). Mais il s'agit pour le moment d'une hypothèse qu'il faudra démontrer.

3.5.5 Avantages de l'approche

La spectroscopie de dispersion présentant la caractéristique de large couverture spectrale est très peu développée. Sa difficulté de mise en œuvre en est la principale cause. Aujourd'hui, un des seuls moyen pour mesurer des profils de dispersion sur un grand domaine spectral

est de mettre l'échantillon dans un des bras de l'interféromètre [187]. Cette méthode délicate consiste à enregistrer successivement un spectre à vide et un spectre avec l'échantillon dans le bras fixe de l'interféromètre, puis à en faire le rapport. Les techniques de spectroscopie FM classique permettent aussi sur un domaine spectral limité d'obtenir des informations sur la dispersion de l'échantillon. Seule la méthode FM-FTS, présentée dans ce mémoire, est une technique multispectrale qui permet d'accéder simultanément à l'absorption et la dispersion sur un large domaine spectral. D'autre part, des techniques utilisant les peignes de fréquences commencent à émerger [188; 123].

La méthode qui consiste à mettre le gaz directement dans la cavité d'un laser à modes verrouillés en phase est sûrement l'une des plus simples à mettre en œuvre, et elle a la propriété d'être sensible. La sensibilité, par rapport à la méthode classique d'absorption, est illustrée par la figure 3.35. Le spectre de la moitié supérieure de la figure est une portion du spectre de CO₂ enregistré par la technique de la section 3.3 où le laser est couplé à la cuve multipassage de type de White. La pression de CO₂ est de 42.7 hPa et la longueur d'absorption de 152 m. Sur ce spectre enregistré en 13 s, la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de l'ordre de $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Le spectre de la moitié inférieure de la figure est un extrait du spectre de la figure 3.32. Le rapport signal sur bruit et le temps d'acquisition sont identiques, mais la longueur d'interaction entre le gaz et l'échantillon est de 106 cm et la pression de CO₂ n'est que de 25.3 hPa.

Contrairement aux méthodes ICLAS, la notion de longueur effective d'absorption ne peut pas être introduite d'une manière équivalente, car le laser à modes verrouillés en phase n'est pas une cavité à ondes stationnaires (c.-à-d. que le nombre de photons par mode longitudinal n'est pas constant en fonction du temps). Cependant, comme à temps de mesure identique, les rapports signal sur bruit des deux spectres sont identiques, et comme les intensités des transitions observées sont équivalentes pour des pressions dans un rapport 1.6, on peut affirmer que la sensibilité de détection est 1.6 fois meilleure lorsque l'échantillon est placé dans la cavité laser. Donc, placer l'échantillon à sonder directement dans la cavité d'un laser à modes verrouillés en phase est une approche de spectroscopie de dispersion qui est aussi sensible que lorsque une cuve multipassage est utilisée, mais elle est plus simple et beaucoup moins encombrante. C'est donc une approche qui peut être intéressante pour les applications embarquées.

3.6 Synthèse des résultats

Dans ce chapitre les peignes de fréquences basé sur des lasers à modes verrouillés en phase ont été avantageusement utilisés pour des applications dans le domaine de la spectroscopie d'absorption et de dispersion présentant des caractéristiques de sensibilité, de large couverture spectrale et de haute résolution. Le tableau 3.3 résume les différentes caractéristiques des spectres enregistrés.

Avec la source laser Cr⁴⁺:YAG dont le domaine spectral s'étend sur 670 cm⁻¹ (160 nm), des spectres d'acétylène et de dioxyde de carbone ont été enregistrés comme démonstration dans le domaine de l'infrarouge proche. Par la suite, la mise en œuvre du premier oscillateur sub-femtoseconde Cr²⁺:ZnSe développé a permis d'enregistrer des spectres d'une largeur spectrale

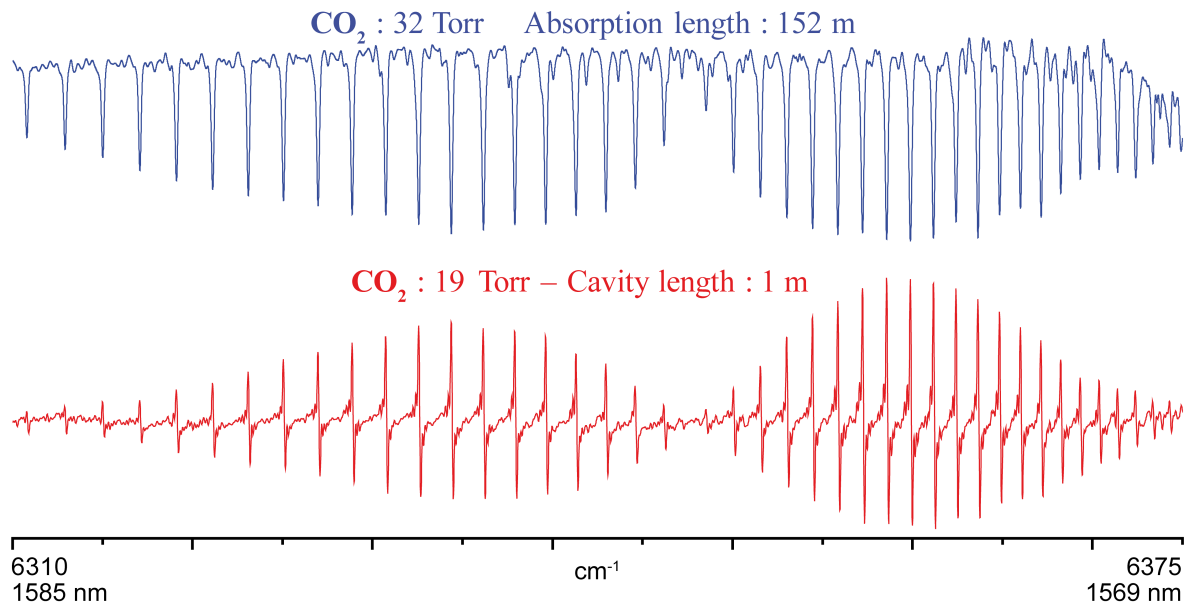


FIGURE 3.35 – Illustration de l'amélioration en sensibilité. En haut, le CO_2 est placé dans une cuve multipassage de 152 m à l'extérieur de l'oscillateur avec une pression de 42.7 hPa (extrait de la figure page 59). En bas, le CO_2 est placé dans l'oscillateur laser à une pression de 25.3 hPa. La longueur de la cavité de l'oscillateur est de 106 cm. Il s'agit d'une portion du spectre de la figure 3.32. Le rapport signal sur bruit ainsi que le temps de mesure sont identiques.

de 100 cm^{-1} (58 nm) centrés à 4150 cm^{-1} ($2.4 \mu\text{m}$).

Le spectromètre de Fourier permet l'analyse simultanée et à haute résolution de l'ensemble du domaine spectral de la source laser à impulsions courtes. Contrairement aux méthodes associant le peigne de fréquences et le spectromètre dispersif (cf. section 2.3.2), dont la limite de résolution est moins bonne que la largeur Doppler des transitions et le domaine spectral limité, l'ensemble du domaine spectral de la source et plus de 112000 éléments spectraux indépendants ont été enregistrés simultanément avec une limite de résolution spectrale égale à la largeur Doppler des transitions moléculaires observées.

Comme le domaine spectral analysé n'est limité que par l'étendue spectrale des sources, nous avons utilisé les propriétés temporelles des impulsions générées pour étendre ce domaine spectral vers le visible et l'infrarouge. Grâce aux fortes intensités crêtes, la génération de supercontinua dont le domaine spectral peut s'étendre sur une octave est possible.

Pour cela la source $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ est couplée à des fibres fortement non-linéaires. Les impulsions, d'une durée de 120 fs, sont injectées dans une fibre à cristaux photoniques. Pour démontrer l'utilisation du supercontinuum pour la spectroscopie, un spectre de NH_3 a été enregistré dans une zone spectrale que le laser seul ne permettait pas de sonder. Cependant, le domaine spectral réellement utilisable est bien plus restreint que l'octave générée car l'énergie par modes est insuffisante aux extrémités du spectre pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant.

La forte luminance spectrale de la source femtoseconde, qui est 5 ordres de grandeur supérieure aux sources incohérentes traditionnellement utilisées en spectroscopie d'absorption large bande, permet de gagner en temps d'acquisition ou en rapport signal sur bruit. Lorsque le faisceau laser est directement analysé après avoir interagi avec l'échantillon, même en diminuant volontairement de deux ordres de grandeur la puissance optique pour ne pas saturer le

	Domaine spectral (nm)	Nb. d'éléments spectraux	limite de résolution (cm^{-1})	sensibilité à 1 s par élément spectral ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$)
Laser fs + FTS	1480-1600	2500	0.2	7×10^{-7}
	2370-2450	3170	0.12	2.4×10^{-7}
Laser fs + cuve de White + FTS	1470-1626	6000	0.12	5×10^{-9}
	1465-1615	112000	6.2×10^{-3}	3.9×10^{-8}
Laser fs + PCF + FTS	975-950 1200-2200	67290	0.12	8×10^{-8}
Laser fs + FTS + Détection synchrone	1470-1550	7200	0.05	5×10^{-6}

TABLE 3.3 – Résumé des caractéristiques obtenues en absorption dans les différentes mise en œuvre de la source femtoseconde et du spectromètre de Fourier (FTS). PCF : fibre à cristaux photoniques.

détecteur du spectromètre, le temps d'acquisition est réduit d'un facteur 300 pour un même rapport signal sur bruit et dans des conditions expérimentales identiques.

L'utilisation d'une cuve multipassage, a permis de dissiper utilement la puissance du laser et d'augmenter la longueur d'absorption effective d'un facteur 200 sans dégrader le rapport signal sur bruit. De ce fait, la sensibilité par élément spectral des spectres enregistrés a été améliorée de deux ordres de grandeur, pour atteindre au mieux $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ par élément spectral avec une limite de résolution de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) et $3.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ à haute résolution (largeur Doppler). Comme nous l'avons vu, la différence de sensibilité est en partie due, pour les spectres à haute résolution, au fonctionnement du spectromètre pas-à-pas pour lequel une partie de la puissance laser est dissipée par un diffuseur situé sur le trou d'entrée.

En outre, la structure spectrale des lasers à modes verrouillés en phase et plus généralement des peignes de fréquences permet de mettre en œuvre une méthode de détection synchrone sans utiliser de modulateur électro-optique. Avec la mise en place d'un système de détection du signal interférométrique à la fréquence de répétition de la source, deux interférogrammes sont enregistrés simultanément et permettent de retrouver les informations sur l'absorption et la dispersion de l'échantillon sondé. Un meilleur rapport signal sur bruit est attendu car la détection synchrone à haute fréquence permet d'être moins sensible au bruit en $1/f$.

Nous avons réalisé une première démonstration de la possibilité d'une détection synchrone à haute fréquence sans modulateur de phase grâce à la source $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$, et les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec les simulations. Cependant la sensibilité des spectres enregistrés reste plus faible que celle attendue à cause du manque de dynamique de gains de notre chaîne d'acquisition de signaux radiofréquences.

Enfin, l'utilisation de sources à modes verrouillés pour la spectroscopie haute résolution nous a permis de mettre en évidence un phénomène nouveau. En plaçant l'échantillon dans la cavité même de l'oscillateur femtoseconde et à l'aide d'un spectromètre de Fourier, il est possible de mesurer sur une grande étendue spectrale des profils de dispersion avec une grande sensibilité. Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons placé du dioxyde de carbone dans la cavité de l'oscillateur laser et de l'acétylène sur le trajet du faisceau entre le laser et l'interféromètre. L'expérience a également été reproduite avec plusieurs autres échantillons

comme le protoxyde d'azote. Les spectres obtenus montrent des profils en dispersion lorsque les gaz sont placés dans l'oscillateur laser. Comparée aux techniques mises en œuvre précédemment avec le laser $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$ et la cuve multipassage, la sensibilité est identique, mais elle est obtenue plus simplement et avec un montage plus compact. Pour montrer que le phénomène n'est pas uniquement lié à notre laser, l'expérience a été reproduite avec succès dans l'infrarouge moyen.

3.7 Discussion et perspectives

La méthode proposée dans ce chapitre offre une solution simple permettant simultanément de sonder un large domaine spectral, à haute résolution, avec une meilleure sensibilité et des temps réduits par rapport à l'approche classique. Dans cette dernière partie de ce chapitre, nous allons comparer et discuter des résultats obtenus par rapport aux approches concurrentes et comment cette méthode peut permettre d'apporter des réponses aux enjeux actuels en spectroscopie.

Une approche permettant une large couverture spectrale

L'approche développée dans ce chapitre permet de bénéficier de toute l'étendue spectrale de la source, notamment car le spectromètre de Fourier est un instrument adapté à l'analyse de sources de grande étendue spectrale. De plus, contrairement à certaines des approches concurrentes utilisant le peigne de fréquences, que nous avons discutées dans le chapitre 2, aucun élément optique ne restreint le domaine spectral (comme le ferait une cavité de haute finesse). L'approche proposée est donc tout à fait appropriée à la mesure simultanée de plusieurs bandes d'absorption moléculaires. Elle est donc adaptée dans des applications d'analyses de la structures moléculaire ou lorsque l'étude d'un grand nombre d'espèces moléculaires est souhaitée. Un seul détecteur suffit à enregistrer l'ensemble du domaine spectral, et par rapport à une approche séquentielle, le temps d'acquisition est généralement plus court.

Même si l'utilisation d'une source femtoseconde seule ne permet pas de couvrir un domaine spectral égal à la bande passante spectrale du détecteur (ce n'est pas le cas avec une source incohérente), la génération de supercontinua peut permettre un domaine spectral plus important. L'approche décrite dans ce chapitre (source supercontinuum associée à une cuve multipassage), reprise récemment [189; 190], est d'ailleurs la seule actuellement pour laquelle une démonstration expérimentale a permis de bénéficier à haute résolution de l'ensemble de l'étendue disponible grâce aux supercontinua pour la spectroscopie d'absorption.

En outre, même si les oscillateurs à modes verrouillés sont présents uniquement dans le visible, proche et moyen infrarouge, l'analyse moléculaire dans l'infrarouge lointain, le domaine du térahertz, de l'ultraviolet du vide et de l'extrême ultraviolet (XUV), est possible grâce à des techniques de conversion de fréquences (cf. chapitre 2). En effet, contrairement aux spectromètres à réseau, le spectromètre de Fourier est en effet adapté à l'analyse de sources émettant de l'XUV [191] au domaine térahertz.

Une approche à haute résolution

Le spectromètre de Fourier permet d'enregistrer des spectres à haute résolution tout en conservant l'avantage de l'étendue spectrale que nous venons d'aborder. L'accès à des limites de résolution égales à la largeur Doppler des transitions moléculaires observées est donc possible, tout aussi simplement qu'en spectroscopie de Fourier traditionnelle. L'accès à la haute résolution peut permettre une meilleure distinction des espèces sondées, des mesures plus précises sur les profils moléculaires et une meilleure sensibilité de détection. Cette méthode présente sur ce point des caractéristiques au moins équivalentes à celles de la spectroscopie de Fourier traditionnelle. Par rapport aux approches concurrentes utilisant une source peigne de fréquences et des éléments dispersifs (cf. section 2.3.2 dans le chapitre 2), notre approche permet d'atteindre des limites de résolution Doppler sans restreindre l'étendue spectrale de la source. La méthode développée dans ce chapitre a permis d'atteindre les meilleures limites de résolution spectrale lorsqu'un seul peigne est utilisé dans une approche de spectroscopie permettant une large couverture spectrale.

En outre, si la limite de résolution spectrale est suffisante, les dents du peignes peuvent potentiellement permettre de bénéficier d'une règle de mesure très précise de l'échelle de nombre d'ondes. C'est un des avantages potentiels de l'utilisation des peignes de fréquences que nous avons évoqué dans le chapitre 2. Dans ce chapitre, nous n'avons pas montré cette possibilité car les sources utilisées n'étaient pas stabilisées. Cependant le spectromètre de Fourier est tout à fait capable d'atteindre une limite de résolution suffisante pour résoudre les dents du peigne (cf. section 2.2.1.2). L'étendue très faible des faisceaux lasers (par rapport à une source incohérente) rend possible le développement d'interféromètres de Michelson dédiés, basés sur des systèmes de multipassage, permettant d'atteindre une très bonne limite de résolution tout en conservant une certaine compacité. Cette technique de multipassage dans les bras de l'interféromètre a déjà été réalisée [48] avec un laser monofréquence et pourrait être généralisée.

Une approche précise

Même si expérimentalement nous n'avons pas pu résoudre les dents du peigne de fréquences et donc même s'il est impossible de les utiliser pour auto-étalonner l'échelle des nombres d'ondes, la méthode proposée est suffisamment précise pour répondre aux exigences de nombreuses applications où il est important de déterminer avec précision quelle est l'espèce moléculaire sondée et quelle est sa concentration. En effet, elle bénéficie de la précision de mesure apportée par le spectromètre de Fourier aussi bien pour l'échelle des nombres d'ondes (une exactitude de mesure de quelques 10^{-9} par rapport à n'importe quelle référence) que pour l'échelle des intensités.

Cependant, elle n'apporte rien de nouveau en termes de précision de mesure, tant que la limite de résolution ne permet pas de résoudre les dents, notamment pour des expériences nécessitant des précisions de mesure atteintes en métrologie des fréquences, comme la détermination de constantes fondamentales ou de profils spectraux.

Une approche sensible

Associer le peigne de fréquences et les outils de la spectroscopie de Fourier a permis de concevoir une approche de spectroscopie présentant une sensibilité trois ordres de grandeur meilleure qu'en spectroscopie de Fourier traditionnelle et équivalente à certaines méthodes de spectroscopie par lasers accordables utilisée en routine, telles que la CRDS. Pour cela une simple cuve multipassage est utilisée. Son utilisation est plus simple que celle d'une cavité de haute finesse, et elle n'agit pas comme un filtre spectral qui limiterait l'étendue spectrale de la source. Grâce à la mise en œuvre de la cuve multipassage ou encore plus simplement en mettant l'échantillon directement dans l'oscillateur laser, l'approche proposée dans ce chapitre est parfaitement adaptée à l'étude simultanée de nombreuses molécules présentes à l'état de traces.

Avec le spectromètre de Fourier commercial, les spectres enregistrés, lorsque la cuve de White est utilisée, présentent une étendue spectrale de 653 cm^{-1} (156 nm), une limite de résolution de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) et une sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral de $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. À plus haute résolution $6.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (186 MHz), comme nous avons été contraints à fortement atténuer la puissance de la source avant le spectromètre, elle est égale à $3.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Avec une limite de résolution et une longueur d'absorption comparables, la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est quasiment deux ordres de grandeur meilleure que celle obtenue par Kassi et al. ($3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$) où le peigne de fréquences est injecté dans une cavité de haute finesse puis analysé également par un spectromètre de Fourier [142]. Cependant la finesse de la cavité employée est de seulement 44 et pourrait être augmentée. En 2008 et 2009, Thorpe et al. [128; 129] obtiennent l'une des meilleures sensibilités dans l'infrarouge proche grâce à la CRDS et CEAS pratiquée avec un peigne de fréquences. Avec une cavité optique de finesse de presque 30000, la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral atteinte est de l'ordre de $7.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ pour des spectres couvrant seulement 96 cm^{-1} (25 nm) avec une limite de résolution de 0.027 cm^{-1} (800 MHz). La méthode que nous proposons ne permet certes que d'atteindre des sensibilités deux ordres de grandeur plus faibles, mais l'utilisation d'une cuve multipassage est plus simple à mettre en œuvre et permet de profiter pleinement de l'étendue spectrale de la source.

De plus il nous est possible d'envisager d'atteindre des meilleures sensibilités. En effet, la cuve multipassage de White que nous avons utilisée est basée sur des miroirs métalliques dont le coefficient de réflexion a été mesuré à environ 96 %. En les remplaçant, par des miroirs de meilleure qualité ou même par des miroirs diélectriques, des longueurs effectives d'absorption plus grandes sont envisageables.

Concrètement, avec notre cuve de White, la longueur effective d'absorption est passée de 1 m à 160 m. Pour atteindre une telle longueur, 159 réflexions sont nécessaires. Avec des miroirs dont le coefficient de réflexion est de 96 %, la puissance optique à la sortie de la cuve multipassage est inférieure au milliwatt puisque moins de 0.2 % de la puissance d'entrée est transmise. En les remplaçant par des miroirs diélectriques possédant des coefficients de réflexion de 99.5 % (raisonnablement envisageable), pour obtenir 0.2 % de la puissance incidente en sortie de

cuve, le nombre possible de réflexions est de 1295. Cela signifie qu'à partir d'une cuve dont la longueur de base est de 1 m, une longueur effective d'absorption de plus de 1.2 km est théoriquement possible sans dégrader le rapport signal sur bruit des spectres que nous avons enregistrés. Autrement dit, en utilisant des miroirs diélectriques, il est raisonnable de penser gagner un ordre de grandeur sur la sensibilité par rapport aux résultats déjà obtenus, c'est-à-dire trois ordres de grandeur de mieux par rapport à ceux obtenus sans cuve multipassage. Le principal inconvénient des miroirs diélectriques est une bande passante spectrale réduite par rapport aux miroirs métallisés, mais qui reste suffisamment grande avec l'utilisation de peignes de fréquences femtoseconde. Ce constat est cependant à nuancer car jamais à ma connaissance une cuve à réflexions multiples n'a permis d'atteindre un tel gain en longueur d'absorption.

Une autre des possibilités permettant d'améliorer de la sensibilité consisterait à améliorer le système de détection synchrone étudié à partir de la page 69. Un des aspects délicats en spectroscopie de Fourier est l'acquisition du signal interférométrique qui présente une grande dynamique d'amplitude. Typiquement, dans le cas de la haute résolution, un facteur 10^6 existe entre l'intensité de l'échantillon le plus intense, et celle du plus faible. Le manque de dynamique de mesure est une des causes qui limite l'accès à de bonnes limites de résolution. En effet, sans une grande dynamique de mesure, le signal enregistré à grande différence de marche n'ajoute que du bruit sur le spectre. Avec la chaîne de détection synchrone utilisée dans ce chapitre, c'est la raison principale pour laquelle un gain en sensibilité n'a pas été démontré. Un système de commutation de gains en fonction de la différence de marche, équivalent à celui développé pour la spectroscopie de Fourier résolue en temps [52], pourrait être développé pour les signaux à des fréquences mégahertz afin de disposer d'une méthode de détection de trace aussi efficace que les meilleures méthodes de spectroscopie laser actuelles tout en apportant la propriété de large couverture spectrale qui rend potentiellement la méthode très polyvalente.

Une approche rapide

À rapport signal sur bruit identique, l'approche proposée ici est plus rapide que les méthodes de spectroscopie de Fourier traditionnelles. En effet, grâce à la brillance de la source, quelques secondes au lieu de minutes, ou quelques minutes au lieu de plusieurs heures, sont nécessaires à l'acquisition de spectres en fonction de la limite de résolution souhaitée. La méthode est donc plus adaptée lorsqu'une analyse rapide d'un milieu est souhaitée.

Cependant les temps d'acquisition restent grands devant ceux des techniques de laser agile?? qui permettent en quelques microsecondes d'enregistrer des spectres sur la totalité du domaine spectral de sources supercontinua. Par exemple, en 2007, des spectres de plus de 3200 cm^{-1} (600 nm) centrés à 7150 cm^{-1} ($1.4\text{ }\mu\text{m}$) sont enregistrés en 800 ns avec une résolution de 0.2 cm^{-1} (6 GHz) [146]. Une moyenne de 1000 spectres consécutifs a permis d'atteindre un rapport signal sur bruit de 190. Sans considérer le rapport signal sur bruit, avec un spectromètre de Fourier basé sur un interféromètre de Michelson, pour acquérir un spectre ayant une limite de résolution de 0.2 cm^{-1} en 800 ns , il faudrait que le miroir mobile se déplace à

la vitesse de 31 km.s^{-1} sur une distance de 2.5 cm^{-1} . Techniquement, cela reste difficilement envisageable. Les spectromètre de Fourier les plus rapides [192; 193; 194] ne permettent d'atteindre des vitesses de déplacement supérieure à 2.5 m.s^{-1} [192] et les spectres n'ont qu'une limite de résolution de 4 cm^{-1} (0.1 THz). Seule la méthode de spectroscopie de Fourier proposée par Schiller [11], dont la conception du spectromètre est totalement nouvelle, pourrait permettre de s'approcher de ces performances dans certaines conditions (elle est étudiée dans le chapitre suivant).

L'approche proposée dans ce chapitre n'est donc pas plus adaptée pour une analyse en temps réel d'un milieu que la spectroscopie de Fourier traditionnelle.

Concernant la spectroscopie résolue en temps, l'approche développée est également équivalente aux méthodes résolue en temps où le spectromètre de Fourier est utilisé [52]. L'utilisation du peigne de fréquences ne modifie en rien la possibilité de mettre en application les techniques de spectroscopie déjà développées autour de l'interféromètre, tout en y apportant les avantages précédemment évoqués.

Une approche simple

L'approche démontrée dans ce chapitre a le mérite d'être particulièrement simple à mettre en œuvre et facile d'accès. Il peut s'agir simplement de remplacer la source de lumière incohérente par un laser de grande étendue spectrale ou plus particulièrement par un peigne de fréquences. En les associant directement à des spectromètres de Fourier commerciaux actuellement disponibles, des performances supérieures sont accessibles en termes de temps d'acquisition et de sensibilité de détection. Notre approche est réalisable à partir d'éléments commerciaux. Elle peut donc être reproduite dans n'importe quel laboratoire, même par des non spécialistes en spectroscopie moléculaire.

Si c'est uniquement la détection de plusieurs espèces moléculaires qui est recherchée, en plaçant l'échantillon à analyser directement dans la cavité d'un laser à modes verrouillés en phase, l'emploi de la cuve multipassage n'est pas nécessaire. L'approche consiste juste associer un laser et un spectromètre. Elle peut donc devenir très élémentaire et praticable par tout le monde.

Conclusion

Au début de ma thèse, la principale difficulté rencontrée lorsque le peigne de fréquences est utilisé comme source de lumière dans des méthodes de spectroscopie large bande et sensibles, était à la fois de concilier étendue spectrale et limite de résolution. En 2007, Diddams et al., dans un article [122] publié dans Nature proposant l'approche associant VIPA et spectromètre à réseau afin de surmonter cette difficulté, précisent : "*However, imaging and recording the full bandwidth (d'un laser Ti:Saphir à modes verrouillés en phase) in a single measurement proved challenging*". La caractéristique multiplex du spectromètre de Fourier permet de totalement répondre à cette difficulté car il permet d'enregistrer simultanément l'ensemble du domaine spectral de la source femtoseconde dans des domaines spectraux allant de l'ultra-violet à l'infrarouge. Nous avons démontré au cours de ce chapitre que l'outil d'analyse spectral de

la spectroscopie par transformation de Fourier est l'un des meilleurs outils actuels qui peut analyser la totalité de l'étendue spectrale d'un peigne de fréquences à haute résolution.

L'association des spectromètres à transformation de Fourier aux sources laser à modes verrouillés en phase permet de conserver tous les avantages de la spectroscopie de Fourier telles qu'elle est pratiquée aujourd'hui, mais également de bénéficier de certaines améliorations. Comparée aux sources incohérentes, la luminance spectrale de la source laser permet un gain en rapport signal sur bruit ou en temps d'acquisition jusqu'à deux ordres de grandeur. Le domaine spectral de la source qui seule couvre une centaine de nanomètres peut s'étendre sur une octave dans le visible et proche infrarouge en l'associant à des fibres non-linéaires, afin de sonder un domaine spectral au moins équivalent à celui de sources incohérentes.

Par rapport à l'utilisation de la cavité de haute finesse, la mise en application d'une cuve multipassage n'entraîne aucune restriction spectrale et ne nécessite pas la mise en œuvre de systèmes d'asservissement complexes. Elle est donc plus simple et permet d'obtenir des sensibilités équivalentes à celle de la CRDS et CEAS telle qu'elle est utilisée de manière quotidienne. Cependant les sensibilités obtenues par le groupe de J. Ye, sont aujourd'hui meilleures grâce à l'utilisation délicate de cavités de finesse de 30000, mais cela reste au détriment du domaine spectral.

Dans ce chapitre, nous avons également mis en évidence la possibilité d'adapter des méthodes de détection radiofréquence sans modulateur de phase grâce à la structure particulière en peigne de fréquences des sources à modes verrouillés. Cela peut permettre d'associer les avantages de la spectroscopie FM aux avantages de la spectroscopie de Fourier. En réalisant une détection dans un domaine de fréquences radio, à la fréquence de répétition des impulsions laser, le bruit en $1/f$ est fortement réduit (une meilleure sensibilité est donc obtenue), et un accès aux profils d'absorption et de dispersion est possibles. Là encore, cela est relativement simple à mettre application puisque aucun asservissement du laser n'est nécessaire et la structure de base du spectromètre ni son mécanisme de fonctionnement n'est modifié.

La solution proposée dans ce chapitre est donc particulièrement adaptée à toutes les applications où la spectroscopie de Fourier était déjà utilisée et plus généralement dans tous les domaines où il est important de collecter des informations spectrales sur un large domaine avec une bonne sensibilité.

4.1 Introduction

En spectroscopie d'absorption par transformation de Fourier telle qu'elle est pratiquée actuellement, les principales limitations rencontrées sont principalement liées à l'utilisation d'une source incohérente (cf. section 2.2.1.3). Lorsque la source de lumière du spectromètre de Fourier est remplacée par un peigne de fréquences (cf. chapitre 3) de nombreuses améliorations sont constatées en termes de temps d'acquisition, de rapport signal sur bruit, de sensibilité de détection, et des possibilités supplémentaires sont offertes comme la mesure simultanée de l'information d'absorption et de dispersion et l'auto-étalonnage de l'échelle de nombre d'ondes.

Cependant avec l'utilisation de sources laser, d'autres limitations deviennent plus importantes. Elles sont principalement liées au fonctionnement même de la majorité des spectromètres de Fourier utilisés, et concernent notamment la limite de résolution et le temps de mesure. Elles ont pour origine le miroir mobile de l'interféromètre dont la vitesse et la distance maximale de déplacement sont limitées par des contraintes mécaniques et d'encombrement.

En 2002, comme nous l'avons brièvement abordé dans le chapitre 2, une nouvelle méthode de spectroscopie d'absorption et de dispersion présentant des caractéristiques de large couverture spectral et basée sur l'utilisation de deux peignes de fréquences a été proposée [11]. Elle consiste en une approche de spectroscopie de Fourier totalement nouvelle dans sa mise en œuvre car elle ne fait intervenir aucun des interféromètres traditionnellement utilisés dans un spectromètre de Fourier, et elle possède la capacité à acquérir des spectres à haute résolution et de grande étendue spectrale très rapidement. Dans ce chapitre nous décrivons son principe, sa mise en application expérimentale et les résultats qu'elle nous a permis d'obtenir.

Depuis 2004, cette méthode est étudiée par quelques groupes. Keilman et al. [130] ont développé expérimentalement le premier spectromètre de Fourier qui utilise uniquement deux peignes de fréquences, puis ont suivi quelques démonstrations expérimentales entre 2005 et 2008 [131; 132; 134; 137].

Dans une première partie de ce chapitre, une vue d'ensemble de la méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences est donnée. Tout d'abord une description du principe physique de la mesure des fréquences optiques est exposée puis le principe de la démultiplication est décrit d'une manière générale puis de manière plus détaillée. Cette partie comme la suivante nous permet de montrer que la méthode proposée consiste en fait en un nouveau spectromètre de Fourier.

Ensuite, afin de mieux cerner les caractéristiques et plus particulièrement les avantages de la méthode proposée, une comparaison est réalisée avec le spectromètre de Fourier basé sur l'in-

terféromètre de Michelson, le plus couramment utilisé. Les liens entre la méthode proposée et le spectromètre de Fourier traditionnel sont discutés que ce soit en termes de limite de résolution, de temps d'acquisition ou bien encore de précision de l'échelle de nombre d'ondes des spectres enregistrés.

Par la suite, une description détaillée du dispositif expérimental mis en place pour mettre en évidence les avantages de la méthode de spectroscopie avec deux peignes est donnée dans une troisième partie. La description porte aussi bien sur les réalisations de différents montages optiques, que sur le système d'asservissement des sources laser.

Une quatrième partie est consacrée à l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus aussi bien en absorption qu'en dispersion avec diverses limites de résolution. Cette partie permet également de montrer les difficultés expérimentales présentes.

Dans une cinquième partie, les caractéristiques instrumentales de la méthode sont comparées à l'ensemble des approches concurrentes, c'est-à-dire à la spectroscopie de Fourier telle qu'elle est pratiquée de manière traditionnelle, à la spectroscopie de Fourier lorsqu'un seul peigne de fréquence est utilisé (méthode du chapitre 3), aux méthodes de spectroscopie laser qui permettent de sonder un large domaine spectral. Les conséquences de ces résultats expérimentaux pour l'analyse moléculaire sont également analysées.

Dans la sixième et dernière partie, un résumé de l'ensemble des résultats obtenus est donné, et les améliorations et perspectives de la méthode sont discutées.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus au Max Planck Institut für Quantenoptik (Garching, Allemagne) dans le cadre d'une collaboration de notre équipe avec le Professeur T. W. Hänsch.

4.2 Principe physique de la mesure

4.2.1 Le principe général

La méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences a été proposée en 2002 par Schiller [11]. Comme pour la spectroscopie par transformation de Fourier traditionnelle, elle repose sur le principe de la démultiplication des fréquences optiques, mais de manière totalement novatrice.

Le principe de l'expérience, schématisé par la figure 4.1, utilise deux sources peignes de fréquences ayant des fréquences de répétition différentes. Une des deux sources est utilisée pour sonder l'échantillon à étudier. L'échantillon peut être placé soit sur le trajet d'un seul des faisceaux laser comme cela est représenté sur la figure, soit sur le trajet des deux faisceaux. Nous discuterons dans la section 4.3.6 de ce chapitre les différences entre les deux configurations. À l'aide d'un système optique, représenté sur la figure par un cube séparateur, la recombinaison des fronts d'ondes est réalisée sur un détecteur unique. Le phénomène d'interférences entre les deux peignes permet de démultiplier les fréquences optiques du spectre de la source qui sonde l'échantillon, vers un domaine où les fréquences sont facilement mesurables. Le signal à la sortie du détecteur est fonction du temps. En appliquant l'algorithme de transformation de

Fourier à ce signal, on obtient sous certaines conditions, un spectre contenant les informations spectrales de l'échantillon.

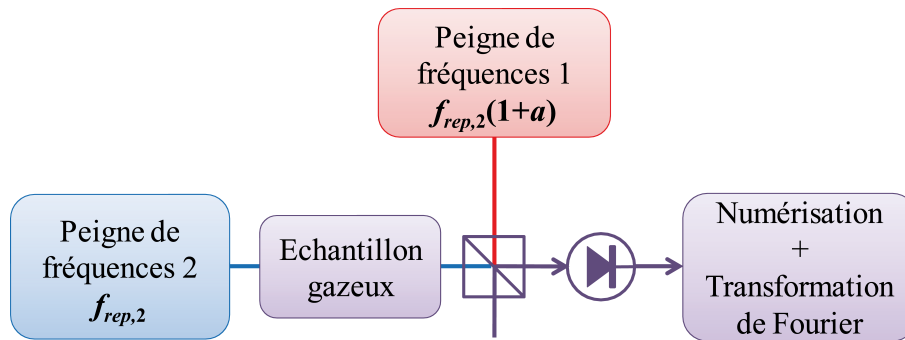


FIGURE 4.1 – Principe de la spectroscopie par transformation de Fourier avec deux peignes de fréquences. Le faisceau d'une des deux sources sonde un échantillon. Puis il est superposé avec le faisceau provenant de la seconde source dont la fréquence de répétition des impulsions est différente. Le battement entre les deux sources est détecté grâce à une photodiode. Le signal est numérisé puis enregistré. L'étude de ces harmoniques restitue le spectre de l'échantillon.

De façon plus détaillée, deux sources générant des peignes de fréquences FC1 et FC2 émettent des impulsions à des fréquences de répétition légèrement différentes, respectivement $f_{rep,1}$ et $f_{rep,2}$. Suivant les notations introduites à la page 17, chacune des fréquences du peigne peut s'écrire comme $f_{n,q} = nf_{rep,q} + f_{0,q}$, où $q = \{1,2\}$ représente le laser. On suppose que les peignes de fréquences sont parfaitement asservis, c'est-à-dire que les valeurs des paramètres f_{rep} et f_0 peuvent être ajustées à souhait et stabilisées. On pose arbitrairement, pour simplifier la discussion, $f_{rep,1} > f_{rep,2}$. Les fréquences de répétition des deux lasers peuvent être décrites par une relation de la forme :

$$f_{rep,1} = (1 + a)f_{rep,2} \text{ avec } 0 < a$$

La recombinaison des fronts d'ondes sur un même détecteur génère un phénomène de battement qui se produit entre toutes les fréquences optiques des deux peignes. Si seul le battement entre les dents de même ordre n est considéré alors la fréquence de chacun des battements peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} f_{n,1} - f_{n,2} &= nf_{rep,1} - nf_{rep,2} + f_{0,1} - f_{0,2} \\ &= n(f_{rep,1} - f_{rep,2}) + (f_{0,1} - f_{0,2}) \\ &= naf_{rep,2} + (f_{0,1} - f_{0,2}) \end{aligned}$$

Si la valeur de a est telle que la fréquence $f_{n,1} - f_{n,2}$ est dans le domaine des radiofréquences, alors le signal de battement entre les deux dents de même ordre n peut être acquis avec un détecteur de bande passante suffisante et un système d'acquisition adapté. Ce signal contient à la fois l'information spectrale du peigne FC1 située à la fréquence $nf_{rep,1} + f_{0,1}$ et celle du peigne FC2 à la fréquence $nf_{rep,2} + f_{0,2}$. Le facteur a est appelé le facteur de démultiplication, et il se calcule par la relation :

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

La figure 4.2 illustre le principe de la démultiplication des fréquences à l'aide de deux peignes de fréquences. Sur cette figure les fréquences $f_{0,n}$ sont supposées nulles.

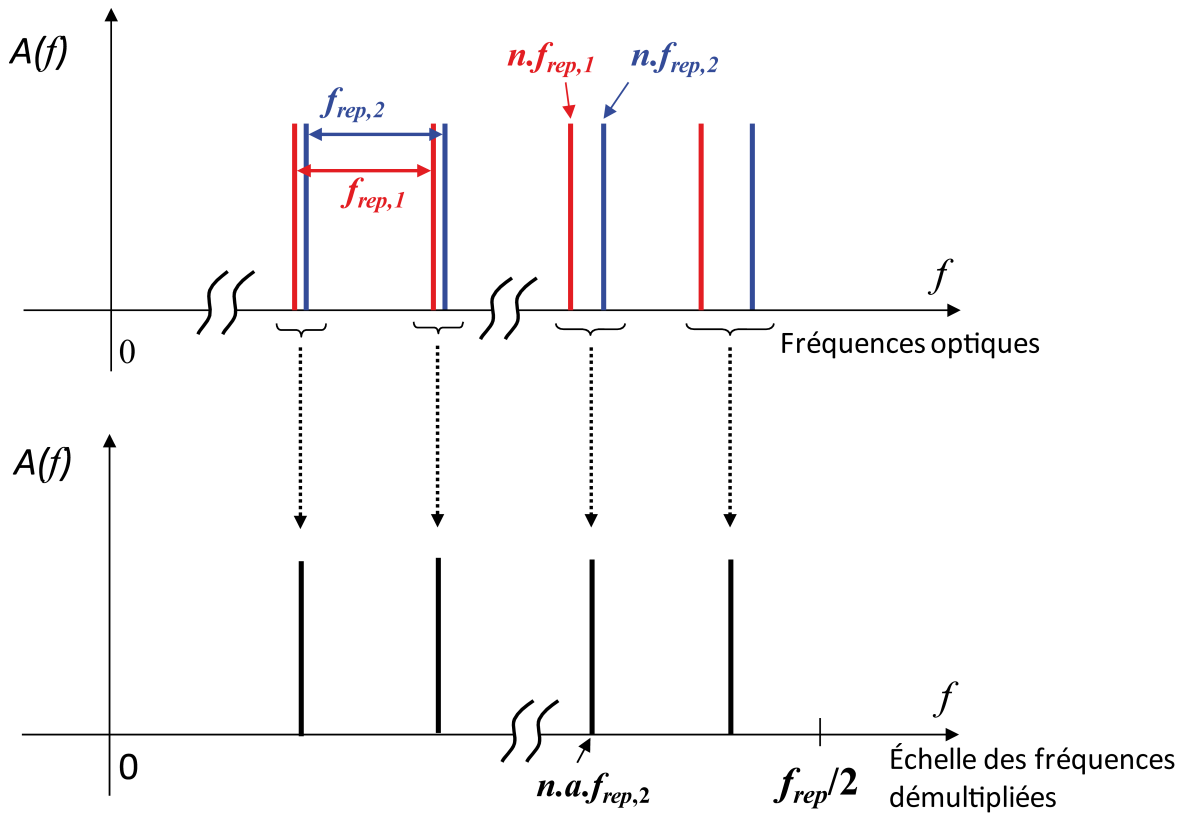


FIGURE 4.2 – Principe de la démultiplication des fréquences optiques (les fréquences $f_{0,n}$ sont supposées nulles). Le battement de deux peignes, de fréquences de répétition différentes $f_{rep,1}$ et $f_{rep,2}$, permet de démultiplier les fréquences optiques $n f_{rep,1}$ et $n f_{rep,2}$ à une fréquence mesurable $n a f_{rep,2}$. a est appelé facteur de démultiplication. Sa valeur est égale à $\frac{f_{rep,1} - f_{rep,2}}{f_{rep,2}}$.

4.2.2 La démultiplication des fréquences optiques

Lorsque les deux peignes de fréquences sont superposés et interagissent entre eux, de nombreuses fréquences de battement apparaissent. En effet, chacune des dents d'un des peignes peut battre avec n'importe laquelle des dents de l'autre peigne, et générer une nouvelle fréquence. L'un des avantages de la source peigne de fréquences est la possibilité de contrôler la position en fréquence des dents du peigne. Il est donc possible de choisir la valeur des fréquences démultipliées et ainsi posséder une image des spectres optiques des deux lasers dans un domaine où les fréquences sont facilement mesurables à l'aide d'instruments électroniques.

Considérons le champ électrique E_q à la sortie du peigne de fréquences qui peut s'écrire comme une superposition d'ondes planes monochromatiques.

$$E_q(t) = \sum_n A_{n,q} \exp[i(2\pi f_{n,q})t] + c.c.$$

avec $A_{n,q}$ l'amplitude de la dent n du peigne q à la fréquence optique $f_{n,q} = n f_{rep,q} + f_{0,q}$ et $c.c.$ le complexe conjugué de l'expression. Nous nous intéresserons ici au cas où un seul des

lasers interagit avec l'échantillon : le faisceau du laser FC2 passe à travers un échantillon de gaz. L'interaction peut s'écrire comme $\exp(-\delta(\omega) - i\phi(\omega))$, suivant les notations introduites dans le chapitre 3. $\delta_{n,2}$ et $\phi_{n,2}$ sont respectivement l'atténuation et le déphasage subis par la dent n du peigne FC2, située à la pulsation $\omega_{n,2} = 2\pi f_{n,2}$. Le champ électrique de FC2 s'écrit après avoir traversé l'échantillon :

$$E_2(t) = \sum_n A_{n,2} \exp(-\delta_{n,2} - i\phi_{n,2}) \exp[i(2\pi f_{n,2})t] + c.c.$$

Après la recombinaison des fronts d'ondes, le champ électrique s'écrit comme la somme des champs $E_1(t) + E_2(t)$:

$$E_1(t) + E_2(t) = \sum_n A_{n,1} \exp[i(2\pi f_{n,1})t] + A_{n,2} \exp(-\delta_{n,2} - i\phi_{n,2}) \exp[i(2\pi f_{n,2})t] + c.c.$$

Si le photodétecteur est de bande passante suffisante pour ne pas filtrer le signal interférométrique, le signal a une intensité $S(t)$ proportionnelle à $[E_1(t) + E_2(t)] \times [E_1(t) + E_2(t)]^*$. Son expression est composée de nombreux termes puisque chacune des dents du peigne FC1 est susceptible de battre avec n'importe laquelle des dents du peigne FC2.

Pour améliorer la compréhension des différentes fréquences qui le compose, on considère dans un premier temps uniquement le battement entre la dent n du peigne FC1 avec la dent n du peigne FC2. Dans ce cas, le signal de battement que nous appellerons d'ordre 0, est proportionnel à :

$$\begin{aligned} S_0(t) &\propto \sum_n \{ A_{n,1} \exp[i(2\pi f_{n,1})t] + A_{n,2} \exp(-\delta_{n,2} - i\phi_{n,2}) \exp[i(2\pi f_{n,2})t] \} \\ &\quad \times \{ A_{n,1} \exp[-i(2\pi f_{n,1})t] + A_{n,2} \exp(-\delta_{n,2} + i\phi_{n,2}) \exp[-i(2\pi f_{n,2})t] \} \\ &\propto \sum_n A_{n,1}^2 + A_{n,2}^2 \exp(-2\delta_{n,2}) + 2A_{n,1}A_{n,2} \exp(-\delta_{n,2}) \cos[2\pi(naf_{rep,2} + f_{0,1} - f_{0,2})t + \phi_{n,2}] \end{aligned} \quad (4.1)$$

Parmi les termes de cette expression, seul le terme qui est modulé : $2A_{n,1}A_{n,2} \exp(-\delta_{n,2}) \times \cos[2\pi(naf_{rep,2} + f_{0,1} - f_{0,2})t + \phi_{n,2}]$ est intéressant car il contient toute l'information spectrale de l'échantillon sondé. La somme sur n de ce terme est l'interférogramme. Ces fréquences sont les fréquences optiques du peigne FC2, qui sonde l'échantillon, démultipliées par le facteur a .

On s'intéresse maintenant au battement entre la dent n du peigne FC1 et la dent $n - 1$ du peigne FC2. Les termes du signal de battement d'ordre 1 contenant l'information spectrale sont proportionnels à :

$$\sum_n 2A_{n,1}A_{n-1,2} \exp(-\delta_{n-1,2}) \cos[2\pi(naf_{rep,2} + f_{0,1} - f_{0,2} + f_{rep,2})t + \phi_{n-1,2}]$$

Les mêmes termes sont quasiment identiques mais modulés à la fréquence $naf_{rep,2} + \Delta f_0 + f_{rep,2}$. De même, si on considère qu'une dent n du peigne FC1 bat avec la dent $n + 1$ du peigne FC2, l'expression du signal est identique mais la valeur des fréquences démultipliées se situe à $f_{rep,2} - [naf_{rep,2} + \Delta f_0]$. Donc en ne considérant que les battements entre les dents n du peigne

1 et $n \pm 1$ du second peigne, on obtient deux spectres, images l'un de l'autre autour de la fréquence de répétition du peigne FC2, $f_{rep,2}$.

De façon similaire, on a calculé les termes d'ordres supérieurs. La figure 4.3 montre schématiquement le spectre du signal de battement de deux peignes en prenant en compte les battements d'ordre 0 (zone 0), d'ordre 1 (zones I et II) et d'ordre 2 (zones III et IV).

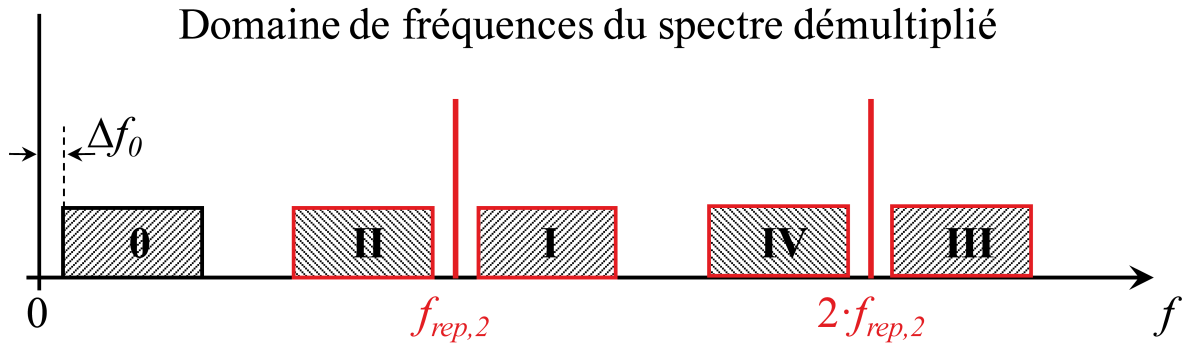


FIGURE 4.3 – *Domaine de démultiplication du spectre optique. Le battement de deux peignes de fréquences génère de nombreuses fréquences situées proche de la fréquence nulle et autour des multiples des fréquences de répétition des sources laser.*

Plus l'ordre des battements considérés est grand et plus les fréquences des termes calculés sont élevées. Par la suite, nous ne considérerons que le signal de battement d'ordre 0, donné par l'équation 4.1. Le signal de cette zone contient toute l'information moléculaire sur l'ensemble du domaine spectral de la source qui sonde l'échantillon. Expérimentalement, le signal $S(t)$ doit être filtré après le détecteur pour ne conserver que le signal utile, c'est à dire l'interférogramme (les termes modulés à $na f_{rep,2} + \Delta f_0$). C'est en lui appliquant l'algorithme de transformation de Fourier que le spectre est calculé.

L'étude des battements d'ordre supérieur peut permettre d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit si c'est le bruit en $1/f$ qui est dominant. Cependant, expérimentalement il n'est pas simple de détecter et acquérir des signaux de plusieurs centaines de mégahertz ou plus, car il faut que la bande passante du détecteur utilisé soit adaptée et que le système d'acquisition propose une fréquence d'échantillonnage suffisante avec une grande dynamique de mesure.

La figure 4.4 est un interférogramme simulé. Ce signal se compose de pics régulièrement espacés. Ces pics, dont la période de répétition est égale à l'inverse de la différence des fréquences de répétition des impulsions émises, c'est-à-dire à $\frac{1}{a f_{rep,2}}$, correspondent physiquement au moment où un pulse émis par le laser 1 arrive au même instant qu'un pulse émis par le laser 2 sur la photodiode. Entre les pics, sans la présence d'un absorbant, le signal est nul. Lorsqu'un échantillon est placé sur le trajet des lasers, comme c'est le cas dans la simulation de l'interférogramme de la figure 4.4, une modulation de faible amplitude apparaît. La transformation de Fourier de ce signal donne un spectre qui suivant la valeur de a est situé dans le domaine des radiofréquences. En première approximation, l'enveloppe du spectre obtenu est le produit des enveloppes des spectres des deux lasers. La connaissance des paramètres $f_{rep,q}$ et $f_{0,q}$ permet de retrouver l'échelle des fréquences optiques sans aucune ambiguïté.

Enfin, il est intéressant de constater qu'un seul détecteur suffit à enregistrer l'ensemble des fréquences démultipliées. Ainsi, la méthode de spectroscopie basée sur deux peignes de fré-

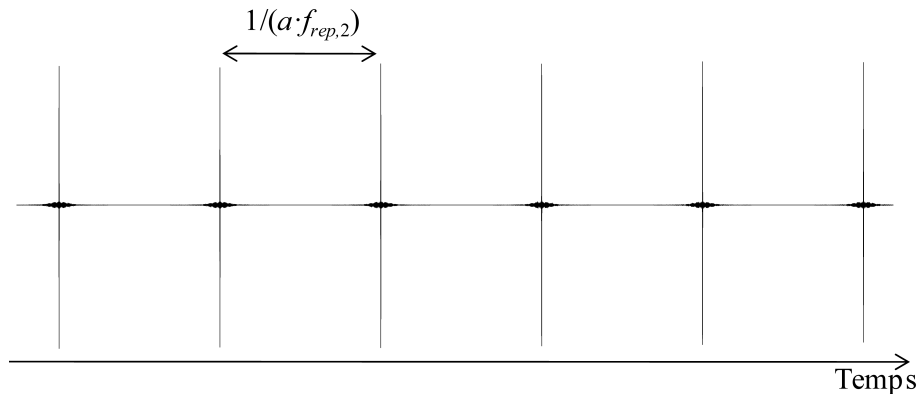


FIGURE 4.4 – Interférogramme simulé. Le signal temporel résulte des termes modulés dans le temps du battement d'ordre 0 entre les deux faisceaux. Il se compose de pics qui correspondent au moment où les pulses émis par les sources laser arrivent au même moment sur le détecteur. Entre les pulses le signal est nul sauf si un échantillon est sondé. Dans ce cas, on distingue une modulation de faible amplitude entre les pics. L'analyse harmonique de ce signal permet d'obtenir un spectre.

quences, est une approche de spectroscopie multiplex. La largeur du domaine spectral qu'il est possible d'enregistrer simultanément est égale soit à l'étendue spectrale des sources, soit à la réponse spectrale du détecteur.

4.2.3 Contraintes sur le facteur de démultiplication

La méthode proposée dans ce chapitre nécessite de déterminer la meilleure valeur possible du facteur de démultiplication a . En effet, modifier la valeur de ce facteur a , permet de choisir la valeur des fréquences du spectre démultiplié, influe sur le rapport signal sur bruit du spectre enregistré, et modifie le temps d'enregistrement nécessaire pour une même limite de résolution.

Pour commencer, regardons comment l'interférogramme évolue en fonction de ce facteur a . Comme nous l'avons vu dans la section précédente, l'interférogramme est le signal $S_0(t)$. Ce signal a théoriquement une période de $\frac{1}{af_{rep,2}}$, intervalle de temps nécessaire avant que deux pulses arrivent à nouveau au même instant sur le détecteur. La transformation de Fourier d'une période de $S_0(t)$ (sur un temps $\frac{1}{af_{rep,2}}$) entre les deux maxima consécutifs donne un spectre dont la limite de résolution du spectre optique est égale à $\frac{f_{rep,2}}{2}$ (cf. section 4.3.2.2). Par conséquent, plus la valeur de a augmente et plus le temps d'acquisition nécessaire de $S_0(t)$ est court, pour obtenir un spectre à une limite de résolution donnée. En outre, plus sa valeur est élevée, plus les fréquences démultipliées sont grandes et une détection à plus haute fréquence, moins sensible au bruit en $1/f$, peut être effectuée.

Néanmoins, plus le facteur a augmente et plus l'intervalle spectral libre optique est étroit. Dans le domaine des fréquences démultipliées, cela signifie que le spectre devient de plus en plus large. Lorsque l'intervalle spectral libre devient plus petit que l'étendue du spectre optique, l'information spectrale se brouille à cause du recouvrement du spectre sur lui même.

La figure 4.5 illustre comment le domaine spectral des spectres démultipliés évoluent en fonction de a . Dans le cas a), la valeur du facteur de démultiplication n'est pas optimale. Il est certes possible d'acquérir le spectre du signal $S_0(t)$ (zone 0), mais le temps d'enregistrement de

ce signal peut être réduit sans dégrader la limite de résolution du spectre. L'intervalle spectral libre enregistré est plus large que le domaine spectral des sources laser.

Dans le cas b), le facteur de démultiplication est plus grand que dans le cas a), il s'agit de la situation idéale. Le temps d'enregistrement de $S_0(t)$ est optimal pour une limite de résolution spectrale donnée. L'intervalle spectral libre enregistré est égal au domaine spectral des sources. Si $\Delta\nu$ (en hertz) est l'étendue spectrale la plus faible parmi celles des spectres des deux lasers alors la valeur optimale de a peut être calculée. Elle est égale à :

$$a_{opt.} = \frac{f_{rep,2}}{2\Delta\nu}$$

En augmentant encore a , cas c), il y a un recouvrement du domaine spectral entre les battements des différents ordres (zone 0 et II) autour de $\frac{f_{rep,2}}{2}$, ainsi qu'un repliement du spectre à la fréquence 0. Pour la même limite de résolution spectrale, le temps d'enregistrement est plus court dans ce cas, mais les informations spectrales sont brouillées. Cela est équivalent à restreindre le domaine spectral exploitable des sources. Cette affirmation reste cependant à nuancer, car dans le cas de sources qui émettent sur des fréquences discrètes comme le peigne de fréquences, même en s'il y a recouvrement, il est tout de même possible que l'information spectrale ne soit pas brouillée si les dents sont résolues.

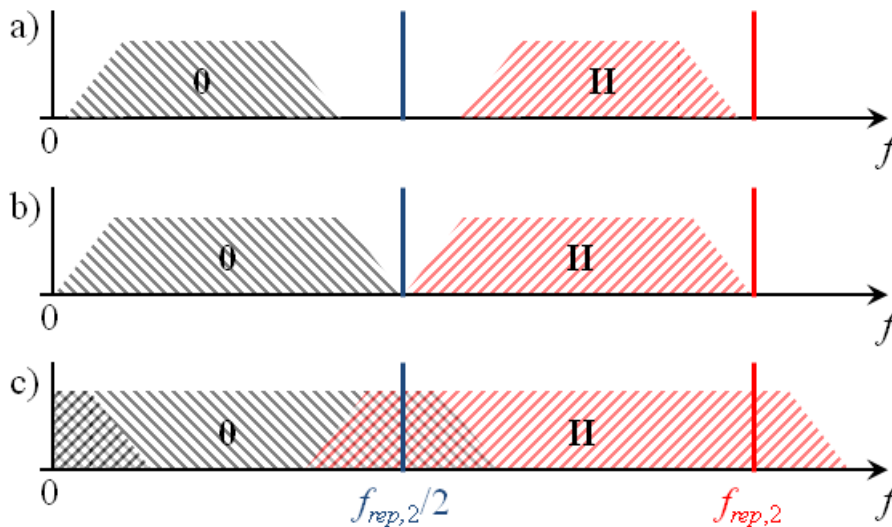


FIGURE 4.5 – Domaine de démultiplication des fréquences optiques pour différentes valeurs du facteur de démultiplication. En a), le spectre optique démultiplié sera enregistré correctement, mais à une limite de résolution donnée, le temps d'enregistrement n'est pas optimal. Il est plus long que dans le cas b) où le facteur de démultiplication est plus grand. Il s'agit du cas optimal où l'intervalle spectral libre est égal au domaine spectral de la source. Au delà (cas c), en augmentant encore le facteur de démultiplication, le temps d'acquisition diminue, mais les informations spectrales sont brouillées à cause d'un phénomène de recouvrement.

4.3 Avantages attendus et relation avec la spectroscopie de Fourier

La méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences repose sur la démultiplication des fréquences optiques. Ce principe est le même que celui qui est utilisé en spectroscopie

de Fourier traditionnelle. Par conséquent, de nombreuses similitudes existent entre la méthode de spectroscopie avec deux peignes proposée dans ce chapitre et la méthode consistant à coupler un unique peigne de fréquences à un spectromètre de Fourier. Dans cette partie, les points communs et les différences sont présentés, ainsi que les avantages attendus. Le phénomène de démultiplication des fréquences optiques, les problèmes de précision et d'exactitude de l'échelle des fréquences optiques et de limites de résolution sont abordés.

De nombreux avantages peuvent être compris en comparant simplement l'expression de l'interférogramme dans le cas classique et avec la méthode proposée ici. Avec un interféromètre de Michelson, la partie modulée de l'interférogramme d'une source monochromatique de fréquence f est de la forme :

$$\cos\left(2\pi f \frac{\Delta}{c}\right)$$

où Δ est la différence de marche introduite par l'interféromètre qui varie au cours du temps et où c est la vitesse de la lumière. Avec le spectromètre discuté ici, la fréquence du battement entre deux dents de même ordre n est donnée par :

$$\cos[2\pi t(naf_{rep,2} + f_{0,1} - f_{0,2})] \text{ cf. section 4.1}$$

Entre les deux approches, si on considère que $f_{0,1} - f_{0,2} \ll nf_{rep,2}$, ce qui est raisonnable car l'un des termes est une fréquence radio et l'autre une fréquence optique, ou si encore plus simplement $f_{0,1} - f_{0,2} = 0$, on trouve une équivalence entre les facteurs $a \cdot t$ et $\frac{\Delta}{c}$. En comparant ces deux facteurs et quels sont leurs ordres de grandeur, on comprend l'origine de certains avantages décrits par la suite grâce au nouveau spectromètre proposé.

4.3.1 La démultiplication des fréquences optiques - conséquences et avantages

En spectroscopie de Fourier, lorsque qu'un laser monochromatique de fréquence ν est envoyé dans un interféromètre de Michelson, le faisceau laser est divisé en deux parties d'intensités égales à l'aide d'une séparatrice. Une partie est réfléchiée vers le bras fixe du Michelson. L'autre moitié est transmise vers le bras de longueur variable du spectromètre. Si le miroir mobile de ce bras se déplace à une vitesse v , alors par effet Doppler, la fréquence de l'onde monochromatique f est modifiée. Elle devient $f_D = f \cdot \left(1 - \frac{2v}{c}\right) < f$, avec c la vitesse de la lumière. Les faisceaux sont ensuite recombinaés sur la séparatrice puis envoyés sur un photodétecteur. Le battement des deux fréquences génère un signal électrique à la fréquence $f - f_D = 2f\frac{v}{c}$. Grâce à l'interféromètre de Michelson, la fréquence optique est démultipliée et le facteur de démultiplication est égal à $\frac{2v}{c}$. En mesurant directement la période de la fréquence du signal à la sortie du détecteur, la fréquence optique est déterminée de manière inambigüe si la vitesse v de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre est connue. Dans le cas d'une source polychromatique, le décalage Doppler étant chromatique, à chaque fréquence injectée dans l'interféromètre correspond une unique fréquence démultipliée. Le signal de battement détecté à la sortie de l'interféromètre est impossible à interpréter directement dans le cas d'une source de grande étendue spectrale. L'analyse harmonique de ce signal via l'algorithme de transformation de Fourier est alors nécessaire. Pour une vitesse de déplacement du miroir de

l'ordre de 0.1 m.s^{-1} , les fréquences optiques se trouvent démultipliées dans le domaine de fréquences acoustiques, quelques kilohertz. Le principe de la démultiplication est illustré par la figure 4.6.

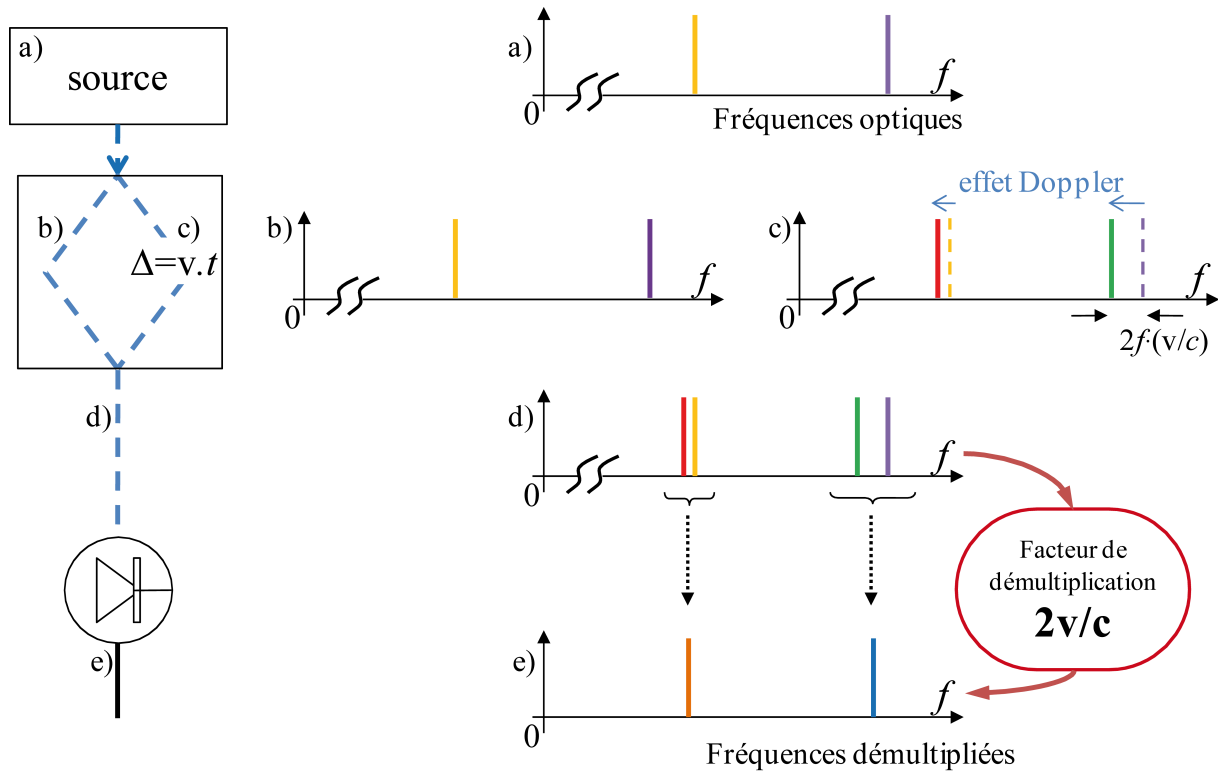


FIGURE 4.6 – Phénomène de démultiplication des fréquences optiques grâce à l'interféromètre de Michelson. Sur la colonne de gauche est représenté le montage expérimental, composé d'une source émettant à deux longueurs d'onde distinctes, un interféromètre dont la différence de marche Δ est introduite par un miroir mobile qui se déplace à la vitesse v , et enfin un détecteur. t est le temps. À droite le spectre à différents points de mesure. À cause de la vitesse du miroir, par effet Doppler les fréquences optiques sont décalées vers des fréquences plus faibles.

Dans le cas où la source couplée au spectromètre de Fourier est un peigne de fréquences, les choses se passent d'une manière parfaitement identique. Deux peignes de fréquences, images l'un de l'autre, sont créés grâce à la séparatrice. Le peigne qui circule dans le bras fixe n'est pas modifié, et celui qui est réfléchi vers le bras mobile, à cause de l'effet Doppler, a toutes ces fréquences qui se décalent d'un facteur $2v\frac{v}{c}$ vers les basses fréquences. À partir d'une seule source, l'interféromètre crée deux peignes de fréquences dont les fréquences qui les composent sont différentes. Si la fréquence de répétition des impulsions délivrées par la source est f_{rep} , alors le second peigne créé par le bras mobile de l'interféromètre, est équivalent à un peigne généré à partir d'une source dont la fréquence de répétition est $f_{rep} \cdot (1 - \frac{2v}{c})$. Au mieux, comme la vitesse du miroir mobile ne peut raisonnablement pas dépasser quelques centimètres par seconde sur des distances suffisamment grandes pour la haute résolution ($> 1 \text{ m}$), l'ordre de grandeur du facteur de démultiplication est de quelque 10^{-10} . Concrètement, pour une source avec une fréquence $f_{rep} = 100 \text{ MHz}$ et un interféromètre dont le miroir mobile se déplace à une vitesse de 0.1 m.s^{-1} , à la sortie de l'interféromètre de Michelson deux peignes ont été générés et la différence entre leurs fréquences de répétition est de 33 mHz .

La méthode de spectroscopie développée dans ce chapitre est donc équivalente à celle qui est utilisée dans le chapitre précédent. Autrement dit, l'approche proposée dans ce chapitre est une méthode de spectroscopie qui appartient à la catégorie des méthodes de spectroscopie de Fourier. Elle bénéficie donc potentiellement de tous les avantages offerts par la spectroscopie de Fourier traditionnelle (cf. section 2.2.1.2), des avantages démontrés dans le chapitre 3, ainsi que de l'ensemble des méthodes de traitement des interférogrammes et des spectres. Mais la mise en œuvre novatrice de la démultiplication des fréquences peut lui permettre d'acquérir des propriétés sans précédent et inimaginables avec l'utilisation d'un spectromètre de Fourier basé sur un interféromètre de Michelson. En effet, le premier constat est qu'avec l'approche basée sur l'utilisation des deux peignes de fréquences, la différence entre les fréquences de répétition des deux peignes n'est plus limitée à quelques millihertz. En effet, comme deux sources différentes sont employées, il est facile d'ajuster à souhait la différence des fréquences de répétition entre elles. En outre, comme le facteur de démultiplication ne dépend également que de la différence du taux de répétition des lasers et en considérant ses limitations vues dans la section 4.2, il peut prendre des valeurs de l'ordre de 10^{-4} dans le cas particulier où l'intervalle spectral libre est étroit (quelques cm^{-1}). Pour obtenir un tel facteur de démultiplication avec un interféromètre de Michelson, le miroir mobile devrait être capable de se déplacer à plusieurs dizaines de kilomètres par seconde.

Par conséquent d'un point de vue théorique et sans se soucier des problèmes de rapport signal sur bruit entre autres, par rapport à l'utilisation d'un interféromètre de Michelson où la vitesse du miroir mobile est de $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, le temps d'acquisition peut être réduit d'un facteur de plus d'une *million*. La spectroscopie avec deux peignes de fréquences permet donc potentiellement le développement d'une méthode de spectroscopie proposant une large couverture spectrale, des temps d'acquisition faibles, une bonne limite de résolution temporelle. De plus, la démultiplication des fréquences s'effectue dans un domaine où les fréquences sont jusqu'à *mille* fois plus élevées. L'avantage est que le signal enregistré est moins sensible aux bruits d'origine technique en $1/f$. Dans le chapitre 3, l'intérêt d'une détection du signal à plus haute fréquence a déjà été abordé et nous avons démontré qu'il est possible de profiter avantageusement de la structure en peigne de fréquences pour, à la sortie de l'interféromètre, faire une détection du signal interférométrique à la fréquence de répétition de la source laser (140 MHz). Pour cela il est nécessaire d'utiliser un détecteur synchrone pour extraire le signal radiofréquence. Dans le cas qui nous préoccupe ici, les fréquences optiques sont directement démultipliées dans le domaine mégahertz, avec pour valeur maximale la moitié de la fréquence de répétition la plus faible des deux sources. Il est donc possible de profiter d'une détection à haute fréquence sans avoir besoin d'élément de détection, autre que le détecteur pour retrouver le signal interférométrique.

Mais ces avantages qui découlent directement de la manière dont sont démultipliées les fréquences avec ce nouvel interféromètre ne sont pas les seuls. Des limites de résolution bien meilleures sont également possibles.

4.3.2 Limite de résolution spectrale et temps d'acquisition

4.3.2.1 La limite de résolution spectrale

En spectroscopie de Fourier, le spectre expérimental est la convolution du spectre réel par la fonction d'appareil du spectromètre. Plus la fonction d'appareil est étroite, plus le spectre expérimental est proche du spectre réel. Idéalement, pour que le spectre expérimental soit le spectre réel, il faut que la fonction d'appareil soit un pic de Dirac.

En théorie, dans une approche traditionnelle de la spectroscopie de Fourier, la limite de résolution spectrale peut être aussi bonne que souhaité. Avec l'utilisation d'un interféromètre de Michelson, elle est restreinte par la différence de marche maximale introduite par cet interféromètre. Plus elle est grande, plus la fonction d'appareil est étroite, meilleure est la limite de résolution (cf. chapitre 2). Les limitations expérimentales sont liées aux contraintes d'encombrement de l'instrument de mesure et à l'étendue géométrique de la source utilisée.

Dans le chapitre 3, en utilisant une source laser avec le spectromètre de Fourier, c'est-à-dire une source d'étendue quasi-nulle, nous avons évoqué qu'il est possible d'envisager des solutions de type multipassage dans le bras mobile de l'interféromètre afin d'atteindre de très hautes résolutions spectrales avec un encombrement fortement réduit.

Avec l'utilisation d'un spectromètre pour la spectroscopie de Fourier basé sur deux peignes de fréquences, comme aucun élément mécanique mobile n'intervient et que l'interférogramme enregistré est uniquement une fonction du temps, la limite de résolution spectrale n'est plus restreinte par une différence de marche maximale et peut donc plus facilement atteindre sa limite fondamentale ultime qui est la largeur intrinsèque des dents des peignes de fréquences. Expérimentalement, comme nous allons le montrer par la suite, c'est la capacité en mémoire de l'outil d'acquisition, c'est-à-dire le nombre maximal d'échantillons qu'il permet d'enregistrer, qui restreint le plus souvent la résolution spectrale. Un autre facteur limitant la résolution spectrale peut être lié aux variations des paramètres f_{rep} et f_0 au cours de l'acquisition.

4.3.2.2 Quel temps d'acquisition pour quelle limite de résolution ?

À partir de la valeur de l'étendue spectrale $\Delta\nu$ que l'on souhaite acquérir, il est possible de déduire la différence maximale entre les fréquences de répétition des deux lasers. Elle est donnée par la relation : $\Delta f_{rep} = \frac{f_{rep,2}^2}{2\Delta\nu}$.

Comme les fréquences du spectre démultiplié ne dépassent $\frac{f_{rep,2}}{2}$, la fréquence d'échantillonnage du signal à la sortie du détecteur doit donc au moins être égale à $f_{rep,2}$ afin de respecter le critère d'échantillonnage de Nyquist-Shannon. Pour un temps d'acquisition t en seconde, le nombre d'échantillons enregistrés est donc égal à $t \cdot f_{rep,2}$. La meilleure limite de résolution du spectre démultiplié, c'est-à-dire le pas d'échantillonnage dans le domaine des fréquences radio, est donnée en hertz par la relation :

$$\delta f(t) \leq \frac{\frac{f_{rep,2}}{2}}{t \times f_{rep,2}} = \frac{1}{2t}$$

Nous retrouvons bien la relation d'incertitude temps-fréquence qui est vraie pour toute mesure

physique, comme en spectroscopie de Fourier où la limite de résolution est donnée par $\frac{1}{2\Delta_{max}}$ lorsque l'interféromètre utilisé est de type de Michelson, avec Δ_{max} la différence de marche maximale introduite par cet interféromètre.

Dans le domaine du spectre optique, la meilleure limite de résolution spectrale qu'il est possible d'obtenir en fonction du temps t est simplement donnée en hertz par :

$$\begin{aligned}\delta\nu(t) &= \frac{1}{2 t a_{opt.}} \\ &= \frac{\Delta\nu}{t \times f_{rep,2}}\end{aligned}$$

Si $a < a_{opt.}$, à temps de mesure égal, la limite de résolution du spectre démultiplié reste inchangée dans le domaine des radiofréquences puisqu'elle ne dépend que du temps, mais elle sera moins bonne dans le domaine des fréquences optiques.

Pour évaluer les conséquences expérimentales de ces équations, prenons le cas où le domaine spectral des sources couvre de 6210 cm^{-1} à 6710 cm^{-1} (1490-1610 nm), et où le taux de répétition des impulsions laser est d'environ 100 MHz. Il s'agit des caractéristiques des lasers utilisés qui sont décrits plus loin dans ce chapitre. Le tableau 4.1 synthétise les possibilités offertes par la méthode de spectroscopie basée sur l'utilisation de deux peignes de fréquences.

f_{rep} (MHz)	Intervalle spectral libre (cm^{-1})	Δf_{rep} (Hz)	Limite de résolution $\delta\nu$ (Hz)	Limite de résolution $\delta\nu$ (cm^{-1})	Temps d'enregistrement (s)
100	6210 – 6710	333	1.5×10^{11}	5.0	10^{-6}
100	6210 – 6710	333	1.5×10^8	5.0×10^{-3}	10^{-3}
100	6210 – 6710	333	1.5×10^5	5.0×10^{-6}	1
100	5000 – 10000	33	1.5×10^9	5.0×10^{-2}	10^{-3}
100	5000 – 10000	33	1.5×10^6	5.0×10^{-5}	1
100	6600 – 6620	3777	6.5×10^2	2.0×10^{-8}	10

TABLE 4.1 – Possibilités de l'approche de spectroscopie de Fourier basée sur deux peignes de fréquences en termes de limite de résolution spectrale et de temps d'acquisition pour différents intervalles spectral libre.

Les trois premières lignes indiquent les cas où la totalité du domaine spectral est enregistrée. Pour un temps d'enregistrement de 1 μs , la meilleure limite de résolution spectrale qu'il est possible d'atteindre est de 5 cm^{-1} (1.5×10^{11} Hz). Une limite de résolution inférieure à la largeur Doppler des transitions moléculaires dans l'infrarouge proche est atteinte en moins de 1 ms. Ces résultats théoriques permettent de constater que les temps d'enregistrement de spectres à haute résolution (largeur Doppler) sont très courts, de quelques microsecondes à quelques millisecondes. La méthode de spectroscopie par peignes de fréquences semble donc être un outil idéal pour développer une méthode de spectroscopie présentant les caractéristiques de large couverture spectrale, faible temps d'acquisition et haute résolution.

Pour un temps d'enregistrement de seulement 1 s, la résolution instrumentale est de 10^{-6} cm^{-1} , c'est-à-dire de l'ordre de 100 kHz. Il n'est pas possible d'atteindre une telle limite de résolution spectrale avec un spectromètre de Fourier basé sur un interféromètre de

Michelson car la différence de marche maximale devrait être de 1 km.

Les lignes 4 et 5 du tableau 4.1 donnent un aperçu des limites de résolution spectrale possibles avec un peigne de fréquences dont l'étendue spectrale couvre une octave. Enfin la dernière ligne illustre la possibilité d'atteindre une limite de résolution spectrale inférieure à 10^{-8} cm^{-1} (c.-à-d. kilohertz) en moins de 10 s. Dans ce cas, l'intervalle spectral libre est de 20 cm^{-1} (environ 5 nm).

4.3.3 L'échantillonnage spectral

Au-delà de la limite de résolution spectrale, à cause de l'utilisation de sources peignes de fréquences pour sonder l'échantillon à étudier, il apparaît la notion d'échantillonnage spectral. En effet, avec de telles sources, l'échantillon n'est sondé qu'à certaines fréquences optiques qui correspondent aux fréquences des dents du peigne de fréquences espacées de f_{rep} . Le spectre moléculaire est donc échantillonné à la fréquence de répétition de la source laser qui sonde l'échantillon.

Les notions de limite de résolution et d'échantillonnage spectral sont illustrées par la figure 4.7. Lorsque la limite de résolution est moins bonne que la fréquence de répétition de la source laser (cas a), le problème de l'échantillonnage, bien que présent n'est pas visible. Lorsque la limite de résolution est au moins égale à la fréquence de répétition des impulsions lasers, alors une modulation commence à apparaître sur la ligne de base du spectre. Elle correspond aux dents du peigne (cas b). En améliorant encore la limite de résolution spectrale, les dents du peigne sont de mieux en mieux résolues (cas c). On distingue alors nettement comment la raie moléculaire est échantillonnée par les dents du peigne. La limite de résolution est alors déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur de l'une des dents du peigne.

Par conséquent, lorsqu'un peigne de fréquence est utilisé pour sonder un échantillon, il faut s'assurer que la fréquence de répétition du peigne qui sonde l'échantillon est suffisante pour échantillonner correctement les transitions moléculaires ; c'est-à-dire que la fréquence de répétition soit inférieure à la largeur à mi-hauteur de la raie moléculaire. Dans le cas contraire, il se peut que certaines transitions ne soient pas détectées.

Dans le proche infrarouge, avec une fréquence de répétition de 100 MHz ($3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), l'échantillonnage est suffisant pour faire de la spectroscopie en phase gazeuse à température ambiante. En effet, dans cette région spectrale, l'ordre de grandeur de la largeur à mi-hauteur d'un profil Doppler d'une transition moléculaire est d'environ 400 MHz ($1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$).

4.3.4 Précision de l'échelle de fréquences

En spectroscopie de Fourier, le fonctionnement de l'interféromètre de Michelson assure une connaissance de l'échelle en nombres d'ondes avec une précision relative de 10^{-8} par étalonnage sur des étalons moléculaires mesurés par ailleurs (cf. section 2.2.1.2). Cependant, une connaissance absolue de l'échelle des nombres d'ondes sans utiliser de référence moléculaire est délicate. Le problème principal étant que le laser He-Ne qui sert de référence à la mesure de la différence de marche n'emprunte pas exactement le même chemin optique dans l'interféromètre que le faisceau de lumière dont les fréquences sont mesurées.

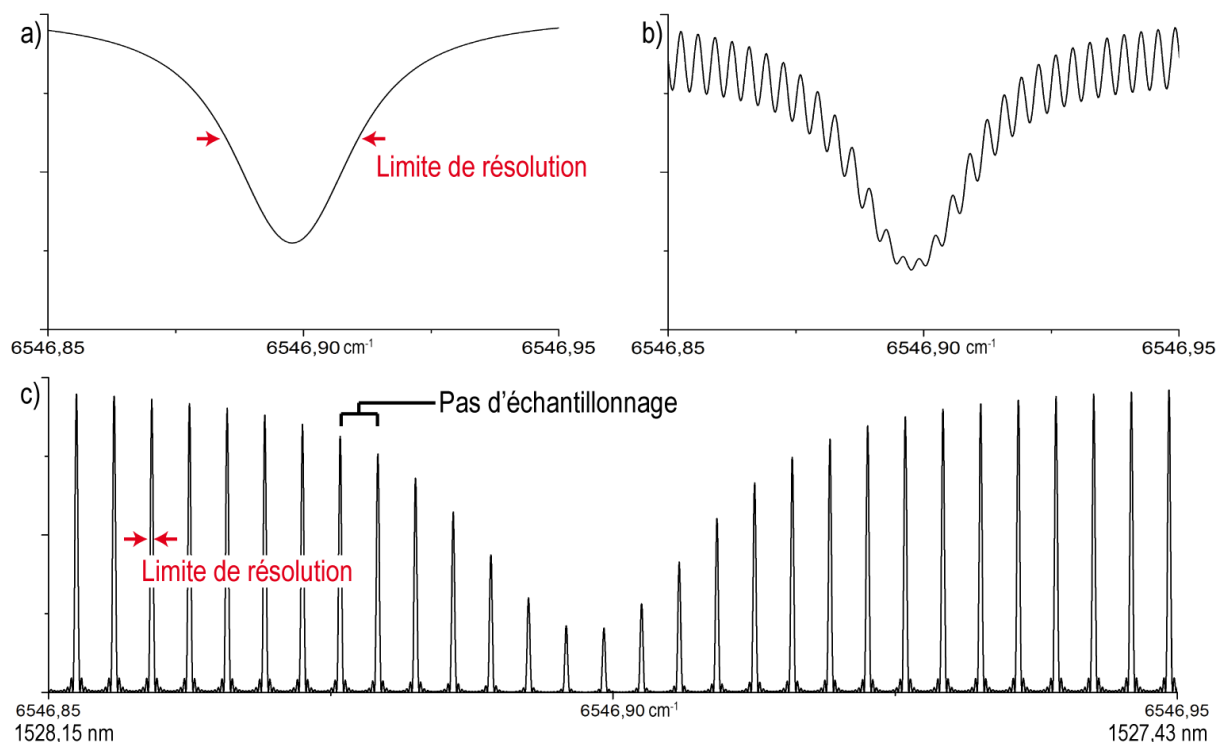


FIGURE 4.7 – Spectres obtenus grâce à une simulation de la méthode de spectroscopie basée sur l'emploi de deux peignes de fréquences. a) La limite de résolution spectrale est égale à la largeur Doppler de la transition moléculaire. b) La limite de résolution est légèrement supérieure à la fréquence de répétition de la source laser qui sonde l'échantillon. La modulation est due à l'apparition des dents du peigne. c) La limite de résolution est bien supérieure à la fréquence de répétition de la source laser. On distingue parfaitement les dents du peigne qui sondent l'échantillon.

Avec la méthode proposée dans ce chapitre, la précision de l'échelle en nombres d'ondes est déterminée par la précision de mesure sur le facteur de démultiplication a et sur $f_{rep,2}$. C'est donc la connaissance sur les fréquences de répétition des deux lasers ou sur leur différence de fréquence qui est importante. S'agissant de signaux radiofréquence, des outils de mesure simples comme des compteurs peuvent être utilisés pour mesurer leurs fréquences par rapport à une source de référence, comme le signal délivré par un MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) à hydrogène. De manière ultime, si les paramètres f_{rep} et f_0 des deux peignes sont connus, il est donc possible d'atteindre une connaissance de l'échelle de nombre d'ondes avec le même ordre de grandeur que la précision de la fréquence délivrée par le MASER, c'est-à-dire typiquement 10^{-13} sur une seconde de temps de mesure.

En outre, il est possible d'auto-étalonner directement l'échelle de nombre d'ondes avec une précision métrologique. En effet, avec les excellentes limites de résolution spectrale qu'il est possible d'atteindre en moins de quelques secondes, les dents du peigne de fréquences peuvent servir comme une règle de mesure dont la position de chacune des graduations est connue de manière absolue. Elles permettent l'exact étalonnage des nombres d'ondes mesurés par le spectromètre. Une connaissance absolue de l'échelle des nombres d'ondes est donc possible avec une précision métrologique et sans avoir à enregistrer le spectre d'un étalon moléculaire.

4.3.5 Erreurs de phase

Un autre point important en spectroscopie de Fourier concerne les erreurs de phase. Avec un interféromètre de type de Michelson, idéalement l'interférogramme est symétrique par rapport à la différence de marche zéro. Dans ce cas, la mesure de l'interférogramme sur un seul côté de la différence de marche zéro suffit à obtenir le spectre grâce à une transformation de Fourier en cosinus. En pratique, à cause d'un interféromètre qui n'est pas parfaitement symétrique par rapport à la séparatrice, de phénomènes comme une mauvaise détermination de la différence de marche zéro, un mauvais alignement des miroirs ou une erreur dans la position du miroir mobile au moment de l'enregistrement [195; 196], l'interférogramme n'est pas symétrique et sur le spectre moléculaire des problèmes de phase apparaissent. Différents moyens post-enregistrement existent pour réduire ou annuler ces erreurs, et le plus souvent c'est la méthode de Mertz [197] qui est employée.

En ce qui concerne le nouveau spectromètre présenté dans ce chapitre, l'origine des erreurs de phase est la même. Elle est liée principalement à un retard optique. Les causes sont principalement de deux sortes : les variations de la position des dents du peigne au cours d'un enregistrement, c'est-à-dire plus précisément les variations sur la valeur des paramètres f_{rep} et f_0 , et la régularité à laquelle l'échantillonnage temporel de l'interférogramme est effectué, équivalent à connaître la position du miroir mobile à chaque acquisition d'un échantillon. Donc il semble important de s'assurer que la position spectrale des deux peignes soit la plus constante possible au cours d'une acquisition et de synchroniser l'horloge de l'échantillonneur sur une référence la plus stable possible. En outre, comme avec un spectromètre de Michelson, il est possible d'imaginer des solutions de correction *a posteriori*.

4.3.6 Place de l'échantillon à analyser - Analogie avec un spectromètre de type de Michelson

Depuis la section 4.2, nous supposons que l'échantillon est sondé par un seul des lasers. L'autre peigne de fréquences sert uniquement à convertir les fréquences optiques du peigne qui sonde l'échantillon vers un domaine où les fréquences sont facilement mesurables. Mais il est également possible de placer l'échantillon sur le trajet des deux faisceaux lasers. Pour comprendre les différences entre les deux configurations, une simple analogie est possible lorsque le spectromètre de Michelson est utilisé. Cette analogie est illustrée par la figure 4.8.

Si l'échantillon est placé sur le trajet des faisceaux des deux lasers (cas a), la partie modulée du signal interférométrique consécutive au battement entre deux dents de même n des deux peignes est, suivant les notations introduites en 4.2, proportionnel à :

$$S_n(t) \propto \exp(-\delta_{n,1} - \delta_{n,2}) \cos[2\pi(f_{n,1} - f_{n,2})t - \phi_{n,1} + \phi_{n,2}]$$

De manière exacte avec un tel signal, il n'est pas possible de retrouver parfaitement l'information spectrale. Cependant si on considère que la différence $f_{n,1} - f_{n,2}$ est telle que $\delta_{n,1} - \delta_{n,2} \ll 1$ et que $-\phi_{n,1} + \phi_{n,2} \ll 1$ sur l'ensemble du domaine spectral, c'est à dire qu'elle reste petite devant la largeur spectrale des transitions moléculaires sondées quelque

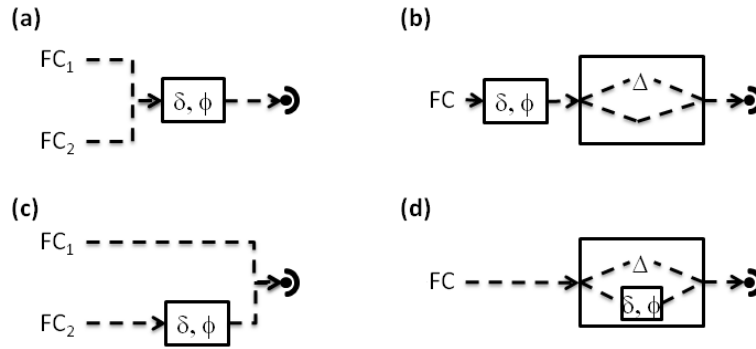


FIGURE 4.8 – Équivalence des configurations optiques possibles entre la méthode de spectroscopie de Fourier consistant à coupler une source peigne de fréquences FC à un interféromètre de Michelson, et celle qui utilise deux peignes de fréquences.

soit n , alors on obtient une expression de la forme :

$$S_n(t) \propto \exp(-2\delta_n) \cos[2\pi(f_{n,1} - f_{n,2})t]$$

où $\delta_n = \delta_{n,1} = \delta_{n,2}$. Cette approximation n'est pas toujours possible, en effet avec les lasers que nous utilisons, dans le cas où l'étendue spectrale des sources est égale à l'intervalle spectral libre ($0 \text{ Hz} - f_{rep,2}/2$), alors il existe un n tel que $n \cdot (f_{n,1} - f_{n,2}) = f_{rep,2}/2 = 50 \text{ MHz}$. Or la largeur Doppler d'une raie dans la région spectrale d'une transition moléculaire est environ de 400 MHz. C'est pourquoi nous n'avons pas utilisé cette configuration pour enregistrer les résultats présentés par la suite.

Lorsque cette approximation est possible, alors l'approche est totalement équivalente au cas classique de spectroscopie de Fourier lorsque l'échantillon est placé entre la source lumineuse et l'interféromètre de Michelson (cas b) ou à la méthode proposée dans le chapitre 3. Elle permet donc de retrouver l'information d'absorption de l'échantillon. En outre, comme la source utilisée est un peigne de fréquences, il est également possible de réaliser des mesures de dispersion, bien que les termes de dispersion n'apparaissent pas dans le signal $S_n(t)$. En effet, de manière analogue à la méthode de détection synchrone mise en œuvre avec le peigne de fréquences dans le chapitre 3, une détection synchrone à la fréquence de répétition de la source qui sonde l'échantillon, permet en théorie d'obtenir simultanément deux interférogrammes contenant les informations d'absorption et de dispersion de l'échantillon. Cela n'a cependant jamais été réalisé expérimentalement.

La seconde disposition consiste à placer l'échantillon sur le trajet d'un seul des faisceaux laser (cas c). L'équivalent classique consiste à placer l'échantillon dans l'un des bras de l'interféromètre (cas d). Dans ce cas, l'expression du signal interférométrique est celui qui est calculé en début de chapitre, en ne considérant que la partie modulée. Il est de la forme :

$$S_n(t) \propto \exp(-\delta_n) \cos[2\pi(f_{n,1} - f_{n,2})t + \phi_n]$$

où $\delta_n = \delta_{n,1}$ et $\phi_n = \phi_{n,1}$ si c'est FC1 qui sonde l'échantillon ou bien $\delta_n = \delta_{n,2}$ et $\phi_n = \phi_{n,2}$ si c'est FC2. Cette configuration est celle que nous avons utilisée pour enregistrer les spectres présentés par la suite. Par rapport à la configuration précédente, le signal d'absorption, re-

présenté par $\exp(-\delta_n)$, est moins intense que dans le cas où les deux faisceaux sont atténués par l'échantillon. La sensibilité est donc moins bonne. Cependant, l'interférogramme contient l'information de dispersion de l'échantillon au travers du terme de déphasage ϕ_n . Il est donc possible de retrouver l'information d'absorption et de dispersion sans méthode de détection synchrone. Pour y avoir accès de manière bien distincte, comme en spectroscopie de Fourier traditionnelle, il est nécessaire d'enregistrer également un interférogramme de référence $S_{ref,n}$ sans échantillon, et faire le rapport des transformations de Fourier complexes du signal avec et sans échantillon.

En effet, la transformation de Fourier complexe du signal S_n dans l'espace des fréquences, est telle que :

$$TF[S_n] \propto \exp(-\delta_n) \cos(\phi_n) TF_{\cos}\{\cos[2\pi(f_{n,1} - f_{n,2})t]\} \\ + i \exp(-\delta_n) \sin(\phi_n) TF_{\sin}\{\sin[2\pi(f_{n,1} - f_{n,2})t]\}$$

avec $TF_{\sin}\{\sin(\dots)\} = TF_{\cos}\{\cos(\dots)\} = H_n$ la fonction d'appareil théorique. Donc :

$$TF[S_n] \propto \exp(-\delta_n) \{\cos(\phi_n) + i \sin(\phi_n)\} \times H_n$$

Les signaux d'absorption et de dispersion sont mélangés. Cependant, le calcul du module du spectre permet de ne conserver que l'information d'absorption, car :

$$|TF[S_{0,n}]| \propto \exp(-\delta_n) |H_n(f)|$$

Pour retrouver l'information de dispersion, la solution consiste à enregistrer un interférogramme de référence, sans échantillon. Nous disposons donc du signal $S_{ref,n} \propto \cos[2\pi(f_{n,1} - f_{n,2})t]$. Alors en faisant le rapport des transformations de Fourier complexe des interférogrammes avec et sans échantillon nous obtenons :

$$\frac{TF[S_n]}{TF[S_{ref,n}]} \propto \frac{\exp(-\delta_n) \{\cos(\phi_n) + i \sin(\phi_n)\} \times H_n}{H_n} \\ \propto \exp(-\delta_n) \cos(\phi_n) + i \exp(-\delta_n) \sin(\phi_n) \\ \propto \exp(-\delta_n) \exp(i\phi_n)$$

Le calcul du module donne uniquement accès à l'information d'absorption de l'échantillon, tandis que la phase nous renseigne uniquement sur sa dispersion.

On s'intéresse maintenant à la forme de l'interférogramme. Avec l'utilisation des peignes de fréquences, lorsqu'une impulsion lumineuse interagit avec l'échantillon, l'amplitude de son champ électrique est modifiée. Elle est modulée à cause de l'absorption et de la dispersion de l'échantillon qui agissent comme un filtre spectral. Cette modulation apparaît à l'arrière de l'impulsion, car son amplitude ne peut pas être modifiée avant qu'elle ait traversé l'échantillon. La figure 4.9 illustre la forme de l'interférogramme lorsque les deux peignes (cas a) ou un seul des peignes (cas b) interagissent avec l'échantillon.

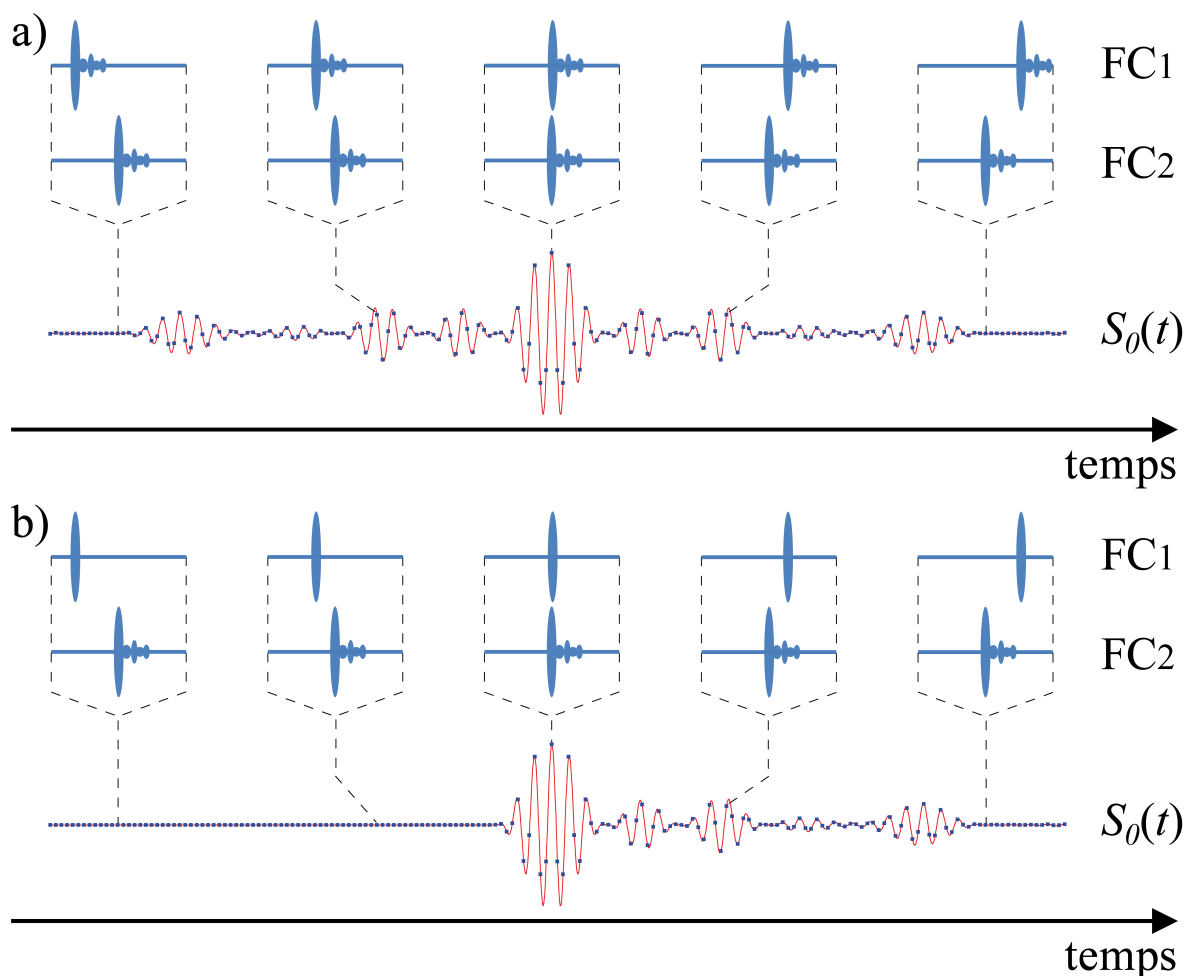


FIGURE 4.9 – Modulation de l'interférogramme $S_0(t)$ lorsque les deux faisceaux laser interagissent avec l'échantillon (cas a), et lorsque le milieu analysé est sondé par un seul des lasers (cas b). Dans chacun des deux cas, pour cinq instants t donnés, la position relative des impulsions émises par chacun des deux peignes (FC1 et FC2) sont représentées. Chaque interférence entre deux pulses donne un unique point sur l'interférogramme.

Dans le cas a), au début lorsque les impulsions n'arrivent pas simultanément sur le détecteur, le signal $S_0(t)$, proportionnel au produit des amplitudes des champs électriques des impulsions émises par chacune des deux sources FC1 et FC2, est nul. Comme la fréquence de répétition des deux peignes est différente, les pulses émis par FC2 commencent à "sonder" la modulation introduite par l'échantillon sur les pulses émis par FC1. Globalement, l'amplitude de S_0 augmente jusqu'à un maximum qui correspond au moment où les deux impulsions arrivent sur le détecteur simultanément. Puis le signal diminue, les pulses émis par FC1 sondent la modulation liée à l'échantillon sur les pulses émis par FC2, jusqu'à devenir nul. L'interférogramme est comme en spectroscopie de Fourier traditionnelle (c.-à-d. avec l'emploi d'un interféromètre de Michelson et d'une source incohérente) parfaitement symétrique autour d'un maximum, si le spectromètre et l'échantillonnage du signal sont parfaits, si l'émission des sources est constante au cours du temps, et si les peignes émis par les deux sources sont parfaitement identiques. Chaque côté de l'interférogramme par rapport au maximum permet d'obtenir le spectre de l'échantillon à haute résolution.

Dans le cas b), seul le faisceau FC2 interagit avec l'échantillon. Comme les impulsions émises

par FC1 ne sont pas modifiées par l'échantillon, le signal S_0 est nul jusqu'à l'arrivée des deux impulsions au même instant sur le détecteur. La modulation de S_0 due à l'échantillon n'est présente qu'après le maximum de signal. L'interférogramme n'est donc plus symétrique et contrairement à la spectroscopie de Fourier traditionnelle, la partie de gauche sur la figure du signal $S_0(t)$ ne permet pas de calculer un spectre de l'échantillon à haute résolution spectrale (largeur Doppler). En effet, en spectroscopie de Fourier traditionnelle, lorsque l'échantillon est placé dans l'un des bras d'un Michelson pour obtenir l'information de dispersion, l'interférogramme n'est certes pas symétrique par rapport à la différence de marche zéro, mais le signal de chaque côté de la différence de marche zéro permet de calculer un spectre moléculaire de l'échantillon à haute résolution (largeur Doppler). Ce n'est pas le cas avec l'utilisation des peignes de fréquences. En pratique, faire la transformation de Fourier d'une portion de $S_0(t)$ centrée autour d'un maximum donne un spectre dont le rapport signal sur bruit sera beaucoup moins bon que si elle est faite sur une zone qui ne prend pas en compte le signal avant le maximum, et ne permet pas de corriger des éventuelles erreurs de phase.

4.3.7 Résumé des avantages attendus

Par rapport à l'utilisation d'un interféromètre de type Michelson pour la spectroscopie de Fourier traditionnelle, la méthode proposée dans ce chapitre apporte potentiellement plusieurs avantages qui sont la conséquence directe de la manière dont la démultiplication des fréquences optiques est réalisée. Basée sur le même principe physique mais n'utilisant aucun élément mécanique, cette méthode permet d'enregistrer des spectres beaucoup plus rapidement et permet d'atteindre des limites de résolution inégalées en spectroscopie de Fourier telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui. Elle ne pose pas le problème de l'encombrement, et le problème de la limitation du temps d'acquisition due à la vitesse du miroir mobile du spectromètre n'existe plus.

Avec un interféromètre de Michelson, la démultiplication du spectre optique est limitée au domaine des fréquences acoustiques. Avec la méthode de spectroscopie basée sur l'utilisation de deux peignes, le spectre démultiplié peut couvrir jusqu'à la moitié de la fréquence de répétition du laser qui sonde l'échantillon. Il se situe donc dans le domaine des fréquences radio, domaine où les fréquences sont près de mille fois plus élevées. De plus l'étude du signal provenant des battements d'ordres supérieurs, peut également permettre d'augmenter la fréquence de détection du signal afin de minimiser au mieux les bruits en $1/f$.

En outre l'utilisation de sources laser, et non plus d'une source incohérente, apporte d'autres avantages pour la plupart identiques à ceux qui sont décrits dans le chapitre 3, comme un bon rapport signal sur bruit malgré des temps d'acquisition très courts grâce à la brillance des sources ou bien une grande sensibilité de détection en associant les sources avec une cuve multipassage ou une cavité Fabry-Pérot.

4.4 Mise en œuvre expérimentale

Dans cette partie, nous allons tout d'abord expliquer en quoi consiste le dispositif expérimental. Après avoir décrit les sources laser, nous étudierons comment sont recombinaés les faisceaux lasers et quel est le système d'acquisition utilisé. Ensuite nous aborderons les moyens mis en œuvre pour stabiliser les peignes de fréquences.

4.4.1 Le dispositif optique

4.4.1.1 Les sources peignes de fréquences

La méthode de spectroscopie discutée dans ce chapitre nécessite deux peignes de fréquences donc deux sources différentes. Afin de la mettre en œuvre, nous avons opté pour des lasers à fibre de modèle "C-Fiber Sync" développés par la société MenloSystems GmbH. Nous avons opté pour l'utilisation de sources commerciales car elles permettent principalement de maximiser le temps passé à développer et à résoudre les difficultés propres à la méthode et de ne pas avoir à se soucier du fonctionnement des lasers. L'usage de lasers commerciaux permet également d'avoir des sources dont les caractéristiques de fonctionnement sont très proches et quasiment reproductibles d'un jour à l'autre. La stabilité de fonctionnement du régime impulsionnel des lasers acquis est très bonne, plusieurs jours de fonctionnement peuvent s'écouler sans perdre le verrouillage des modes en phase. En outre, ces lasers ont été conçus pour être utilisés dans des domaines tels que la métrologie. Ils sont donc prévus pour être stabilisés. Un module de stabilisation, vendu séparément, permet de contrôler et référencer les valeurs des fréquences f_{rep} et f_0 .

La figure 4.10 est le schéma de principe des éléments constituant les lasers. La source se compose d'un laser à fibre en anneau incluant comme milieu à gain une fibre dopée à l'Erbium. Le milieu amplificateur est pompé par une diode laser à 10200 cm^{-1} (980 nm). La source est munie d'un mécanisme de verrouillage de modes en phase passif basé sur la polarisation. La fréquence centrale d'émission est située dans le domaine du proche infrarouge à 6450 cm^{-1} (1550 nm). Chaque laser dispose de trois sorties optiques fibrées de différentes puissances. Seul le "Port B", sortie principale la plus puissante, est compensé en dispersion. Sur cette voie la puissance des lasers est d'environ 25 mW et la durée des impulsions à la sortie de la fibre est d'environ 70 fs. La sortie "Port A" délivre une puissance d'une dizaine de milliwatts et celle nommée "Monitor" est inférieure à 1 mW. Les caractéristiques temporelles des pulses émis sur ces deux dernières voies ne sont pas mesurées par le constructeur.

La fréquence de répétition des impulsions émises est située autour de 100 MHz. Cette fréquence peut être ajustée sur près de 400 kHz. L'accord se fait en modifiant la longueur de la cavité de l'oscillateur. Pour cela, la position d'un des miroirs de la cavité laser est contrôlée par une céramique piézoélectrique et un moteur pas-à-pas. L'utilisation du moteur pas-à-pas garantit une grande course et donc une grande plage d'ajustement. Cependant la bande passante de ce réglage est de quelques hertz. Il s'accompagne d'un réglage fin basé sur un système piézoélectrique dont la course permet d'ajuster la fréquence de répétition des impulsions sur 140 Hz. La bande passante du dispositif piézoélectrique est typiquement supérieure à

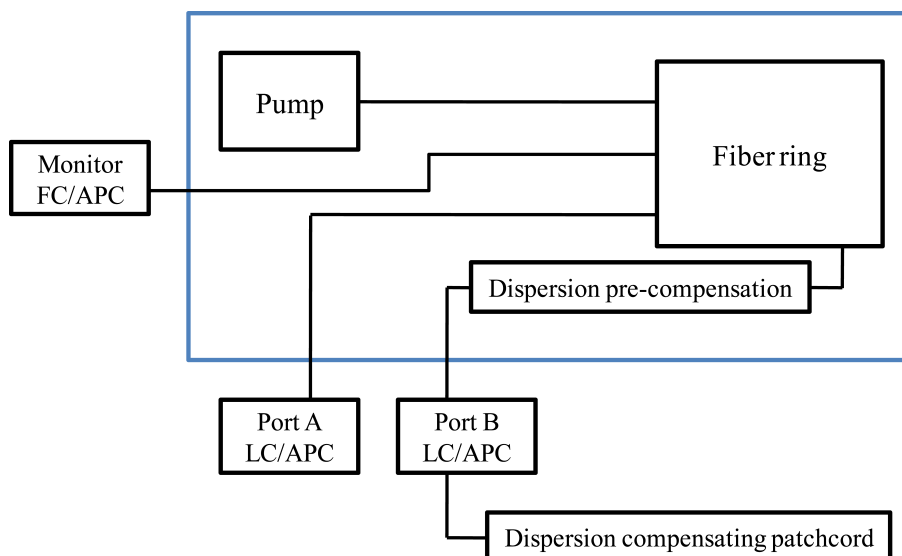


FIGURE 4.10 – Schéma descriptif de la configuration des éléments optiques des lasers utilisés. Chaque laser dispose de trois sorties optiques. Seule la sortie principale B de plus forte puissance délivre des pulses dont la dispersion est compensée. Figure reproduite d'après la référence [198].

quelques kilohertz. La source laser est équipée d'une photodiode rapide qui permet de contrôler la fréquence de répétition. Cette photodiode permet également de vérifier les variations de la puissance émise par le laser en fonction du temps.

Les spectres et les figures d'autocorrélation des impulsions émises sur la voie principale B des deux lasers sont donnés par la figure 4.11. Le domaine spectral, qui couvre plus de 500 cm^{-1} (120 nm), s'étend de 6210 cm^{-1} à 6710 cm^{-1} (1490-1610 nm).

4.4.1.2 La recombinaison des fronts d'onde

Afin de démultiplier les fréquences optiques, les deux faisceaux laser doivent être superposés sur le détecteur. L'objectif est d'obtenir l'amplitude de modulation du signal interférométrique la plus grande possible à la sortie du détecteur. Pour superposer les deux fronts d'onde, plusieurs solutions ont été testées.

Une première idée consiste à utiliser simplement une lame ou un cube pour recombinaison des deux faisceaux. Par rapport à la lame, le cube a l'avantage de se comporter comme une mélangeuse compensée. En effet, la même épaisseur de verre est traversée par les deux faisceaux. Dans une telle configuration, les faisceaux lasers sont collimatés à la sortie de la fibre grâce à des collimateurs dont la lentille est de focale 5 mm. Puis les faisceaux évoluent en espace libre et sont envoyés à travers le cube. C'est avec cette configuration que nous avons enregistré la plupart des spectres. Cette solution peut offrir également la possibilité de contrôler la polarisation et l'intensité de chacun des deux faisceaux lasers avant de les faire battre ensemble. En effet, les interférences ne sont possibles qu'entre des faisceaux de même polarisation. Or lorsqu'une impulsion de forte intensité se propage le long d'une fibre optique qui n'est pas à maintien de polarisation, l'état de polarisation évolue vers une polarisation elliptique. Pour contrôler la polarisation des faisceaux des lasers, trois éléments sont nécessaires : une lame quart d'onde $\lambda/4$ transforme la polarisation elliptique en polarisation quasi-rectiligne, une

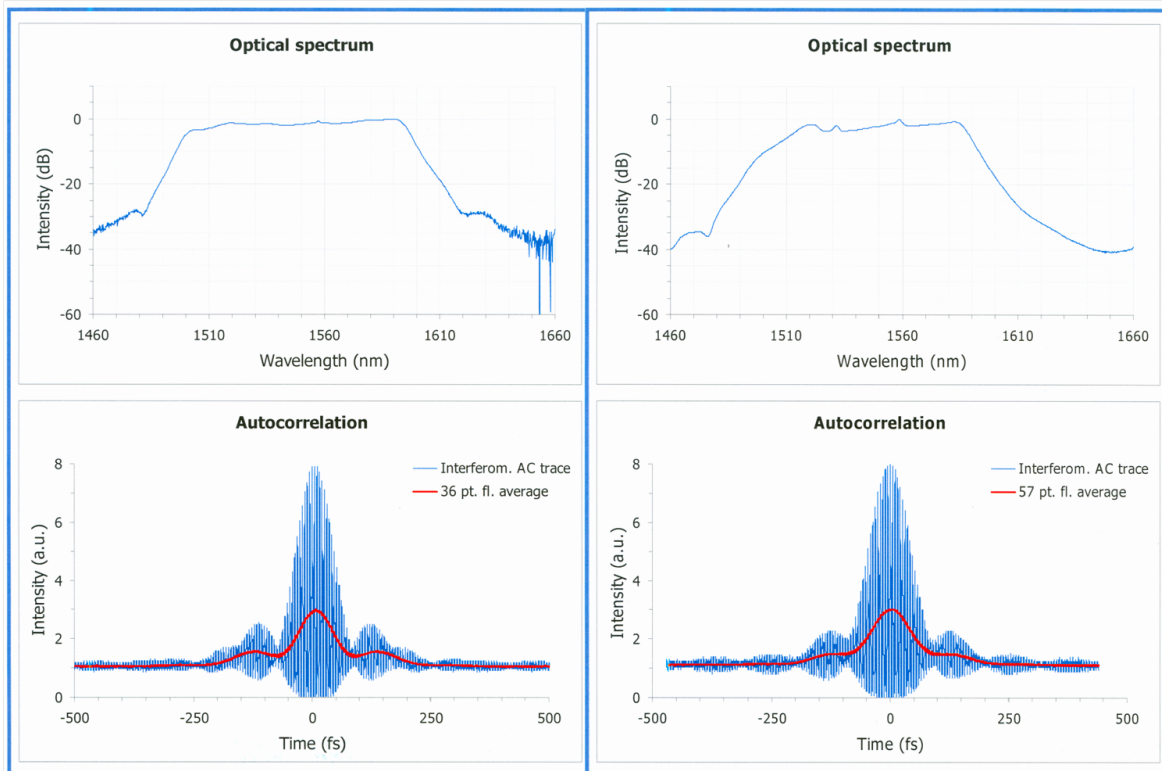


FIGURE 4.11 – Caractéristiques spectrales et temporelles des deux sources laser. Leur domaine spectral s'étend sur plus de 500 cm^{-1} (120 nm) centrés à 6450 cm^{-1} (1550 nm). La durée des pulses délivrés par la sortie principale est d'environ 70 fs . Figure reproduite d'après la référence [198].

lame demi-onde $\lambda/2$ est ensuite utilisée pour tourner la polarisation rectiligne, puis finalement un cube polariseur permet d'obtenir une polarisation parfaitement rectiligne avec un maximum de puissance. Cette solution est schématisée par la figure 4.12. Elle permet de s'assurer que les deux faisceaux laser ont bien la même polarisation et que la puissance laser dans les deux bras de l'interféromètre soit la même, comme dans un interféromètre de Michelson. Ce montage est celui qui nous a permis d'obtenir les résultats à très haute résolution présentés par la suite, ou lorsque la cuve multipassage est utilisée dans un des bras de l'interféromètre.

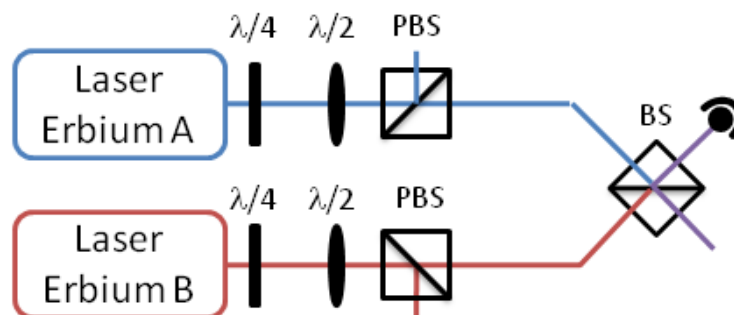


FIGURE 4.12 – Schéma de principe d'une mise en œuvre qui permet de contrôler la polarisation des deux faisceaux et d'égaliser leur intensité sur le détecteur. $\lambda/2$: lame demi-onde, $\lambda/4$: lame quart d'onde, PBS : Polarized Beam Splitter, BS : Beam Splitter.

La seconde solution consiste à profiter avantageusement de la caractéristique fibrée des sorties du laser. En effet, l'utilisation d'un coupleur monomode à fibre 50/50 permet de réaliser

un montage sans quasiment aucun alignement optique. Les faisceaux lasers sont directement injectés de la fibre du laser dans le coupleur. Le recouvrement est en théorie optimal grâce à la fibre monomode. Puis le faisceau émergent d'une des sorties du coupleur est utilisé pour sonder l'échantillon avant d'être envoyé sur un détecteur. Cette solution a l'avantage d'être simple et extrêmement rapide à mettre en œuvre. La complexité du montage est fortement réduite et la puissance du signal sur le détecteur est maximale car le nombre de miroirs nécessaire est réduit à son minimum.

Cependant, cette solution est délicate à optimiser car de la manière dont nous l'avons utilisée, il nous était impossible de s'assurer que les polarisations des deux faisceaux étaient identiques. Nous n'avons donc pas retenu cette configuration par la suite.

4.4.2 Le dispositif d'acquisition

Grâce au dispositif optique vu ci-dessus, les faisceaux des deux lasers à modes verrouillés en phase sont focalisés sur une photodiode InGaAs rapide. Comme les lasers ont une fréquence de répétition proche de 100 MHz, le signal de battement généré qui nous intéresse a une composition fréquentielle qui s'étend au mieux jusqu'à 50 MHz. La bande passante du détecteur InGaAs utilisé est donc supérieure à cette valeur. L'utilisation d'un détecteur rapide présente quelques désagréments. Généralement, plus la bande passante du détecteur est grande et plus la surface du détecteur est petite. Typiquement pour quelques dizaines de mégahertz, elle est de 10 μm^2 . Il faut donc prendre garde à faire correctement l'image des sources sur le détecteur. En outre, plus la bande passante est grande, plus faible est la photosensibilité, et plus faible risque d'être le rapport signal sur bruit du signal enregistré. Mais ces contraintes sont à relativiser et à modérer car les sources utilisées sont des lasers, dont deux des caractéristiques sont une très faible divergence angulaire et de fortes puissances optiques.

À la sortie de la photodiode, le signal électronique est filtré à l'aide d'un filtre passe-bas de fréquence de coupure 50 MHz, afin de ne conserver que le signal intéressant. Ce filtre joue également le rôle de filtre anti-repliement avant l'échantillonnage. Le signal de battement est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur actif commercial de la société Femto GmbH. Les gains permis vont de 10 dB à 60 dB ($\times 3$ à $\times 1000$ sur l'amplitude) sur une bande passante de 200 MHz.

Le signal est ensuite envoyé vers une carte d'acquisition/numériseur ATS9462 de la société AlazarTech. Sa fréquence d'échantillonnage maximal est de 180 Mech.s^{-1} . Elle permet de respecter le critère d'échantillonnage de Nyquist-Shannon. La résolution du convertisseur analogique numérique est de 16 bits, mais le nombre de bits effectifs est plus faible. Ce dernier peut être calculé à partir de la définition théorique du rapport signal sur bruit, lorsque le bruit introduit n'est dû qu'à une quantification linéaire du signal. Pour un signal d'entrée sinusoïdal parcourant la pleine échelle du convertisseur, le rapport signal sur bruit théorique d'un signal échantillonné idéal est donné par : $\text{SNR} = (6.02N + 1.76)$ en dB avec N la résolution du convertisseur. Donc pour une entrée sinusoïdale d'une certaine fréquence, le nombre de bits effectifs peut être déterminé à partir du rapport signal sur bruit mesuré grâce à la formule : $\frac{(\text{SNR mesuré}) - 1.76}{6.02}$. Le constructeur de la carte, annonce pour une sinusoïde de 1 MHz un

rapport signal sur bruit de 72.9 dB. Le nombre de bits effectifs de notre carte d'acquisition est donc au mieux de 12, c'est-à-dire seulement une dynamique de mesure de 4096.

Une telle résolution en amplitude ne permet pas à elle seule de fournir une dynamique de gain suffisante pour acquérir des interférogrammes permettant de calculer des spectres à des limites de résolution spectrale Doppler. En effet, en spectroscopie de Fourier, le rapport de l'amplitude la plus grande sur la plus petite d'un interférogramme caractérisant une source de grande étendue spectrale à haute résolution peut dépasser plus de 10^5 . Cependant il ne nous a pas été possible (dans le temps imparti au MPQ) de trouver un numériseur possédant à la fois un grand nombre de bits effectifs (> 16) et une fréquence d'échantillonnage suffisante (≥ 100 MHz). Dans une dernière partie de ce chapitre, nous discuterons quelles sont les possibilités pour améliorer la dynamique de mesure.

La carte d'acquisition est associée à un ordinateur qui sauvegarde les échantillons temporels. Un enregistrement se constitue au maximum de 10^9 échantillons à la fréquence d'échantillonnage maximale. L'horloge de la carte d'acquisition est synchronisée sur le signal de référence de fréquence 10 MHz du MASER à hydrogène du Max Planck Institut für Quantenoptik afin de prendre le plus régulièrement possible les échantillons temporels.

4.4.3 Stabilisation des sources - Techniques d'asservissement

La méthode de spectroscopie basée sur l'utilisation de deux peignes de fréquences nécessite que la fréquence de répétition f_{rep} ainsi que la fréquence f_0 de chacun des deux peignes soient connues pour retrouver l'échelle des nombres d'ondes. De plus, comme la valeur des fréquences démultipliées dépend uniquement des différences $f_{rep,1} - f_{rep,2}$ et $f_{0,1} - f_{0,2}$, il est nécessaire que ces deux grandeurs ne varient pas au cours d'un enregistrement.

Pour contrôler les deux paramètres d'un peigne que sont f_{rep} et f_0 , les deux réglages auxquels nous avons accès avec les sources utilisées sont la longueur de la cavité laser l et la puissance du pompage optique. Chacun de ces deux réglages agit de manière corrélée à la fois sur f_{rep} et sur f_0 , mais différemment [199]. Expérimentalement, cela suffit à stabiliser entièrement le peigne de fréquences.

L'espacement entre les dents du peigne de fréquences est donné par $f_{rep} = \frac{c}{2l}$ où c est la vitesse de la lumière et l la longueur optique de la cavité de l'oscillateur laser. La méthode la plus simple pour contrôler f_{rep} consiste à ajuster l . En pratique, un des miroirs de la cavité laser est placé sur une céramique piézo-électrique. Une boucle à verrouillage de phase est utilisée pour comparer la fréquence f_{rep} ou l'une de ses harmoniques à une horloge externe. Le réglage de la longueur de la cavité est extrêmement sensible. Par exemple, avec une cavité optique est de 1.5 m, la fréquence de répétition est de 100 MHz. Une modification de sa longueur de seulement 1 μm a pour conséquence une variation de la fréquence de répétition f_{rep} d'environ 70 Hz. A priori cette valeur est faible devant f_{rep} . Mais dans le domaine optique où la fréquence des dents du peigne peut s'écrire comme $f_n = nf_{rep} + f_0$ avec n de l'ordre de quelques millions, une modification de 70 Hz sur f_{rep} entraîne un décalage de la fréquence optique de plus de 130 MHz. C'est-à-dire que les dents du peigne se déplacent de plus que la distance entre deux dents consécutives.

La fréquence de la première dent du peigne optique, donnée par $f_0 = \frac{\Delta\Phi}{2\pi} f_{rep}$ où $\Delta\Phi$ est le déphasage entre l'onde porteuse et le maximum de l'enveloppe temporelle, est contrôlée en modifiant la différence entre la vitesse de phase et la vitesse de groupe des ondes se propageant dans la cavité. Avec nos lasers, cela est possible en ajustant la puissance du pompage optique qui modifie l'indice du milieu amplificateur. Une modification de l'indice du milieu amplificateur permet de modifier le déphasage $\Delta\Phi$ mais également la fréquence de répétition du laser et donc f_0 .

En ce qui concerne, la méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences, l'asservissement des paramètres des peignes est utile mais n'est pas toujours possible sur le temps nécessaire à l'enregistrement des spectres. En effet, en pratique la bande passante des systèmes de contre-réaction est d'une dizaine de kilohertz avec le système piézoélectrique et d'une centaine de kilohertz en jouant sur la puissance du pompage optique. Or pour enregistrer des spectres à basse résolution quelques microsecondes d'enregistrement de l'interférogramme suffisent. Il paraît donc difficile de contrôler de cette manière la stabilisation des peignes sur un temps aussi court avec les lasers dont nous disposons. Dans ce cas, à défaut de pouvoir faire autrement, seules les mesures de f_{rep} et f_0 sont effectuées. Cependant, des asservissements plus rapides sont envisageables avec des modulateurs électro-optiques ou acousto-optiques. Pour des spectres à plus haute résolution spectrale, pour lesquels les enregistrements peuvent durer plusieurs millisecondes ou secondes, il est utile et nécessaire de contrôler et stabiliser au mieux les paramètres de peignes de manière à garder le facteur de démultiplication constant et ainsi minimiser les erreurs de phase dans le spectre.

Nous allons maintenant décrire rapidement et d'un point de vue technique les dispositifs mis en œuvre pour stabiliser nos lasers à fibre. La mise en application des modules d'asservissement et le travail sur l'amélioration des asservissements ont été réalisés par B. Bernhardt, doctorante au MPQ dans la division de Spectroscopie Laser dirigée par le Professeur T. W. Hänsch.

Au cours du développement de la méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences, plusieurs schémas d'asservissement différents ont été expérimentés, avec différentes sources de références et plus ou moins de succès. Seule la solution retenue pour enregistrer les spectres à haute résolution est présentée ici. Avant de commencer un asservissement, tous les instruments de contrôle et de mesure sont référencés sur une même horloge. Au MPQ, la référence utilisée est un signal radiofréquence généré à partir d'un MASER à hydrogène dont la stabilité relative est d'environ 10^{-15} par jour et de 10^{-13} sur une seconde. Le signal délivré a une fréquence $f_{MASER} = 10$ MHz.

Au MPQ, nous avons également accès au peigne de fréquences de la division de Spectroscopie Laser entièrement référencé à partir de la source MASER, et à deux lasers à fibre dopée à l'Erbium monofréquences stabilisés en température de marque Koheras dont la largeur de raie spécifiée est inférieure à 1 kHz sur 120 μ s.

4.4.3.1 Asservissement du taux de répétition

La figure 4.13 est un schéma de l'électronique développée pour contrôler le premier degré de liberté du peigne, la fréquence de répétition f_{rep} . Le signal de la photodiode rapide du laser femtoseconde est mélangé avec un signal à 1 GHz généré à partir de la référence à 10 MHz du MASER à hydrogène. Lorsque la fréquence de répétition n'est pas stabilisée elle peut s'écrire comme $f_{rep} = 100 \pm \delta$ MHz. En faisant battre la fréquence de référence à 1 GHz avec la dixième harmonique du signal provenant du laser $10 \times f_{rep}$ MHz, un signal avec une composante fréquentielle à 10δ MHz est généré. Prendre une harmonique de la fréquence de répétition, ici la dixième, permet de réduire les effets du bruit de phase en $1/f^2$. Le signal de composante 10δ MHz est isolé grâce à l'utilisation de filtres électroniques, puis il est envoyé vers un régulateur proportionnel et intégral (PI). À la sortie de la chaîne, le signal d'erreur généré est amplifié pour être adapté au système piézoélectrique du laser. Régler l'asservissement consiste à jouer sur les gains de la boucle d'asservissement afin de faire tendre le signal d'erreur vers une valeur nulle.

Ce montage permet d'asservir la fréquence de répétition directement sur la référence du MASER mais il n'est pas possible de régler la valeur de la fréquence de répétition. Cette dernière est de 100 MHz pour le peigne FC1. Grâce à des compteurs de fréquences référencés sur le MASER, les variations mesurées de la fréquence de répétition sont de l'ordre de $\pm 10^{-2}$ Hz sur une seconde. Elles correspondent à la précision de l'instrument de mesure qui est également de $\pm 10^{-2}$ Hz. Sans asservissement, la fréquence de répétition mesurée oscille sur plusieurs hertz en quelques minutes.

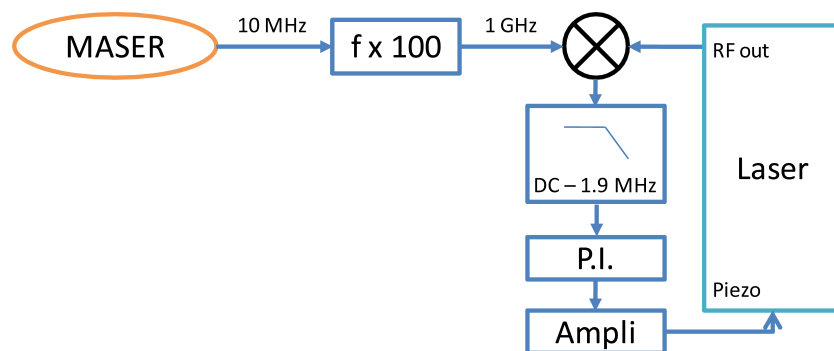


FIGURE 4.13 – Électronique d'asservissement du taux de répétition du peigne de fréquences FC1. Un signal de référence de 1 GHz et mélangé avec la 10^{ème} harmonique du signal provenant de la photodiode du laser. Le signal de battement généré est isolé par un filtre électronique, puis il est envoyé vers un régulateur proportionnel intégral (PI). À la sortie, le signal d'erreur est amplifié pour contrôler le déplacement du système piézoélectrique qui ajuste la longueur de la cavité.

Pour asservir la fréquence de répétition du peigne FC2, nous disposons d'une électronique de contrôle développée par la société MenloSystems GmbH qui nous a vendu les lasers. Le principe de fonctionnement du module de contrôle appelé RRE (Repetition Rate Electronics) suit le même principe que celui qui est utilisé pour le premier laser. Cependant ce module RRE permet d'ajuster la fréquence d'asservissement. Il génère, à partir de la fréquence de référence $f_{MASER} = 10$ MHz, une fréquence à 980 MHz. Ce signal de 980 MHz est mélangé avec la 10^{ème} harmonique du signal provenant de la photodiode intégrée au laser. Il en résulte

une fréquence de $20 \pm 10\delta$ MHz. Un générateur radiofréquence synchronisé sur le MASER est utilisé pour générer un signal de fréquence environ de 20 MHz. Les deux signaux sont mélangés, et comme précédemment le signal de basse fréquence généré est filtré puis envoyé vers un PI. Le signal d'erreur est amplifié puis envoyé sur le système piézoélectrique qui permet d'ajuster la longueur de la cavité optique. C'est en ajustant la fréquence délivrée par le générateur que la fréquence $f_{rep,2}$ est ajustée.

Les chaînes d'asservissement développées permettent de contrôler la fréquence de répétition f_{rep} des lasers sur plusieurs heures en n'utilisant que le système piézoélectrique dont la course est pourtant limitée. Il ne nous a donc pas été nécessaire d'utiliser le moteur pas à pas dont la course assure un asservissement quasi permanent mais dont le fonctionnement dégrade la qualité de l'asservissement.

En outre, nous avons constaté que la stabilité de l'émission laser était extrêmement sensible aux vibrations acoustiques. Pour améliorer la qualité de l'asservissement et sa durée, les sources laser ont été isolées de la table optique grâce à un système de suspension.

L'optimisation et la qualité de l'asservissement ne sont pas discutées ici, car ce travail a été réalisé par B. Bernhardt comme signalé en début de section.

4.4.3.2 Asservissement du second degré de liberté du peigne

Le contrôle des fréquences de répétition des lasers ne permet pas à lui seul de connaître la position des dents du peigne de fréquences du spectre démultiplié. Une fois la fréquence de répétition stabilisée, la distance entre chacune des dents est fixe. Cependant toutes les dents du peigne peuvent se déplacer d'une même fréquence. Pour totalement contraindre le peigne de fréquences, il suffit de stabiliser la position de n'importe laquelle des dents du peigne en plus de la fréquence de répétition.

La méthode classique consiste à contraindre la valeur de la fréquence de la première dent du peigne f_0 grâce au signal d'erreur délivré par un interféromètre $f - 2f$ [200]. Pour asservir f_0 , il faut déjà la mesurer. Pour cela, il faut faire battre ensemble une fréquence optique de peigne doublée, décrite par $f_n = nf_{rep} + f_0$ avec celle de l'octave supérieure $f_{2n} = 2nf_{rep} + f_0$. Le signal de battement permet bien de retrouver f_0 , puisque $2 \times f_n - f_{2n} = f_0$. Une fois mesurée, elle peut être stabilisée sur une référence en générant un signal d'erreur qui contrôle la puissance du pompage optique du milieu amplificateur du laser.

Cette technique n'est pas celle que nous avons retenue. Bien que ce soit celle utilisée en métrologie des fréquences, elle nécessite que le spectre optique de la source couvre une octave. Cela passe par la génération de supercontinuum. Étant donné la courte période de temps dont nous disposons au MPQ, nous n'avons pas souhaité ajouter des difficultés supplémentaires, surtout lorsqu'une solution plus simple est possible. En effet, comme il suffit de stabiliser n'importe quelle dent du peigne, la solution consiste à asservir une des dents du spectre optique directement mesurable. En plus d'être simple, cette technique est plus efficace car contrairement à la méthode $f - 2f$ il s'agit d'un asservissement tout optique.

La méthode d'asservissement développée, qui a permis d'obtenir les spectres à haute résolution présentés par la suite, consiste à asservir une des dents du peigne sur un laser mo-

nofréquence qui émet dans la même région spectrale que la source. Le laser utilisé est un laser à fibre dopée à l'Erbium de marque Koheras dont la largeur de raie est donnée comme inférieure à 1 kHz sur 120 μs . La longueur d'onde du laser centrée à 6423 cm^{-1} (1557 nm) environ est accordable sur 4 cm^{-1} (1 nm). Le laser est stabilisé en température et un dispositif piézo-électrique permet d'ajuster finement et rapidement sa longueur d'onde. Un système est donc mis en place pour pouvoir stabiliser la raie monofréquence sur une des dents du peigne de référence de la division Spectroscopie Laser.

L'électronique d'asservissement développée pour stabiliser une des dents du peigne est schématisée sur la figure 4.14. Le faisceau du laser monofréquence est envoyé avec celui de la source peigne sur une photodiode. Un signal électronique dont la fréquence est égale à la différence des fréquences est produit. La fréquence de ce signal est comprise entre 0 Hz et $\frac{f_{rep}}{2}$. Il est ensuite mélangé avec le signal d'un générateur de fréquences référencé sur le 10 MHz du MASER. C'est en réglant la valeur de la fréquence de ce générateur que la distance en fréquence entre la dent du peigne et le laser continu est ajustée. Le signal basse fréquence généré est envoyé vers le P.I., puis le signal d'erreur produit sert à contrôler le courant de la diode de pompage optique de la source peigne de fréquences. Les deux peignes FC1 et FC2

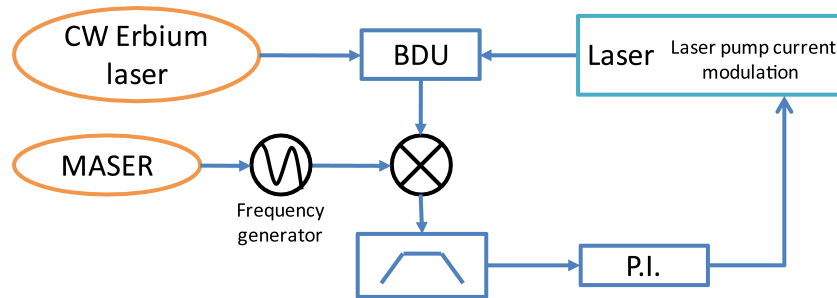


FIGURE 4.14 – Schéma d'asservissement du second degré de liberté du peigne de fréquences. Une des dents du peigne est référencée par rapport à un laser monofréquence. L'asservissement se fait en modulant le courant de la diode de pompage optique du milieu amplificateur.

sont asservis avec des dispositifs identiques et sur le même laser continu Koheras. De manière analogue au dispositif d'asservissement proposé par Stenger et al. [201], on peut démontrer que ce système d'asservissement est tel que le facteur de démultiplication est insensible aux variations du laser continu de référence. Expérimentalement, le contrôle du second degré de liberté du peigne de fréquences se fait donc en jouant sur le courant de la diode de pompage optique du milieu amplificateur du laser, une fois la fréquence de répétition stabilisée. L'asservissement des deux degrés de liberté du peigne est très délicat. En effet, en jouant sur la puissance de pompage pour stabiliser le second degré de liberté du peigne, la fréquence de répétition est également modifiée. Les réglages de la boucle d'asservissement du contrôle de f_{rep} doivent être suffisamment robustes pour corriger les variations induites par une modification de la puissance de pompage.

4.4.4 En résumé : l'expérience dans sa globalité

La figure 4.15 résume l'expérience dans son ensemble. Trois éléments servent à créer l'ensemble des signaux de référence, un MASER à hydrogène, un peigne de fréquence et un laser

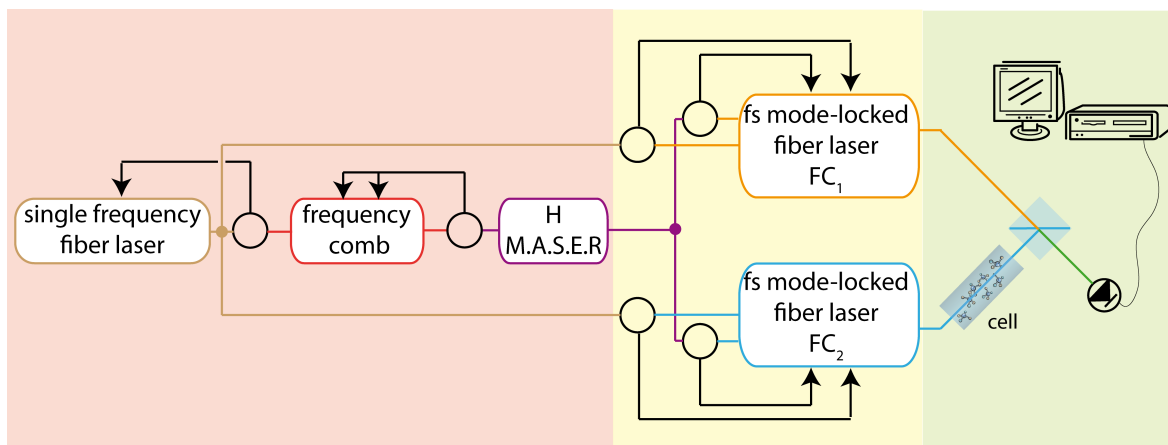


FIGURE 4.15 – Schéma expérimental dans sa totalité. De la gauche vers la droite, les sources de références pour l’asservissement des peignes de fréquence, les lasers à fibre asservis générant des impulsions dont le spectre sont des peignes de fréquences, et le dispositif d’analyse de l’échantillon (recombinaison des fronts d’onde, photodiode et numériseur).

continu. Le MASER à hydrogène délivre un signal électronique de référence à 10 MHz et sert à stabiliser la fréquence de répétition de chacune des deux sources laser. La fréquence de répétition de FC₁ est fixée à 100 MHz, l’autre de fréquence inférieure est ajustée pour obtenir le facteur de démultiplication souhaité. Le peigne de fréquences de la division Spectroscopie Laser qui est totalement asservie à partir du MASER sert de référence optique à un laser continu à fibre dopée à l’Erbium. Ce dernier sert à contraindre le second degré de liberté de nos sources.

Les faisceaux des deux peignes stabilisés et de fréquences de répétition légèrement différentes sont recombinaisonnés sur un cube mélangeur, après que l’un des faisceaux a interagi avec l’échantillon, puis le signal de battement est acquis grâce à un détecteur. La puissance optique moyenne sur le détecteur est d’environ 35 mW. Le signal de battement est ensuite filtré, amplifié puis échantillonné avant d’être enregistré. La transformation de Fourier de ce signal donne un spectre radiofréquence qu’il convient d’étalonner dans le domaine des fréquences optiques. La limite de résolution du spectre radiofréquence est inversement proportionnelle à la durée de l’enregistrement. L’ensemble des instruments de mesure, de contrôle ainsi que l’horloge de la carte d’acquisition sont synchronisés sur le signal délivré par le MASER.

4.5 Résultats expérimentaux

Dans cette partie, les résultats expérimentaux obtenus avec le nouveau spectromètre constitué de deux peignes de fréquences sont présentés. Dans un premier temps, nous mettons en évidence la caractéristique de faible temps d’acquisition de la méthode. Par la suite, les spectres avec des limites de résolution instrumentale extrêmes sont présentés. Puis après avoir montré la possibilité d’enregistrer simultanément des spectres d’absorption et de dispersion, nous décrivons une approche originale qui permet d’améliorer le pas d’échantillonnage des transitions moléculaires sondées.

Lorsque cela n’est pas précisé, l’échantillon étudié est placé sur le trajet d’un seul des

faisceaux laser. Il est placé dans une cuve simple passage en inox d'une longueur de 70 cm. Les fenêtres de la cuve sont placées à l'angle de Brewster. La pression de l'échantillon dans la cuve est mesurée à l'aide d'une jauge Baratron. L'espèce moléculaire utilisée comme échantillon-test est la molécule d'acétylène. Les raisons d'un tel choix ont déjà été évoquées dans le chapitre 3.

4.5.1 Spectroscopie en temps réel

La première démonstration réalisée permet de mettre en évidence la possibilité d'enregistrer des spectres avec des temps d'acquisition extrêmement courts.

Dans une première expérience, la différence des fréquences de répétition des impulsions laser est réglée à environ 91 Hz. Avec une telle différence de fréquences, l'intervalle spectral couvre presque 3300 cm^{-1} (800 nm). Seules les fréquences de répétition sont asservies. La pression d'acétylène est de 127 hPa. La fréquence d'échantillonnage du spectre est de 180 Mech.s^{-1} . La figure 4.16 est le spectre obtenu en faisant la transformation de Fourier du signal interférométrique enregistré seulement en $44\text{ }\mu\text{s}$. Il se compose de plus de 8000 éléments spectraux. Le domaine spectral sondé s'étend de 6290 cm^{-1} à 6710 cm^{-1} ($\sim 1490\text{-}1590\text{ nm}$). La partie haute de la figure montre le spectre optique dans son ensemble. En dessous est présenté un zoom de la bande d'acétylène $\nu_1 + \nu_3$ dont la ligne de base a été redressée. Avec un temps de seulement quelques dizaines de microsecondes, la limite de résolution apodisée du spectre présenté est de 0.4 cm^{-1} (12 GHz). Le spectre est le résultat d'une seule acquisition.

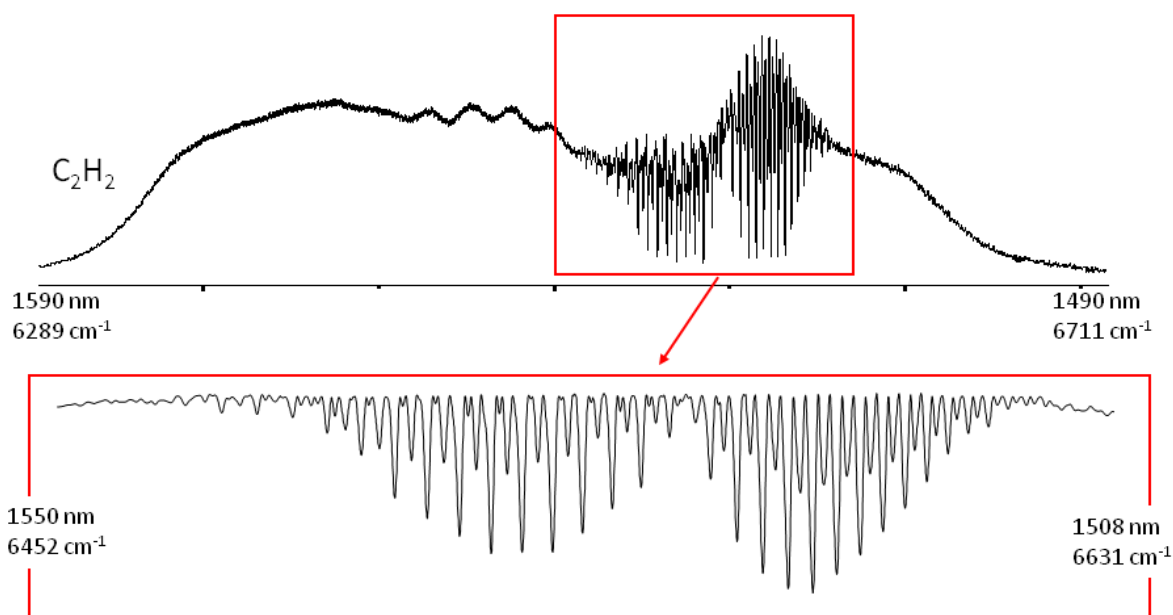


FIGURE 4.16 – Spectre de l'acétylène à basse résolution dans la région du proche infrarouge. En haut, le spectre sur la totalité du domaine spectral enregistré en $44\text{ }\mu\text{s}$. En dessous, la bande $\nu_1 + \nu_3$ d'acétylène dont la ligne de base est redressée.

En optimisant l'intervalle spectral enregistré au domaine spectral des sources et avec un temps d'acquisition identique, nous avons amélioré d'un facteur 2 la limite de résolution spectrale. La figure 4.17 est le zoom du spectre enregistré. La différence des fréquences de répétition est de 175 Hz, la fréquence d'échantillonnage est de 100 MHz. L'intervalle spectral

enregistré n'est plus que de 950 cm^{-1} (220 nm), ce qui est beaucoup plus proche de l'étendue spectrale des sources, environ 400 cm^{-1} ($\sim 90 \text{ nm}$). La limite de résolution apodisée est de 0.2 cm^{-1} (4 GHz) pour un temps d'acquisition de $44 \mu\text{s}$. Le spectre a été enregistré alors que les fréquences f_{rep} et f_0 des lasers étaient asservies. Grâce à une fréquence d'échantillonnage optimisée, le nombre d'échantillons enregistrés pour un tel spectre est plus faible que dans le cas précédent. En effet, la transformation de Fourier est effectuée sur 4400 points de l'interférogramme uniquement.

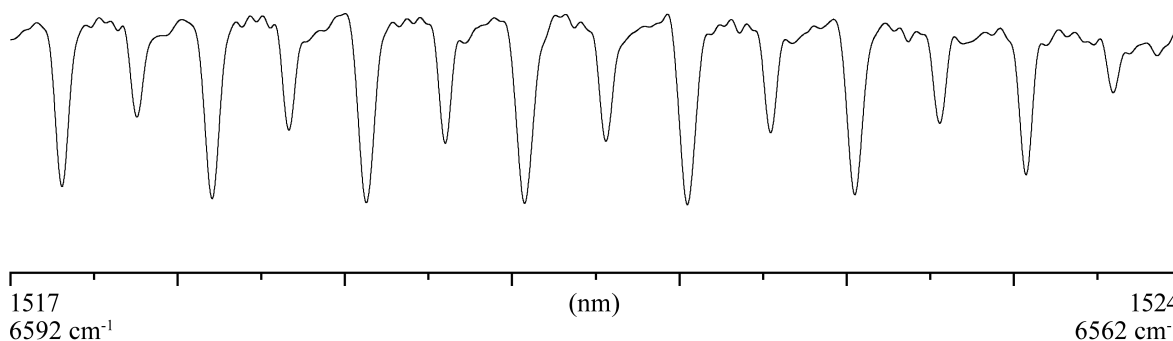


FIGURE 4.17 – Portion d'un spectre d'acétylène enregistré en $44 \mu\text{s}$. Avec un temps d'enregistrement seulement deux fois plus long que le spectre de la figure précédente, grâce à une meilleure optimisation, la limite de résolution est deux fois meilleure, ici 0.2 cm^{-1} (6 GHz).

Comme attendu, les temps d'acquisition des spectres sont extrêmement faibles par rapport aux méthodes traditionnelles de spectroscopie de Fourier. Quelques dizaines de microsecondes suffisent pour obtenir un spectre dont la limite de résolution est égale à la largeur Doppler des transitions moléculaires. En comparaison, avec une source incohérente d'étendue spectrale similaire et un spectromètre de Fourier, le temps d'acquisition nécessaire est de 1 minute pour un même rapport signal sur bruit. Ainsi la méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences permet de réduire d'un facteur *un million* le temps d'enregistrement des spectres.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, avec des temps d'enregistrement aussi courts et les lasers que nous utilisons, il n'est pas utile de mettre en œuvre un système d'asservissement puisque les variations des valeurs f_{rep} et f_0 ne peuvent pas être corrigées avec nos lasers. Néanmoins, les fluctuations de la position des dents du peigne même sur des temps rapides d'acquisition peuvent engendrer des problèmes de phase sur les raies moléculaires dont l'importance dépend de la limite de résolution spectrale.

La méthode qui ne fait intervenir que du matériel disponible commercialement, se montre extrêmement simple et facile d'utilisation pour l'enregistrement de spectres à basse résolution. Pour enregistrer un spectre de limite de résolution spectrale inférieure à la largeur Doppler, il faut uniquement s'assurer que la démultiplication des fréquences optiques se fait bien dans un domaine où les fréquences sont comprises entre 0 Hz à $\frac{f_{rep}}{2}$ pour éviter les phénomènes de recouvrement. Puis en sondant un gaz étalon, l'échelle de nombre d'ondes du spectre obtenu peut simplement être étalonné comme cela est fait en spectroscopie de Fourier traditionnelle.

Comme les temps d'acquisition sont extrêmement rapides et que les lasers sont des sources de grande luminance spectrale, la sensibilité à 1 s de temps de mesure des spectres enregistrés est de l'ordre de $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ par élément spectral. Pour améliorer la sensibilité de détection la forte puissance moyenne des lasers peut être mise à contribution pour accroître la

longueur d'absorption afin d'augmenter la sensibilité. Pour les mêmes raisons que celles qui sont évoquées dans le chapitre 3, le choix s'est porté sur l'utilisation d'une cuve multipassage. La cuve simple passage est remplacée par la cuve de type de White d'une longueur de base de 1 mètre. La puissance des deux faisceaux lasers est égalisée grâce à l'optique de polarisation décrite dans la section 4.4.2 de ce chapitre. Les faisceaux sont ensuite recombinaés. La longueur d'interaction maximale entre le faisceau du laser et l'échantillon, obtenue sans dégrader notablement le rapport signal sur bruit du signal par rapport au spectre précédent, est de 64 m. La cuve multipassage est remplie de C_2H_2 à une pression de 1.2 hPa et de CO_2 avec une pression de 127 hPa. La figure 4.18 illustre les résultats obtenus. Les deux spectres montrés sont des zooms des transitions du CO_2 .

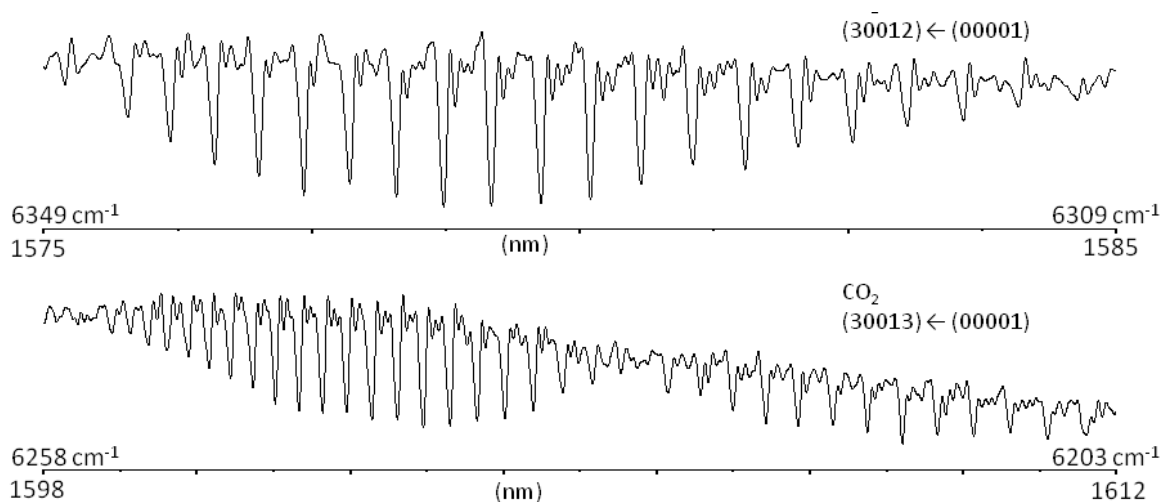


FIGURE 4.18 – Portions du spectre de CO_2 enregistré. L'échantillon est placé dans une cuve de White. La longueur d'absorption est de 40 m. En seulement 63 μs , le spectre a une limite de résolution de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) et un rapport signal sur bruit de 300 au mieux. La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $5.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Elle est principalement obtenue grâce à des temps d'acquisition très courts et grâce à la forte luminance spectrale de la source.

La différence des fréquences de répétition est de 200 Hz et la fréquence d'échantillonnage de l'interférogramme de 100 $\text{Mech} \cdot \text{s}^{-1}$. L'intervalle spectral libre est de 758 cm^{-1} (175 nm). Le temps d'enregistrement est de 63 μs et la limite de résolution est de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz). Le nombre d'éléments spectraux sur la zone d'émission du spectre est d'environ 4150 et le rapport signal sur bruit est au mieux de 300. La sensibilité à 1 s de temps de mesure est alors de $5.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ par élément spectral. Cette sensibilité est l'une des meilleures rapportées parmi les méthodes utilisant un ou deux peignes de fréquences pour la spectroscopie d'absorption large bande et elle est également équivalente aux sensibilités obtenues avec les techniques les plus sensibles actuelles en spectroscopie d'absorption.

4.5.2 Spectroscopie à des résolutions extrêmes

La limite de résolution des spectres enregistrés dépend du temps d'enregistrement du signal de battement entre les deux sources laser. En théorie, il est donc possible d'atteindre une limite de résolution spectrale égale à la largeur intrinsèque des dents du peigne de fréquences.

Pour apprécier l'intérêt et la nécessité à asservir les peignes de fréquences lorsque l'on sou-

haute enregistrer des spectres à haute résolution pour résoudre les dents du peigne, on observe comment évolue l'interférogramme au cours du temps. En théorie, c'est un signal de période $\frac{1}{f_{rep,1} - f_{rep,2}}$. La précision et la linéarité de l'échelle de nombre d'ondes ainsi que la largeur des dents du peigne peuvent dépendre directement de la stabilité de la différence des fréquences de répétition au cours du temps, c'est-à-dire de la stabilité de la période de l'interférogramme. Si cette dernière fluctue, les spectres à haute résolution risquent d'être brouillés à cause d'une erreur de phase trop importante.

Nous avons mesuré expérimentalement les temps des périodes prises entre les maxima consécutifs de l'interférogramme. Ils sont rapportés dans la figure 4.19. Sur la figure est représenté un interférogramme enregistré lorsque les fréquences de répétition des lasers étaient asservies. La différence $f_{rep,1} - f_{rep,2}$ a été mesurée à 200.00 Hz grâce au compteur de fréquences. La périodicité des pics est donc en théorie de 5000.0 μs . Les 700 mesures effectuées montrent que $\frac{1}{f_{rep,1} - f_{rep,2}}$ varie au cours du temps (700 périodes représentent 3.5 s sur l'interférogramme). Grâce à l'asservissement les fluctuations de $\frac{1}{f_{rep,1} - f_{rep,2}}$ restent centrées autour de 5000.0 μs , cependant on mesure un écart type de 1.83 μs . Ces fluctuations sont à comparer aux 5000.0 μs , elles sont donc de l'ordre de 3.6×10^{-4} .

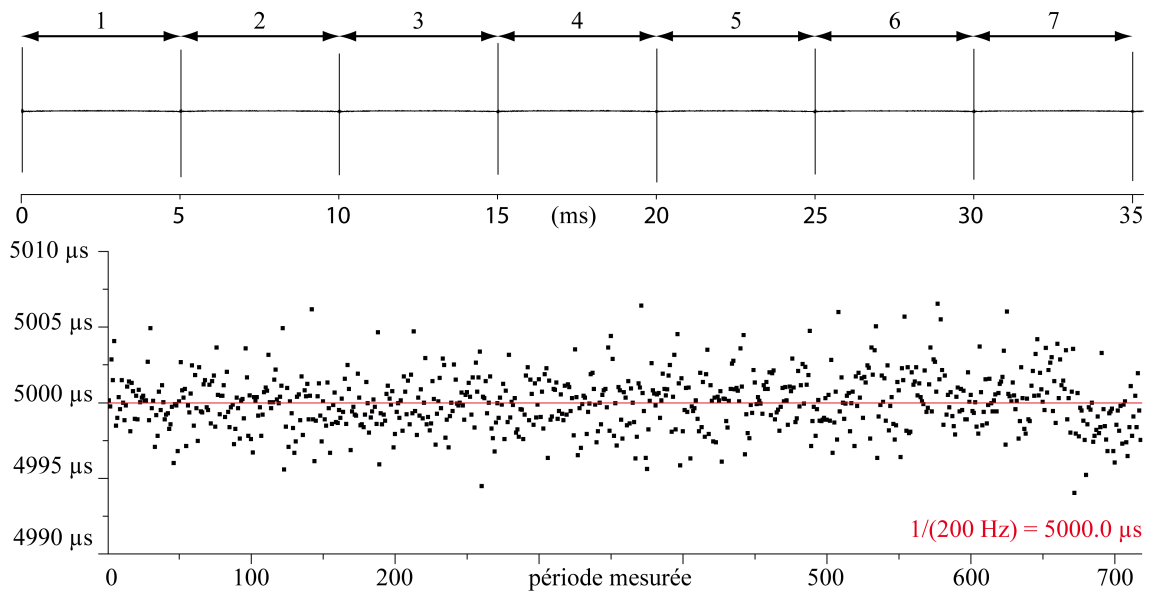


FIGURE 4.19 – Mesures du temps séparant deux pics consécutifs de l'interférogramme. En théorie, il est de 5000.0 μs . Même lorsque les fréquences de répétition des deux sources laser sont asservies, les fluctuations peuvent atteindre plus de 2 μs .

Les mêmes mesures effectuées lorsque les peignes ne sont pas asservis montrent des écarts type jusqu'à trois fois supérieurs sur quelques périodes qui s'accompagnent d'une dérive plus lente d'environ 10 μs sur 15 secondes.

Pour l'acquisition des spectres à haute résolution (permettant de résoudre les dents du peigne), présentés par la suite, les fréquences f_0 des deux peignes sont également stabilisés et les réglages de gains et de bandes passantes des systèmes d'asservissement sont ajustés afin de minimiser les variations de temps entre les maxima de l'interférogramme. Les figures 4.20 et 4.21 montrent les spectres enregistrés à des limites de résolution impossibles à atteindre en spectroscopie de Fourier traditionnelle.

Le spectre de la figure 4.20 est la transformée de Fourier du signal de battement enregistré en 3.35 s. Le spectre s'étend toujours sur une centaine de nanomètres et l'enveloppe du spectre est semblable au précédent. Le spectre, comme il est représenté et à cette échelle, apparaît complètement noir à cause de la limite de résolution spectrale qui est de $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (420 kHz) dans le domaine des fréquences optiques et qui permet de résoudre les dents du peigne de fréquences. Le spectre est constitué de 150000 dents régulièrement espacées qui ont toutes été enregistrées simultanément. Le spectre est la transformée de Fourier de plus de 536 millions échantillons temporels.

En bas de la figure, il est présenté un agrandissement du spectre autour d'une des dents du peigne. La limite de résolution est donnée par la largeur à mi-hauteur de cette dent.

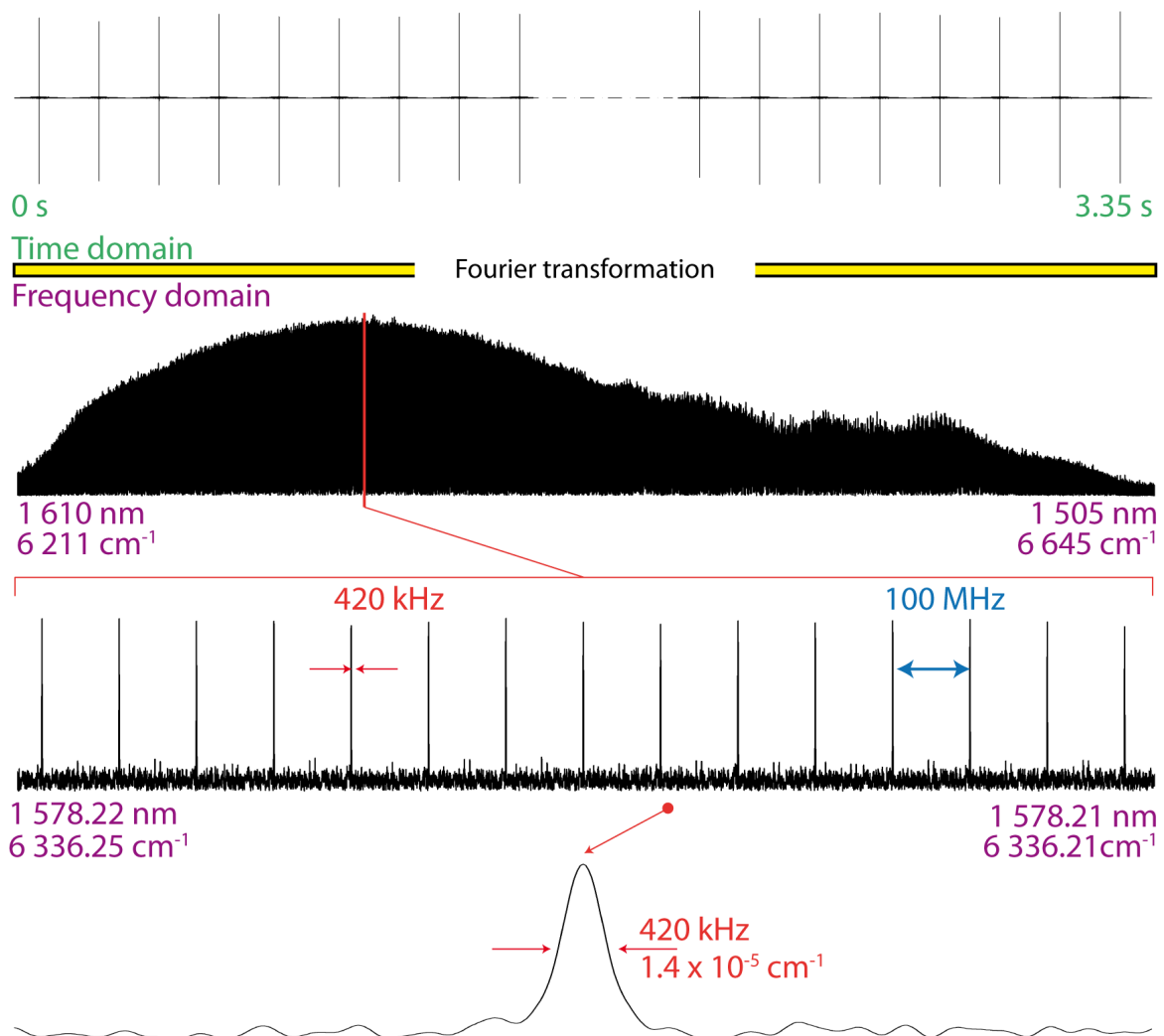


FIGURE 4.20 – Spectre à haute résolution. La transformation de Fourier du signal de battement enregistré sur plus de 3 s, permet d'obtenir un spectre avec une résolution spectrale apodisée de $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (420 kHz). Des zooms successifs sont réalisés jusqu'à l'échelle d'une dent du spectre.

Avec la spectroscopie de Fourier traditionnelle, pour enregistrer un spectre équivalent, c'est-à-dire même temps d'acquisition et même limite de résolution, il faudrait être capable de développer un interféromètre de Michelson dont la vitesse du miroir mobile puisse dépasser les 400 m.s⁻¹ et pour lequel l'excursion en différence de marche est de plus de 1 km.

Le système d'acquisition et notre capacité technique à calculer la transformation de Fourier limitent le nombre d'échantillons temporels à 536 millions. Pour encore améliorer la limite de résolution des spectres, notre seule solution est d'augmenter la valeur du facteur de démultiplication et donc de réduire l'intervalle spectral libre. Pour éviter les phénomènes de recouvrement, l'étendue du domaine spectral des sources doit donc être limitée. Pour cela, un filtre Bragg à fibre est directement connectorisé à la sortie de chacun des deux lasers. La bande passante spectrale de ces filtres optiques est de 5 cm^{-1} (1 nm) centrée à 6885 cm^{-1} (1542.5 nm). Comme la puissance du signal optique à la sortie des filtres est faible, le détecteur précédemment utilisé est remplacé par une photodiode à avalanche.

Dans ces conditions, la différence des fréquences de répétition entre les lasers est augmentée fortement jusqu'à 18 kHz . La figure 4.21 montre le spectre enregistré. La pression d'acétylène est de 68 hPa . Le spectre se compose de 536 millions d'éléments indépendants et de plus de 1200 dents d'émission du peigne de fréquences. Le temps d'enregistrement est de 6 s . La limite de résolution spectrale apodisée est de $7.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (2300 Hz). Elle est encore limitée par la capacité du système d'acquisition. La raie moléculaire la plus intense est la raie $P(27)$ de la bande $\nu_1 + \nu_3$.

Pour obtenir de tels résultats avec un interféromètre de Michelson, l'excursion maximale du miroir mobile doit atteindre plus de 130 km , et sa vitesse de déplacement doit être de plus de 20 km.s^{-1} . Dans cette expérience la limite de résolution est améliorée de plus d'un million de fois par rapport à celle qui est atteinte traditionnellement en spectroscopie de Fourier.

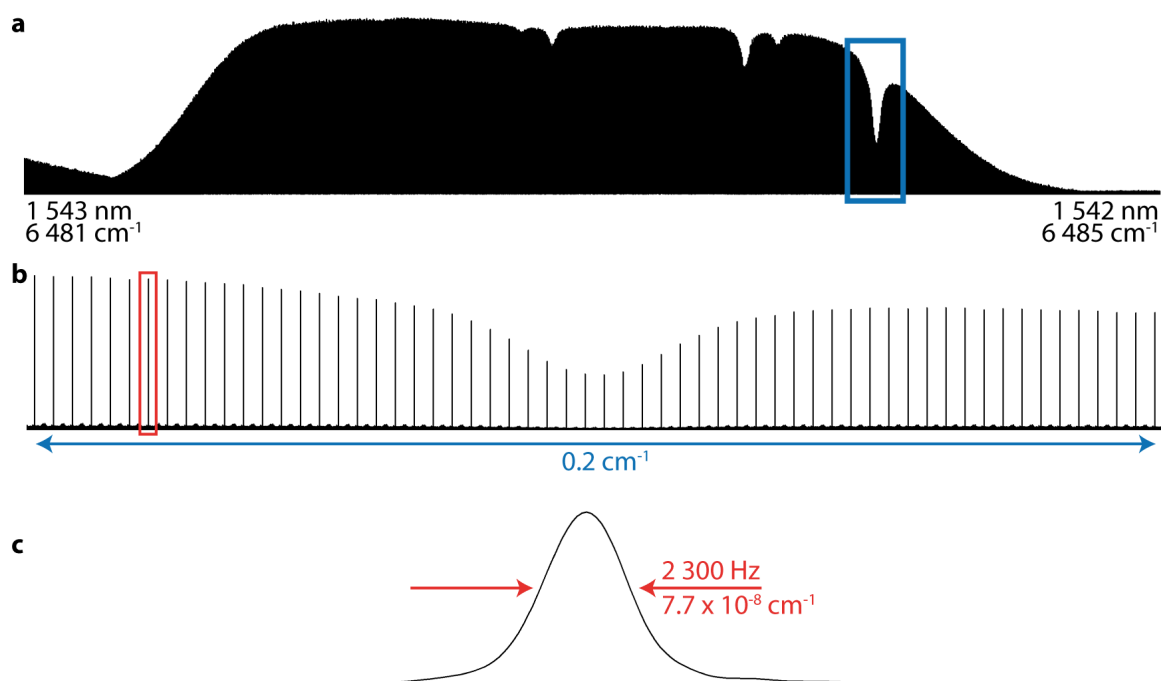


FIGURE 4.21 – Spectre enregistré en 6 s avec une résolution spectrale apodisée de $7.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (2300 Hz). On distingue des raies d'absorption dues à la présence d'acétylène sur l'un des deux faisceaux.

Résoudre les dents du peigne de fréquences apporte de nombreux avantages. Le premier est une amélioration du rapport signal sur bruit. Nous pouvons constater qu'à partir du moment où la limite de résolution spectrale est suffisante pour distinguer les dents du peigne,

le rapport signal sur bruit du spectre s'améliore. En fait, à partir du moment où les dents du peigne sont résolues, le spectre enregistré a les mêmes propriétés qu'un spectre d'émission enregistré en spectroscopie de Fourier traditionnelle. Son rapport signal sur bruit augmente avec la différence de marche, c'est-à-dire avec la limite de résolution. Ceci est la conséquence d'un interférogramme périodique pour lequel la modulation due à l'échantillon se répète régulièrement à l'identique.

Le second avantage, évoqué précédemment, est la possibilité d'utiliser les dents du peigne de fréquences comme une règle de mesure pour auto-étalonner de manière absolue l'échelle des nombres d'ondes.

Enfin, l'étude de profils moléculaires est plus simple et plus précise grâce à une fonction d'appareil qui devient négligeable avec des résolutions spectrales 100000 fois plus meilleures que la largeur Doppler des transitions moléculaires.

Dans le but de démontrer les possibilités offertes pour la mesure de paramètres spectroscopiques, la première étape consiste à vérifier la linéarité de l'échelle en nombre d'ondes du spectre de la figure 4.21. Cela consiste à mesurer la distance qui sépare chacune des 1200 dents du spectre. En théorie, suivant la configuration du dispositif expérimental, la distance entre deux dents consécutives est égale à 100 MHz. Sur le spectre expérimental, il existe de légères variations qui sont illustrées de deux manières différentes par la figure 4.22. À gauche, le schéma montre la répartition des différences de fréquences mesurées soustraites de 100 MHz en fonction de la longueur d'onde. À droite est illustrée la distribution de ces différences de fréquences. La valeur moyenne de ces mesures, prises sur le spectre expérimental, est de 100000000.0025 Hz et l'écart type est de 1.5 Hz ($5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$). Ce résultat, obtenu dans le domaine optique, démontre qu'il n'y a pas d'effet systématique discernable, mais surtout que le peigne de fréquences peut être utilisé pour étalonner le spectre optique avec une précision relative de 8×10^{-15} . Comparée aux possibilités offertes par la spectroscopie de Fourier traditionnelle, la précision relative de l'échelle en nombres d'ondes est *un million* de fois meilleure. Cette méthode de spectroscopie permet donc de transférer les précisions et exactitudes réservées au monde de la métrologie des fréquences, au monde la spectroscopie large bande.

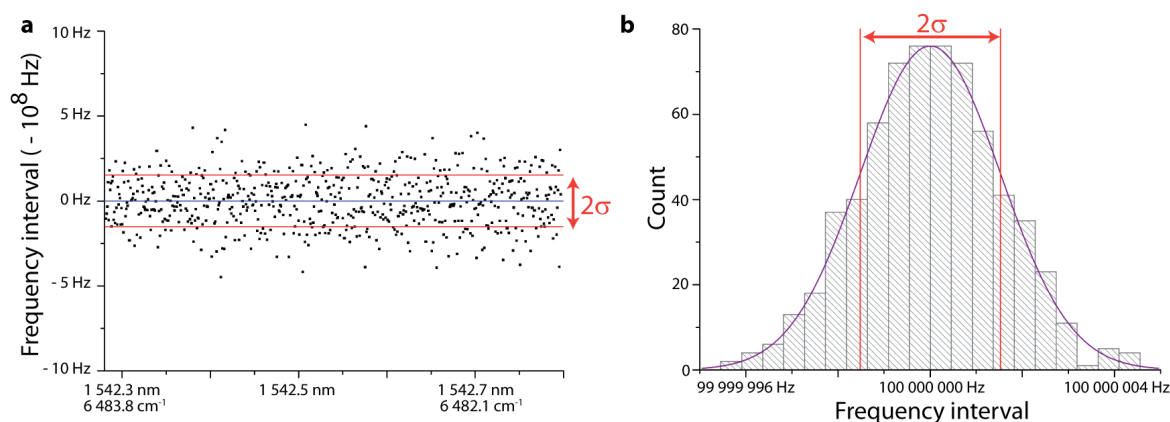


FIGURE 4.22 – Mesures de l'espace entre deux dents consécutives en fonction de la longueur d'onde, sur une portion du spectre 4.21. À gauche, les valeurs mesurées soustraites de la valeur théorique de 100 MHz. À droite la distribution des valeurs mesurées est comparée à une distribution normale gaussienne.

La seconde étape a été d'effectuer la mesure de paramètres spectroscopiques grâce à une limite de résolution qui rend la fonction d'appareil totalement négligeable. Les mesures d'élargissement et de déplacement par pression du profil, présentées ici, ont été obtenues par Patrick Jacquet, doctorant dans notre équipe. Pour une première démonstration, le déplacement par pression de la raie P(27) de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de C_2H_2 a été étudié. Les résultats sont illustrés par la figure 4.23. Des spectres à très haute résolution ($2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ - 6 kHz) ont été enregistrés avec des pressions d'acétylène variant de 1570 Pa à 19750 Pa, à une température de 296.5 K. Les intensités des dents du peigne sont mesurées, puis un profil de Voigt est utilisé pour ajuster le profil d'absorption de la raie P(27). Les déplacements par pression mesurés en fonction de la pression du gaz sont reportés en (b) dans la figure 4.23. Par extrapolation, la position de la P(27) à une pression nulle est déterminée et vaut : $194386331596 \pm 1200 \text{ kHz}$. Cette valeur est en parfait accord avec les résultats obtenus par Madej et al. [165] qui avec une méthode de spectroscopie d'absorption saturée obtiennent une fréquence de $194386332283.6 \pm 2.0 \text{ kHz}$, puisqu'elle est différente de seulement 688 kHz, moins que l'incertitude de la mesure. L'exactitude relative sur la position de la raie moléculaire est, avec notre méthode, de seulement 6×10^{-9} . En spectroscopie de Fourier traditionnelle, avec un interféromètre de Michelson, obtenir de tels résultats avec de telles incertitudes est possible, mais nécessite, entre autres, une maîtrise et une connaissance parfaite des effets de distorsion de nature instrumentale de l'interféromètre (cf. section 2.2.1.2).

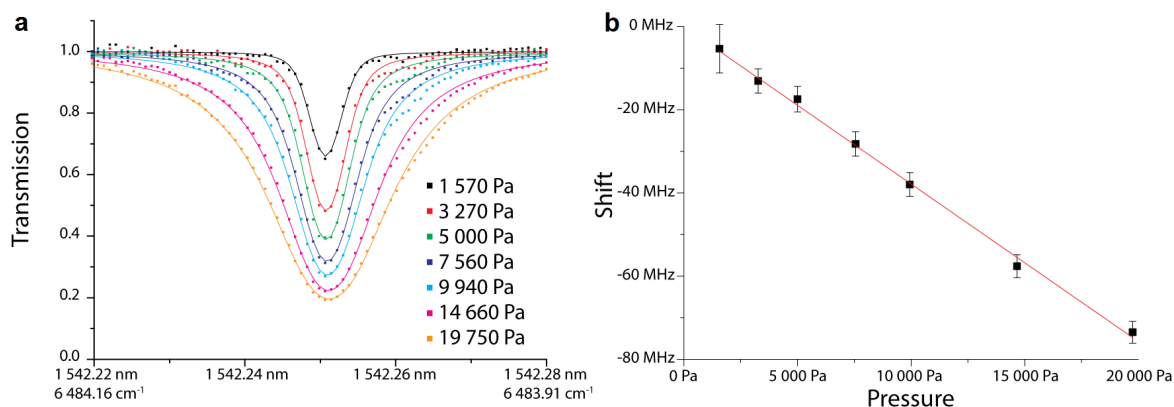


FIGURE 4.23 – Mesures de déplacements par pression de la raie P(27) de la bande $\nu_1 + \nu_3$. Plusieurs spectres ont été enregistrés pour différentes pressions d'acétylène. À partir des maxima des dents du peigne, les raies ont été ajustées à un profil de Voigt.

Également, des mesures d'intensités sur cette même raie aux différentes pressions ont été réalisées. La valeur moyenne mesurée est de $(8.183 \pm 0.088) \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$. Elle n'est différente que de 0.95 % de la meilleure mesure d'intensité trouvée dans la littérature et rapportée par El Hachtouki et al. [162] $((8.105 \pm 0.162) \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1})$.

La méthode développée dans ce chapitre permet donc, de manière beaucoup plus simple qu'en spectroscopie de Fourier traditionnelle, de réaliser des mesures spectroscopiques avec des exactitudes et des précisions au moins équivalentes sans grande difficulté.

4.5.3 Spectroscopie de dispersion

Comme nous l'avons montré dans la partie 4.3.6 de ce chapitre, la méthode de spectroscopie de Fourier avec deux peignes de fréquences permet de faire des mesures de dispersion. Les mesures de dispersion sur de grands domaines spectraux ont été peu exploitées en spectroscopie de Fourier traditionnelle à cause des difficultés techniques propres à la méthode. De manière analogue à la spectroscopie de Fourier traditionnelle, mais plus simplement, la méthode de spectroscopie utilisant deux peignes de fréquences permet de faire des mesures de dispersion lorsque l'échantillon interagit avec un seul des faisceaux laser. Un spectre avec un échantillon et l'autre sans doivent être enregistrés. Comme la mise en œuvre de la méthode proposée est beaucoup plus simple que la réalisation d'un interféromètre de Michelson pour la haute résolution spectrale, elle permet facilement d'enregistrer simultanément les deux spectres, avec et sans échantillon. En effet, il est possible de dupliquer le montage optique de la méthode sans difficulté majeure à partir des mêmes lasers.

Le dispositif expérimental est représenté par la figure 4.24. Il permet d'acquérir simultanément deux spectres à très haute résolution. Le faisceau d'un premier laser est simplement divisé en deux parties d'intensité égale A_1 et A_2 à l'aide d'un ensemble de polariseurs et d'un cube séparateur polarisant. Il est fait de même avec la seconde source laser dont les faisceaux sont notés B_1 et B_2 . Un premier groupe de faisceaux de même polarisation, comprenant A_1 et B_1 , sert à réaliser le premier interféromètre. A_1 et B_1 sont donc recombinaison puis le signal de battement est acquis par un détecteur InGaAs. Le second groupe de faisceaux, A_2 , B_2 , sert à concevoir le second interféromètre. Un des deux faisceaux du second groupe, A_2 par exemple, sonde l'échantillon, puis il est recombinaison avec B_2 . Le signal de battement est détecté avec un détecteur InGaAs identique au premier interféromètre. Les distances optiques parcourues par les différents faisceaux des différents interféromètres sont égalisées.

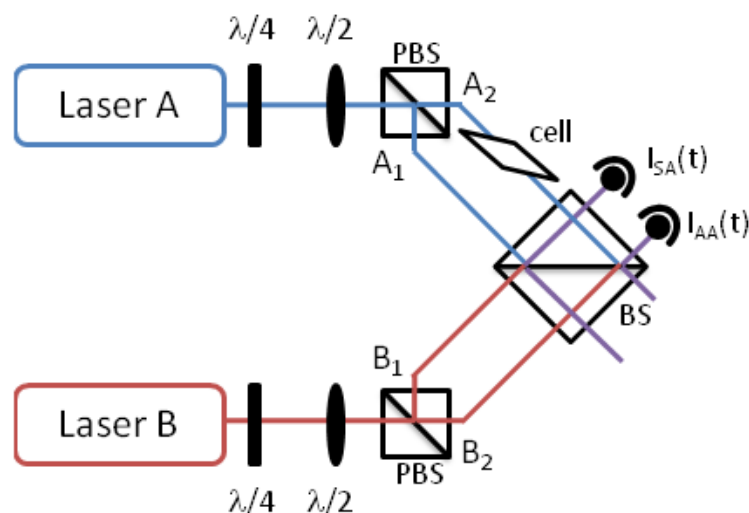


FIGURE 4.24 – Schéma de principe du montage permettant d'enregistrer les informations de dispersion en plus de l'absorption. $\lambda/2$: lame demi-onde, $\lambda/4$: lame quart d'onde, PBS : Polarized Beam Splitter, BS : Beam Splitter.

Une acquisition consiste à enregistrer conjointement deux interférogrammes. Un noté $I_{AA}(t)$ qui contient des informations sur l'échantillon (AA = Avec Absorbant) et l'autre noté $I_{SA}(t)$

(SA = Sans Absorbant). Comme démontré dans la section 4.3.6, en faisant le rapport des deux spectres complexes, avec et sans absorbant, nous obtenons un spectre complexe débarrassé des informations sur l'enveloppe des spectres des lasers qui peut s'écrire sous la forme $A_n \exp(i\phi_n)$, avec A_n qui contient les informations d'absorption de l'échantillon à la fréquence optique de la raie n du peigne et ϕ_n le déphasage qui renferme les informations de dispersion de l'échantillon.

La figure 4.25 illustre les résultats obtenus. La pression d'acétylène est de 75.6 hPa. Le temps d'acquisition est de 0.7 s. La limite de résolution instrumentale du spectre est de $4.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ (14 kHz). Seuls les maxima des intensités des dents du peigne de fréquences sont conservés, car entre les dents le signal est nul et la phase prend des valeurs aléatoires qui n'ont aucune signification pour l'étude du spectre moléculaire.

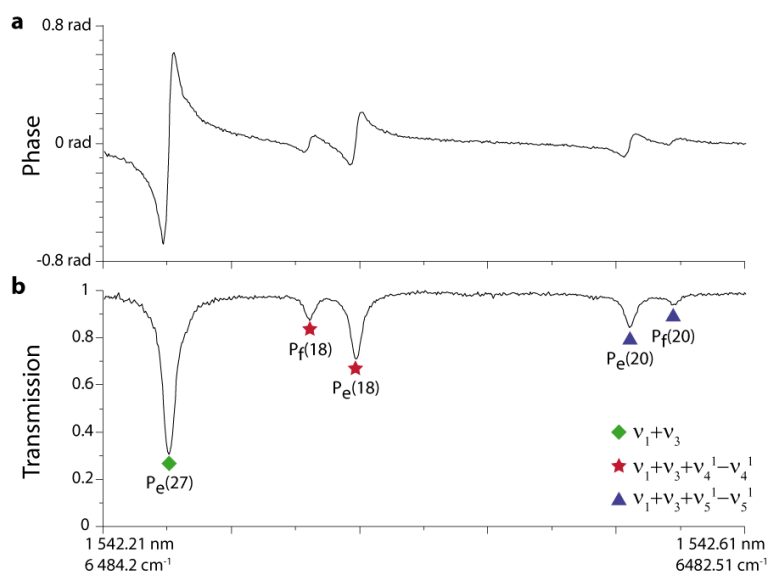


FIGURE 4.25 – Spectres d'absorption et dispersion enregistrés au cours d'un seul enregistrement. Ils sont le résultat du rapport des transformées de Fourier complexe des interférogrammes avec et sans échantillon enregistrés simultanément.

4.5.4 Amélioration du pas d'échantillonnage spectral - La méthode d'entrelacement

Comme nous l'avons abordé dans la section 4.3.3, l'utilisation de peignes de fréquences comme source laser a pour conséquence que le spectre moléculaire sondé est échantillonné par les dents du peigne qui interagit avec l'échantillon. Cet échantillonnage spectral est réalisé à la fréquence de répétition des impulsions lasers émises par la source. L'ensemble des spectres moléculaires présentés jusqu'à présent dans ce chapitre sont donc tous échantillonnés à 100 MHz ($3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Cet échantillonnage est suffisant car à température ambiante, la largeur Doppler des transitions moléculaires est de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1} (300 MHz) dans le proche infrarouge.

Cependant cet échantillonnage spectral n'est pas une limite fondamentale et nous proposons ici un moyen original de l'augmenter. De manière ultime, le pas d'échantillonnage peut être égal à la limite de résolution instrumentale ou plus généralement être limité par la largeur

intrinsèque des dents du peigne. La solution proposée consiste à enregistrer successivement différents interférogrammes, donc différents spectres, en ayant pris soin de décaler légèrement, entre chaque enregistrement, les fréquences optiques des dents du peigne de fréquences qui sonde l'échantillon ou bien des deux peignes.

En théorie, pour décaler la position des raies d'un peigne de fréquences, deux solutions sont envisageables. La première consiste à modifier la fréquence de répétition f_{rep} en jouant sur la longueur de la cavité laser. Cependant ce choix ne s'avère pas le plus judicieux, puisqu'en modifiant la fréquence de répétition, dans le domaine spectral toutes les dents du peigne ne vont pas se décaler d'une même valeur. Le décalage introduit sur chaque dent dépend de la position de cette dent. Cette solution ne permet donc pas, de manière simple, de diminuer le pas d'échantillonnage de façon uniforme sur l'ensemble du domaine spectral. La seconde solution est de modifier la valeur de la fréquence f_0 ou bien de manière totalement équivalente de modifier la position de n'importe laquelle des dents du peigne, tout en gardant fixe la fréquence de répétition. Cette solution est la plus aisée car les dents du peigne se décalent alors toutes d'un même offset. Sa principale difficulté est d'ordre expérimental. En effet, modifier f_0 modifie également la fréquence de répétition qui doit rester constante. L'asservissement de la longueur de la cavité doit donc être assez robuste pour permettre de corriger les variations de la valeur f_{rep} conséquentes aux variations de la puissance du laser de pompage optique.

Une démonstration du principe a été réalisée grâce au montage optique identique à celui qui est décrit dans la section 4.4. Comme précédemment, chacun des faisceaux lasers est injecté dans un filtre de Bragg à fibre pour accéder à des limites de résolution extrêmes de quelques 10^{-8} cm^{-1} (quelques kilohertz). Un des faisceaux sonde l'échantillon puis est recombinaison avec le faisceau du second laser. Le battement est enregistré à l'aide de la photodiode à avalanche. Les lasers sont stabilisés et la différence des fréquences de répétition des impulsions émises par les deux lasers est d'environ 17 kHz. On rappelle que la position en fréquence d'une des dents de chacun des peignes est également stabilisée sur le laser à fibre continu Koheras. La position en fréquence de la raie d'émission de ce laser est contrôlée grâce au peigne de fréquences de référence de la division de Spectroscopie Laser du MPQ.

Considérant le système d'asservissement utilisé, pour décaler uniformément la position des dents des deux peignes de fréquences entre deux enregistrements, il suffit de modifier la fréquence optique du laser continu Koheras. Grâce au peigne de fréquences de référence, la position relative de la fréquence du laser Koheras est connue pour les différents spectres enregistrés et il nous est ainsi possible d'étalonner les spectres les uns par rapport aux autres.

La figure 4.26 illustre les résultats de l'expérience mise en œuvre. Ici le pas d'échantillonnage est amélioré d'un facteur 100. Le spectre du haut (a) est une portion de 0.25 cm^{-1} (0.06 nm) d'un spectre enregistré sur une largeur totale de 5 cm^{-1} (1 nm). La limite de résolution est de $3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (110 kHz) et le temps d'acquisition de 46 ms.

En (b) est montrée une portion de (a) avec une limite de résolution de $7.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (2300 Hz). Le pas d'échantillonnage du spectre moléculaire est de $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (100 MHz), il est fixé par la fréquence de répétition des impulsions lasers qui sondent l'échantillon.

En enregistrant en séquence une succession de spectres, dont la position des dents des deux peignes a été décalée, le pas d'échantillonnage est amélioré. Les parties (c) et (d) de la figure

4.26 montrent l'amélioration du pas de l'échantillonnage spectral, en intercalant les différents spectres enregistrés avec une résolution spectrale de $7.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (2300 Hz). Dans un premier temps à $4.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (14 MHz), puis à $3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (1 MHz). En (e), la totalité des spectres enregistrés sont regroupés pour ne former qu'un seul spectre dont le pas d'échantillonnage du spectre moléculaire est amélioré. La limite de résolution de ce spectre (e) est restreinte volontairement à $3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (110 kHz), car la petite portion représentée ici est composée de plus de 40 millions de points. Or le logiciel graphique utilisé ne permet pas de tracer une plus grande quantité de données.

Atteindre un pas d'échantillonnage uniforme sur le domaine spectral de $3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (1 MHz), signifie enregistrer plus de 100 spectres. Cependant, le temps d'acquisition reste relativement très faible car seules 10 minutes sont nécessaires pour enregistrer la totalité des spectres à une résolution de $7.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (2300 Hz).

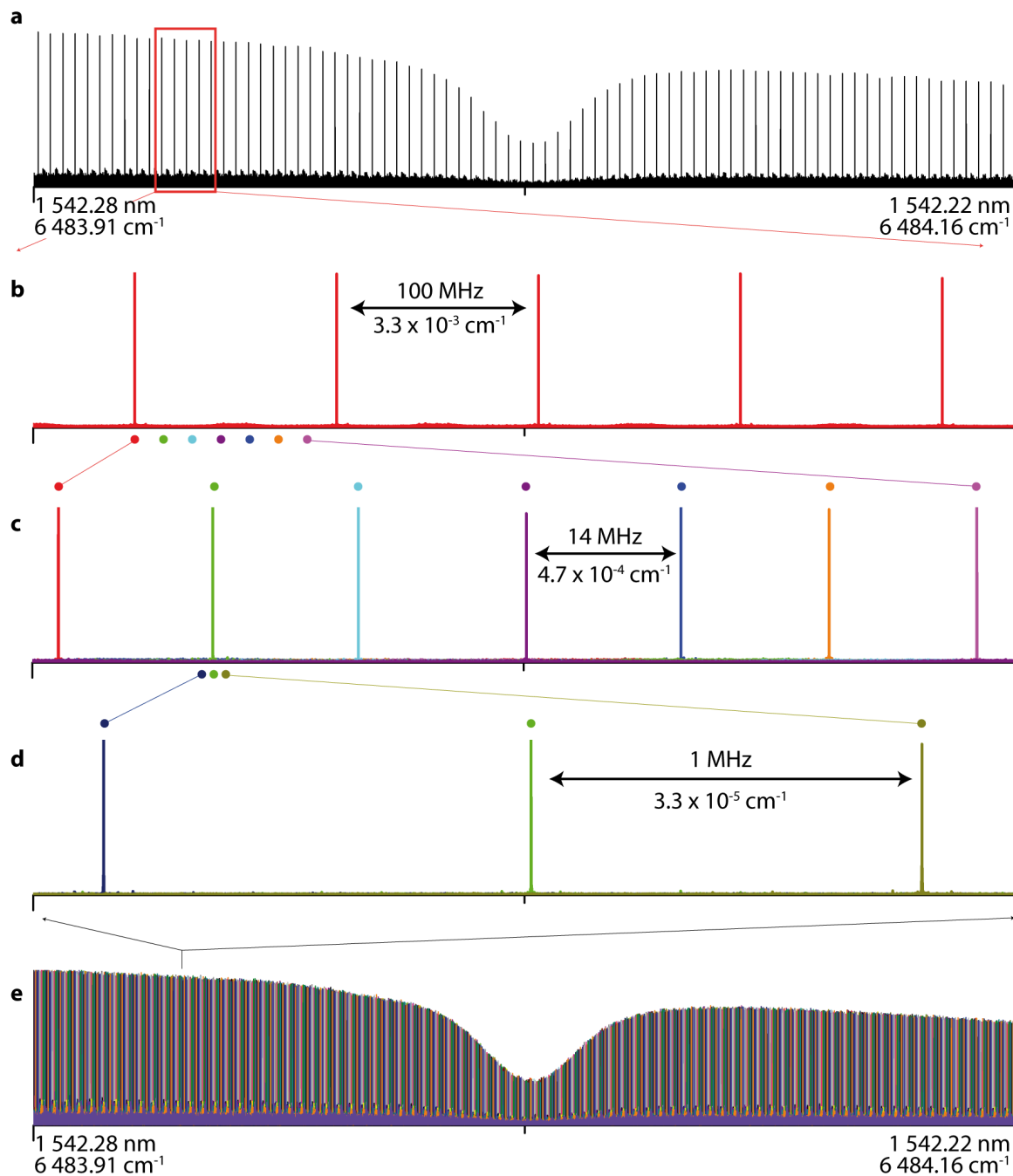


FIGURE 4.26 – Figure illustrant les résultats obtenus grâce à l’entrelacement de plusieurs spectres enregistrés. En haut, la raie d’acétylène est échantillonnée à $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (100 MHz). En intercalant plusieurs spectres enregistrés successivement, le pas de l’échantillonnage optique devient de plus en plus petit. (e) Tous les spectres sont ajoutés les uns aux autres. Le pas d’échantillonnage est tel qu’il est impossible de distinguer l’espace entre les dents consécutives à cette échelle.

4.6 Caractéristiques instrumentales

L'objet de cette section est l'étude des caractéristiques instrumentales apportées par la méthode de spectroscopie basée sur deux peignes de fréquences et de les comparer aux méthodes et instruments de mesures utilisés actuellement.

4.6.1 Par rapport à la spectroscopie de Fourier traditionnelle

Nous commençons par comparer les caractéristiques de la spectroscopie de Fourier telle qu'elle est pratiquée traditionnellement par rapport à celles qui sont offertes lorsque les deux peignes de fréquences sont utilisés. Une comparaison sommaire entre les deux approches a déjà été faite dans la section 4.3 de ce chapitre pour discuter des avantages de la méthode développée. Ici, la comparaison est faite de manière plus détaillée en s'appuyant sur les résultats expérimentaux.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, en spectroscopie de Fourier traditionnelle c'est l'utilisation d'une source incohérente et d'un interféromètre de Michelson qui limite les caractéristiques des spectres enregistrés, notamment en termes de sensibilité, résolution, temps d'acquisition et d'exactitude de l'échelle de nombre d'ondes (par rapport à des approches de spectroscopie laser utilisées en métrologie des fréquences). La méthode proposée dans ce chapitre consiste en un nouveau spectromètre de Fourier qui tout en conservant les avantages connus de la spectroscopie de Fourier, en repousse les limites.

L'utilisation de peignes de fréquences à la place de sources incohérentes permet d'obtenir des spectres avec un rapport signal sur bruit suffisant malgré des temps d'acquisition très courts. En effet, grâce à la très bonne directivité angulaire des lasers, de fortes intensités sont atteintes. Par exemple, l'intensité sur l'axe de propagation d'un simple laser dont la puissance est de 20 mW et dont l'angle de demi-divergence est de 1 mrad, est égale à $12000 \text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}$. Une source incohérente d'une puissance de 100 W (ordre de grandeur typique pour une lampe halogène) a une intensité d'à peine $10 \text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}$. La conséquence est que le laser permet d'atteindre un meilleur niveau de signal en sortie du détecteur et donc une meilleure sensibilité de détection.

Avec l'utilisation d'un interféromètre de Michelson et d'une source incohérente, la difficulté à enregistrer des spectres à haute résolution spectrale est liée à l'étendue géométrique de la source et à l'encombrement de l'interféromètre (cf. section 2.2.1.3). Avec la méthode de spectroscopie basée sur l'utilisation de deux peignes de fréquences, la limite pratique de la résolution spectrale est différente. En effet, le dispositif expérimental fait intervenir des sources laser très directives (d'étendue quasi-nulles) et plus aucun interféromètre constitué d'élément mobile n'est nécessaire. La limite de résolution spectrale n'est plus une fonction du déplacement mécanique d'une pièce mobile, mais dépend uniquement du temps. Par conséquence, nous avons montré expérimentalement qu'une résolution spectrale un million de fois meilleure est possible comparée à celle qui est obtenue traditionnellement avec un spectromètre de Fourier.

Expérimentalement, deux limitations apparaissent. La première est liée à la stabilité de la position des dents des deux peignes de fréquences. Si les peignes bougent l'un par rapport à

l'autre au cours de l'acquisition, la largeur des battements, c'est-à-dire la largeur des dents du peigne dans le spectre acquis, peut être plus grande que la limite résolution spectrale théoriquement limitée par le temps d'acquisition (jusqu'à atteindre la largeur intrinsèque des dents du peigne). La seconde limitation est due à la capacité à stocker les échantillons temporels. En effet, un spectre, ayant une limite de résolution de l'ordre du hertz (10^{-11} cm^{-1}) ou même de la centaine d'hertz (10^{-9} cm^{-1}) et une étendue spectrale égale à celles des sources lasers, contient plusieurs milliards d'éléments spectraux indépendants. Atteindre une limite de résolution égale à la largeur intrinsèque des dents du peigne paraît donc aujourd'hui délicat. Cependant, la limitation du stockage et du traitement d'autant de données posera, grâce aux évolutions technologiques dans le domaine de l'informatique, de moins en moins de soucis et de difficultés.

Deux autres avantages de la méthode proposée ici par rapport à la spectroscopie de Fourier sont également liés à la disparition de l'interféromètre de Michelson. Il s'agit d'un meilleur rapport signal sur bruit car la démultiplication du spectre optique se fait à plus hautes fréquences et des temps d'acquisition plus courts. Ces deux avantages sont les conséquences directes de la disparition du miroir mobile dont la vitesse de déplacement est limitée, et de la cohérence du faisceau laser.

Alors qu'avec un interféromètre de Michelson, les fréquences du spectre optique sont démultipliées dans un domaine de fréquences typiquement kilohertz, nous avons montré expérimentalement que la démultiplication du spectre optique se fait grâce au nouveau spectromètre dans le domaine mégahertz, jusqu'à la moitié de la plus faible des fréquences de répétition des deux sources. Les composantes fréquentielles de l'interférogramme enregistré sont donc 10^3 fois plus importantes, ce qui réduit d'autant l'amplitude du bruit sur le signal s'il est dominé par le bruit en $1/f$.

Grâce à la combinaison d'une fréquence de détection plus grande, de l'absence de miroir mobile, et de la forte luminance des sources laser comparée aux sources incohérentes, pour une limite de résolution et un rapport signal sur bruit équivalents, les spectres sont enregistrés un million de fois plus rapidement. Quelques dizaines de microsecondes suffisent là où une minute est nécessaire avec un interféromètre de Michelson. Le gain en temps de mesure est comparable à celui qui a été obtenu au cours des années 70 grâce à l'utilisation des spectromètres de Fourier par rapport aux spectromètres à réseau.

Avec le spectromètre de Fourier décrit dans ce chapitre, une limite de résolution de $3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (1 kHz) est possible en seulement 1.2 s pour un intervalle spectral de 4 cm^{-1} (1 nm). Pour une limite de résolution identique, il ne faut que 120 s pour enregistrer la totalité des 400 cm^{-1} (100 nm) disponibles grâce aux sources laser que nous avons utilisées. Mais cela suppose que le dispositif d'acquisition soit capable de stocker plus de 10 milliards d'échantillons temporels.

Comme nous l'avons décrit à la page 102, l'interféromètre de Michelson n'étant plus utilisé, la précision de l'échelle des nombres d'ondes ne dépend plus des mêmes facteurs.

En stabilisant les fréquences f_{rep} et f_0 des deux peignes sur le signal de référence d'un MASER à hydrogène et en utilisant ce même signal comme horloge pour le système d'acquisition

afin d'échantillonner l'interférogramme le plus périodiquement possible, nous avons montré une précision sur l'échelle des nombres d'ondes près d'un million de fois meilleure qu'avec un interféromètre de Michelson. La mesure de la distance entre les dents consécutives du peigne indique une précision de 8×10^{-15} dans le domaine optique. En outre, avec une limite de résolution suffisante pour distinguer les dents du peigne et si les peignes de fréquences sont totalement référencés, alors les dents peuvent être utilisées pour auto-étalonner le spectre avec une précision métrologique. Pour des limites de résolution inférieures, comme en spectroscopie de Fourier traditionnelle, l'utilisation de transitions moléculaires de référence peut être utilisée afin d'étalonner le spectre.

Un autre point commun aux deux méthodes comparées ici est la mesure possible de la dispersion. Avec le spectromètre utilisant deux peignes de fréquences, cela est possible soit en enregistrant un spectre avec et un spectre sans échantillon (cf. section 4.3.6) comme en spectroscopie de Fourier traditionnelle, soit en mettant en œuvre une méthode de détection synchrone qui peut permettre d'enregistrer simultanément les deux informations (de manière identique à l'approche décrite dans le chapitre 3 à la page 69).

Enregistrer un spectre avec et sans absorbant est plus simple avec la méthode utilisant les peignes de fréquences qu'avec un interféromètre de Michelson car il est techniquement possible de dupliquer le montage optique, à partir des mêmes sources peignes de fréquences, afin de réaliser l'acquisition des deux spectres simultanément. Avec l'interféromètre de Michelson, les deux mesures se font successivement car il est rare de posséder deux spectromètres identiques qui permettent l'enregistrement simultané de deux spectres à haute résolution de la même source. Donc avec un interféromètre de Michelson, la mesure prend deux fois plus de temps, que pour un enregistrer un spectre d'absorption, et il faut supposer que l'émission de la source reste identique pendant toute la durée des deux enregistrements, c'est-à-dire pendant plusieurs heures pour la haute résolution.

Le tableau 4.2 résume les différences des caractéristiques instrumentales obtenues en spectroscopie de Fourier traditionnelle avec celles de la méthode proposée dans ce chapitre.

	Spectroscopie de Fourier traditionnelle	Spectroscopie avec 2 peignes de fréquences femtoseconde
Limite de résolution spectrale	10 MHz	2 kHz
Temps d'enregistrement	de plusieurs minutes à plusieurs heures	de quelques μ s à quelques secondes
Démultiplication des fréquences optiques	kilohertz, détection synchrone possible	mégahertz, détection synchrone possible
Précision relative de l'échelle des nombres d'ondes	10^{-8}	10^{-14}
Mesure de dispersion	difficile à mettre en œuvre	facile d'accès

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatifs des caractéristiques de la spectroscopie de Fourier traditionnelle et de la méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences.

Un point également intéressant à comparer est l'aptitude de ces méthodes à être utilisées dans des expériences de spectroscopie résolue en temps. En spectroscopie de Fourier tradition-

nelle, deux approches sont pratiquées pour le temps résolu. La première consiste à utiliser un interféromètre à balayage rapide [202; 192], la seconde un interféromètre en fonctionnement pas-à-pas [203].

L'idée avec un interféromètre à balayage rapide est d'acquérir successivement plusieurs interférogrammes. La vitesse de balayage détermine alors la résolution temporelle. On peut également enregistrer plus d'échantillons que le nécessite le critère d'échantillonnage de Nyquist-Shannon. En un seul balayage, il est ainsi possible de reconstituer plusieurs interférogrammes dont la fréquence d'échantillonnage respecte le critère de Nyquist-Shannon. Dans ce mode de fonctionnement, la résolution temporelle est dépendante de la fréquence d'échantillonnage du signal, la durée de la source est limitée par la vitesse du miroir mobile, et la synchronisation de l'événement temporel étudié sur le signal du laser de référence déclenchant l'acquisition de données n'est pas simple à mettre en place.

Le fonctionnement en mode pas à pas de l'interféromètre s'est imposé pour le temps résolu car il permet de décorréler les informations spectrales et temporelles, le signal étant enregistré lorsque le miroir est immobile. La procédure d'enregistrement peut être décrite de la manière suivante. L'événement temporel à enregistrer est reproduit de manière répétitive et identique. À un pas de différence de marche donné, les échantillons temporels sont collectés. L'intervalle de temps entre deux échantillons temporels constitue la limite de résolution temporelle. Cet échantillonnage est répété à chaque pas de différence de marche jusqu'à la différence de marche maximale. Cette méthode de spectroscopie résolue en temps permet des résolutions temporelles de seulement quelques nanosecondes pour des spectres à haute résolution (Doppler) [52]. Comme toutes les méthodes de spectroscopie résolues en temps, elle est fondamentalement limitée par la relation d'incertitude temps-fréquence. Cette limitation est la conséquence d'un temps de mesure fini. Avec une limite de résolution temporelle de quelques nanosecondes, la limite de résolution spectrale ne peut donc pas être meilleure que 10^{-2} cm^{-1} (300 MHz). Les principales exigences des approches de spectroscopie résolues en temps avec un interféromètre de Michelson sont : une chaîne d'acquisition présentant une dynamique de mesure d'au moins 10^5 pour atteindre une limite de résolution égale à la largeur Doppler, la gestion de très grandes variations d'amplitudes possibles du signal interférométrique d'un échantillon temporel à l'autre (à un pas de différence de marche donné), et acquérir rapidement et traiter une grande quantité de donnée. En outre, le phénomène temporel étudié doit être parfaitement reproductible et synchronisé sur l'acquisition de données, toute variation se traduisant par des artéfacts spectraux.

Avec l'utilisation d'un spectromètre basé sur deux peignes de fréquences, une approche possible est totalement identique sur le principe à l'utilisation d'un spectromètre à balayage rapide. Il s'agit d'enregistrer une succession d'interférogrammes. Comme nous l'avons montré théoriquement sur la figure de la page 95 et expérimentalement par la figure de la page 123, l'interférogramme est périodique et chaque période est susceptible de donner un spectre de limite de résolution égale à la moitié de la fréquence de répétition des impulsions. Par rapport au cas où l'interféromètre de Michelson est utilisé, le temps pour acquérir deux spectres consécutif à des limites de résolution égales à la largeur Doppler des transitions est bien plus faible. Pour un intervalle spectral donné $\Delta\nu$ en hertz et une fréquence de répétition $f_{rep,2}$, la

meilleure résolution temporelle δ_t en seconde est égale à :

$$\delta_t \geq \frac{2\Delta\nu}{f_{rep,2}^2}$$

Cette limite est la même quelle que soit la limite de résolution spectrale tant qu'elle est inférieure ou égale à la moitié de la fréquence de répétition des impulsions laser qui sondent l'échantillon.

Avec les sources laser utilisées dans ce chapitre, un spectre de 400 cm^{-1} (100 nm) peut idéalement être enregistré toutes les 2.5 ms, avec un rapport signal sur bruit de 100 grâce à la brillance des lasers. Mais cette manière de procéder n'est pas idéale car seulement 6 ms sont nécessaires pour atteindre une limite de résolution spectrale égale à la largeur Doppler des raies moléculaires.

En 2005, Schliesser et al. [131] ont proposé une solution qui permet de réduire la périodicité du signal interférométrique. L'idée consiste à ne plus se restreindre au cas où la différence entre les f_{rep} et la différence des f_0 des lasers sont maintenues constantes. Afin de diminuer la période entre deux pics sur l'interférogramme, la différence des fréquences de répétition est modifiée entre chaque acquisition, c'est-à-dire par exemple après les 6 ms qui suivent chaque maximum de l'interférogramme. Cette solution leur a permis de réduire d'un facteur 22 la période de l'interférogramme. C'est-à-dire que le temps entre deux pics de l'interférogramme était égal non plus à $\frac{1}{\Delta f_{rep}}$ mais à $\frac{1}{22\Delta f_{rep}}$.

Avec la même idée, c'est-à-dire diminuer la période de l'interférogramme tout en gardant constants les paramètres de peignes au cours de l'acquisition du signal, une autre possibilité qui n'a jamais été rapportée, pourrait être l'utilisation de sources à impulsions courtes dont le régime de fonctionnement est multi-pulses, c'est-à-dire que plusieurs pulses évoluent au sein de la cavité laser. La distance entre les dents du peigne reste fixée par la longueur de l'oscillateur laser tandis que la fréquence d'émission des pulses laser et donc des pics sur l'interférogramme est plus élevée. Mais cette solution comme la précédente restent des pistes à explorer et à développer.

Pour une résolution temporelle encore meilleure, une des idées à explorer pourrait être également l'utilisation des méthodes de suréchantillonnage de l'interférogramme. En effet, si la fréquence d'échantillonnage de l'interférogramme est beaucoup plus grande que celle qui est nécessaire pour respecter le critère de Nyquist-Shannon (c.-à-d. supérieure à f_{rep}) alors il est possible à partir d'un enregistrement d'obtenir plusieurs interférogrammes échantillonnés à une fréquence d'au moins f_{rep} , chacun d'eux donnant une information spectrale à un instant donné.

En conclusion, la méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences surpasse en tout point la spectroscopie de Fourier traditionnelle puisque c'est une approche de spectroscopie de Fourier qui profite des nombreux avantages liés aux propriétés de la source peigne de fréquences.

Cependant encore aujourd'hui, seules les sources incohérentes permettent de couvrir la totalité du domaine spectral allant de l'ultra-violet à l'infrarouge. Mais ce n'est qu'une question de

temps, avant que cela soit possible à partir de sources peignes de fréquences, puisque quelques groupes proposent déjà des solutions en laboratoire pour générer des peignes dans le moyen infrarouge.

4.6.2 Par rapport à l'association du peigne avec l'interféromètre de Michelson

Dans cette section nous comparons les caractéristiques instrumentales de la méthode de spectroscopie étudiée dans ce chapitre et de celle du chapitre 3 qui consiste à coupler une source de type peigne de fréquences à un spectromètre de Michelson.

Les deux méthodes comparées ici utilisent les peignes de fréquences. Elles peuvent donc toutes les deux tirer avantage des propriétés spatiales, temporelles et spectrales de la source. En outre, comme ce sont toutes les deux des approches de spectroscopie de Fourier, basées sur le même principe physique pour accéder à la mesure du spectre optique, celui de la démultiplication de fréquences, elles bénéficient de tous les avantages dont nous avons déjà discutés en page 12.

Parmi les points communs, l'échantillon peut être placé dans une cuve multipassage ou une cavité de haute finesse (avec les inconvénients évoqués dans le chapitre 2) afin d'augmenter la longueur effective d'absorption de plusieurs ordres de grandeur pour une meilleure sensibilité de détection sans pour autant augmenter l'encombrement. La grande directivité du faisceau peut également permettre le développement de méthodes de spectroscopie résolues spatialement. En effet, le faisceau laser permet de sonder une partie réduite d'un échantillon. Les deux méthodes peuvent être utilisées pour des techniques d'imagerie hyperspectrale ou dans des techniques de microscopie avec des sources laser.

D'autres avantages, dont bénéficient les deux méthodes, sont liés au fait que les sources peignes de fréquences peuvent générer des impulsions temporelles courtes, d'une durée d'une centaine de femtosecondes si elles sont basées sur des lasers à modes verrouillés en phase. Les peignes de fréquences ont donc en général une grande étendue spectrale, large de plusieurs dizaines de nanomètres. De plus, la génération d'impulsions courtes permet d'atteindre de fortes puissances instantanées qui peuvent être mises à profit pour élargir le domaine spectral de ces sources, comme nous l'avons vu à la page 19. Ainsi, l'étendue spectrale peut couvrir jusqu'à une octave. Or comme les solutions proposées dans ce mémoire bénéficient de l'avantage multiplex, elles tirent donc avantageusement partie de toute l'étendue spectrale de ces sources.

Enfin, dans les deux approches, les caractéristiques spectrales de la source peigne de fréquences, offrent aussi la possibilité de développer une méthode de détection synchrone à la fréquence de répétition (ou l'un de ses multiples) de la source qui sonde l'échantillon pour une meilleure sensibilité, et de réaliser des mesures de dispersion simultanément aux mesures d'absorption. Également, si la limite de résolution est suffisante, ce qui est moins simple avec un spectromètre de Fourier, la structure peigne de fréquences peut permettre l'auto-étalonnage de l'échelle en nombres d'ondes des spectres mesurés.

Le procédé qui permet la démultiplication du spectre optique, différent entre les deux approches, fait que les caractéristiques instrumentales ne sont pas les mêmes. Contrairement

à la méthode associant le peigne et l'interféromètre de type de Michelson, la méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences n'utilise aucun élément mécanique mobile. Comme dans la section précédente, les deux principales conséquences sont un accès à la haute résolution sans l'inconvénient de l'encombrement, et des temps d'acquisition extrêmement faibles.

L'approche de spectroscopie développée dans le chapitre 3, malgré l'utilisation de lasers à verrouillage de modes en phase, présente des limitations inévitables qui sont liées au fonctionnement même de l'interféromètre de Michelson, notamment en termes de temps d'acquisition et limite de résolution. La vitesse du miroir mobile de l'interféromètre limite le temps d'acquisition et le déplacement de ce même miroir restreint la limite de résolution ce qui rend plus difficile de résoudre les dents du peigne de fréquences. Le fonctionnement même de l'interféromètre de Michelson limite la qualité et la précision de l'échelle de nombre d'ondes (tant que les dents du peigne ne sont pas visibles sur le spectre) qui sont déjà suffisantes pour de nombreuses applications comme l'identification d'espèces moléculaires mais qui ne peuvent pas rivaliser avec celles obtenues avec des approches de spectroscopie laser utilisées en métrologie des fréquences.

Avec l'utilisation de deux peignes de fréquences comme spectromètre, les avantages liés au peigne concernant la qualité de l'échelle de nombre d'ondes est la même, mais comme il n'y a plus l'utilisation du Michelson, atteindre une limite de résolution meilleure que deux fois la fréquence de répétition du laser (c.-à-d. permettant de résoudre les dents du peigne) est beaucoup plus simple. Et même si à la fin du chapitre 3, nous avons évoqué le fait que l'utilisation de sources peignes de fréquences permettait d'envisager le développement d'interféromètres de type de Michelson compacts, où par exemple des systèmes de multipassage dans les bras du Michelson seraient utilisés pour atteindre de très grandes différences de marche avec un encombrement minimal, il est impossible à cause de contraintes mécaniques d'égaliser des limites de résolution de l'ordre du Hertz (10^{-11} cm^{-1}). Des limites de résolution entre cent mille et un million de fois meilleures sont donc possibles avec le spectromètre présenté dans ce chapitre.

Concernant le temps d'acquisition, même si dans le chapitre 3, le temps d'acquisition a été expérimentalement réduit de deux ordres de grandeur par rapport à l'utilisation d'une source incohérente, il reste limité à quelques minutes pour atteindre une résolution spectrale égale à la largeur des profils étudiés, principalement à cause de la vitesse de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre. Pour les mêmes raisons techniques, avec un interféromètre de Michelson les fréquences du spectre optique sont démultipliées dans le domaine des fréquences acoustiques.

Avec l'utilisation de deux peignes de fréquences, des spectres à haute résolution (largeur Doppler) sont obtenus en moins d'une milliseconde, soit presque 100000 fois plus rapidement, et les fréquences optiques sont démultipliées dans le domaine des radiofréquences, 1000 fois plus élevée.

Mais actuellement, l'utilisation d'une source peigne de fréquences couplée à l'interféromètre de Michelson apporte quelques avantages qui finiront par s'estomper avec l'amélioration de la méthode proposée dans ce chapitre. En effet, à l'heure actuelle elle est sûrement la

plus simple des deux approches d'un point de vue expérimental, car elle consiste à assembler ensemble deux éléments (la source peigne de fréquences et un spectromètre) qui sont disponibles commercialement et le spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson est développé depuis 50 ans (son degré de maîtrise est plus avancé). Concernant l'approche proposée dans ce chapitre, tous les éléments sont également disponibles commercialement, mais leur mise en œuvre est plus délicate. De plus, l'utilisation d'un interféromètre de type de Michelson ne nécessite l'emploi que d'une seule source laser, au lieu de deux qui doivent être les plus identiques possibles. C'est la séparatrice de l'interféromètre qui permet de créer une réplique parfaite du peigne de fréquences source, et c'est le bras mobile qui induit un décalage des dents du peigne sur cette réplique.

Or pour les deux méthodes, la qualité du spectre démultiplié et celle de son échelle de fréquences sont déterminées par la stabilité relative des paramètres des peignes qui battent sur le détecteur. Avec l'utilisation d'un spectromètre utilisant un interféromètre de Michelson, elle dépend principalement de la qualité de déplacement du miroir, chose parfaitement contrôlée aujourd'hui. Quels que soient le domaine spectral de la source, sa fréquence de répétition, et les fluctuations en fréquence du peigne au cours d'un enregistrement, l'échelle des nombres d'ondes a toujours la même qualité, car elle est déterminée par le fonctionnement de l'interféromètre de Michelson tant que l'on ne cherche pas à résoudre les dents du peigne pour auto-étalonner le spectre. Avec l'approche présentée dans ce chapitre, les performances et les qualités du spectromètre dépendent essentiellement de la stabilité des peignes de fréquences.

En conclusion, pour rendre les deux approches totalement équivalentes, il faudrait être capable de concevoir un interféromètre de Michelson dont le miroir mobile a les caractéristiques suivantes : une vitesse de déplacement de plusieurs kilomètres par seconde, et une différence de marche maximale d'au moins une centaine de kilomètres. Cependant, lorsqu'un spectromètre de Fourier commercial est utilisé, le dispositif expérimental se met rapidement et facilement en œuvre, et le peigne de fréquences peut être utilisé sans être stabilisé. En outre, l'utilisation du peigne permet d'améliorer significativement ses caractéristiques et lui apporte de nouvelles fonctionnalités.

4.6.3 Par rapport aux approches de spectroscopie alternatives

Simultanément à mon travail de thèse, des approches différentes utilisant les sources laser de grande étendue spectrale, dont les peignes de fréquences, ont été développées par d'autres groupes. Nous proposons ici de comparer leurs caractéristiques expérimentales par rapport à celles de la méthode de spectroscopie que nous étudions dans ce chapitre.

4.6.3.1 Approches utilisant les peignes de fréquences

Au début de ma thèse, il existait deux approches différentes de spectroscopie présentant la caractéristique de large couverture spectrale et utilisant le peigne de fréquences. L'une des deux est celle qui fait l'objet de ce chapitre. Même si les moyens mis en œuvre et les résultats obtenus sont différents de ceux qui ont été publiés par d'autres équipes, les caractéristiques

instrumentales ultimes sont les mêmes et ne sont donc pas discutées dans cette partie du chapitre.

La seconde approche a pour ambition de développer des techniques de spectroscopie large bande et ultra-sensibles grâce à l'utilisation d'une cavité de haute finesse [122; 123; 127]. Dans ces expériences, le spectre du peigne de fréquences est analysé avec un spectromètre à réseau (cf. paragraphe 2.3.2).

Cette méthode permet de bénéficier de certaines des caractéristiques du peigne que nous avons déjà évoquées, comme sa forte luminance spectrale, sa structure spectrale périodique faite de dents, ou la possibilité de générer un supercontinuum grâce aux fortes intensités crêtes produites. En théorie, elle permet de profiter également de l'étendue spectrale de la source et offre des sensibilités extrêmes. Mais expérimentalement, à cause de la dispersion des miroirs ayant des hauts coefficients de réflexion, plus la méthode proposée est sensible, et plus il est difficile de profiter de l'étendue spectrale de la source. Seuls Thorpe et al. [13] ont réussi pour la première fois à injecter plus de 1300 cm^{-1} (100 nm) dans une cavité de finesse 4500. Les sensibilités à 1 s de temps de mesure et par élément spectral rapportées [128] sont du même ordre de grandeur que celles qui sont obtenues dans ce chapitre (dans la section 4.5.1) lorsque la cuve multipassage est utilisée. Cependant, la solution que nous avons développée est moins délicate à mettre en œuvre et permet de profiter pleinement de l'étendue spectrale des sources et même de supercontinua. En outre dans notre cas, la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral vient principalement du temps d'acquisition qui est plus d'un million fois plus court et du domaine spectral sondé, et non d'une réelle grande sensibilité de détection. Il est intéressant de constater que l'utilisation d'une cavité de type Fabry-Pérot de moyenne finesse représente aussi un bon compromis entre sensibilité et domaine spectral.

Le plus gros point faible de cette méthode, mettant en application la cavité de haute finesse, est l'utilisation d'éléments dispersifs pour analyser les fréquences optiques de la source. La limite de résolution des spectres est faible, au mieux 0.1 cm^{-1} (3 GHz), et le nombre d'éléments spectraux est limité car les barrettes de détecteurs possédant un grand nombre d'éléments ne sont pas disponibles dans l'infrarouge. La limitation du spectromètre à réseau a conduit au développement de méthodes accumulant les éléments dispersifs [122] ou à des mises en application délicates [123] afin d'augmenter la résolution spectrale et résoudre les dents du peigne de fréquences. Cependant, avec de tels spectromètres, seuls quelques dizaines de nanomètres sont acquis en une acquisition. Ces mises en œuvre proposant une grande sensibilité gagneraient donc à être couplées à un spectromètre de Fourier.

L'atout principal de la cavité de haute finesse par rapport à la cuve multipassage, c'est de conserver la possibilité d'une approche de spectroscopie présentant les caractéristiques de sensibilité de détection et d'une très bonne sélection spatiale.

4.6.3.2 Approches de spectroscopie par laser accordable

Parmi les méthodes de spectroscopie d'absorption concurrentes, l'une d'elles consiste à utiliser des sources laser fortement accordables et à enregistrer l'intensité du signal lumineux au cours du temps à l'aide d'un détecteur unique. Ces techniques de spectroscopie ont pour

objectif de sonder le plus grand domaine spectral le plus rapidement possible, et elles utilisent généralement des sources laser dont l'une des caractéristiques doit être une grande accordabilité en un minimum de temps. Celles qui utilisent des lasers monofréquences sont celles qui donnent les meilleurs résultats en termes de sensibilité et de limite de résolution.

Les deux approches les plus utilisées de spectroscopie par laser accordable sont la CRDS et la CEAS (cf. chapitre 2). À ces deux approches, s'ajoute la NICE-OHMS qui est la plus sensible des approches de spectroscopie par laser et qui consiste à associer les avantages de la CEAS aux avantages des techniques de modulation (également rapidement abordée dans le chapitre 2).

En comparant globalement ces trois approches par rapport à celle qui est discutée dans ce chapitre, leur principal inconvénient est la largeur du domaine spectral étudié, rarement plus que quelques nanomètres. D'une part, ce sont des approches séquentielles qui ne bénéficient pas de la caractéristique multiplex, et d'autre part l'utilisation de sources accordables et de cavités de haute finesse restreint les zones spectrales d'utilisation et donc le nombre d'éléments spectraux enregistrés en une acquisition. Les méthodes basées sur des sources lasers accordables représentent donc des moyens d'analyse souvent spécifiques pour le visible et le proche et moyen infrarouge, inadaptées à l'analyse ou la détection d'un grand nombre d'espèces moléculaires différentes. Dans le domaine de l'UV comme dans le domaine de l'infrarouge lointain, c'est la qualité des miroirs qui limite la sensibilité et donc le développement de ces approches sensibles. Dans l'infrarouge lointain, le manque de sources appropriées en est également une des causes.

Parmi les avantages communs à ces trois approches, comme toutes les techniques d'absorption laser, mais à la différence des techniques utilisant des cuves d'absorption multipassage, la technique utilisant des cavités optiques présente également l'avantage de pouvoir atteindre une grande sélection spatiale [204]. La résolution spatiale est en effet limitée que par le diamètre du faisceau dans la cavité.

Plus spécifiquement, par rapport à la CRDS, l'approche développée dans ce chapitre présente principalement un inconvénient. Contrairement à la CRDS, c'est une méthode directe de mesure d'absorption comme la plupart des approches en spectroscopie de Fourier, qui est sensible aux fluctuations d'intensité laser. C'est un inconvénient certain quand on sait que l'émission laser présente souvent un bruit d'amplitude assez important. Le problème ne se pose pas avec la CRDS puisque le temps de déclin est indépendant de l'intensité initiale.

Les deux approches partagent de nombreux points communs comme la rapidité de mesure (qui dépend du moyennage qu'il y a à effectuer pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant), et comme la possibilité de déterminer les concentrations des espèces sondées. Avec la CRDS, l'utilisation d'un laser de grande cohérence temporelle permet d'obtenir une résolution spectrale qui n'est limitée que par la largeur d'un mode de résonance de la cavité qui est en théorie fonction du coefficient de réflexion des miroirs. Elle peut être de l'ordre de 10 kHz ($3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$) [205]. La pureté spectrale étant très inférieure à la largeur Doppler d'une raie d'absorption, les transitions ro-vibrationnelles sont parfaitement résolues. Des résolutions spectrales équivalentes et également meilleures sont possibles avec l'approche développée ici et de manière plus aisée, car l'utilisation de miroirs de très haut coefficient de réflexion n'est

pas nécessaire et la difficulté à accorder le laser avec les modes de résonance d'une cavité optique ne se pose pas.

Mais la CRDS possède également deux inconvénients majeurs. Elle exige une grande dynamique de mesure afin de mesurer de longs temps de déclin, mais c'est une contrainte qui est également rencontrée avec les méthodes de spectroscopie de Fourier. En outre, la CRDS est une méthode de mesure en deux temps, éloignés l'un de l'autre. En effet, les temps de déclin sans échantillon dans la cavité et avec échantillon doivent être mesurés pour retrouver l'information spectrale recherchée. Le délai entre les deux mesures peut altérer l'exactitude du résultat sous l'effet de lentes dérives par exemple.

La CEAS est expérimentalement plus simple et présente des avantages et des inconvénients différents par rapport à la CRDS. Pour la CEAS, il n'est pas nécessaire de disposer d'une grande dynamique de mesure, cependant c'est une méthode extrêmement sensible aux fluctuations de l'intensité lumineuse de source. En outre la détection du signal se fait en régime continu et donc le signal détecté est localisé dans le domaine continu ou à très basse fréquence. La sensibilité de détection bien que très bonne grâce à la cavité de haute finesse, est donc moins bonne qu'en CRDS. Par rapport à la CRDS et la CEAS, avec l'approche décrite dans ce chapitre les fréquences du signal mesuré sont à plus hautes fréquences, typiquement dans le domaine des radiofréquences, et donc moins sensible au bruit en $1/f$. Également, il est potentiellement possible de développer des méthodes de détection synchrone pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit et mesurer l'information d'absorption et de dispersion simultanément. Pour pallier le principal défaut de la CEAS, c'est-à-dire sa grande sensibilité au bruit d'origine technique, le groupe de J.L. Hall a associé aux méthodes de CEAS des techniques de modulations. La méthode développée, appelée NICE-OHMS permet d'atteindre des sensibilités de $10^{-14} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ (cf. chapitre 2). Mais elle souffre de l'utilisation de lasers accordables, et les démonstrations expérimentales n'ont permis de sonder que 3 GHz (0.1 cm^{-1}) dans le proche infrarouge.

Par rapport aux techniques de spectroscopie utilisant des lasers accordables, la méthode de spectroscopie de Fourier avec deux peignes de fréquences apporte des opportunités nouvelles. Même si elle ne permet pas d'atteindre des sensibilités aussi bonnes, elle offre une alternative pour la détection de traces dans le cas où plusieurs espèces différentes cherchent à être détectées simultanément, tout en proposant des temps d'acquisition aussi courts et des limites de résolution équivalentes.

4.6.3.3 Approches utilisant d'autres lasers de grande étendue spectrale

Avec l'utilisation de lasers monofréquences accordables, c'est principalement le temps nécessaire à accorder la source, à balayer le domaine spectral, qui limite le temps d'acquisition.

Une des idées afin de minimiser le temps d'une acquisition, consiste à remplacer la source accordable par une source à impulsions courtes de grande étendue spectrale [143; 144; 145; 146]. L'utilisation de cette source offre la possibilité de rendre le temps d'acquisition aussi court que l'électronique d'acquisition l'y autorise. Un dispositif expérimental typique est montré sur le haut de la figure 4.27. Pour créer l'équivalent d'une source accordable

à partir d'une source à impulsions courtes, les impulsions émises sont fortement dispersées à l'aide de plusieurs kilomètres de fibres. À la sortie de la fibre, un événement temporel peut être associé à une fréquence optique. La source est équivalente à un laser accordable dont la vitesse de balayage peut être choisie aussi grande que souhaitée, en minimisant la longueur de la fibre utilisée. Typiquement, des spectres de 1000 cm^{-1} (200 nm) avec d'une limite de résolution de 0.4 cm^{-1} (12 GHz) peuvent être enregistrés à une cadence de 2 MHz [206].

Cette méthode de spectroscopie large bande est actuellement l'une des plus rapides et en théorie ne souffre d'aucune limitation sur le domaine spectral qu'il est possible de sonder en une acquisition, mais il doit rester compatible avec la transmission de la fibre utilisée pour disperser le signal. La durée d'un enregistrement peut être extrêmement courte, de quelques microsecondes ou nanosecondes pour acquérir l'ensemble du domaine spectral de la source. Mais pour obtenir un spectre dont le rapport signal sur bruit est meilleur que 10, plusieurs centaines d'acquisitions successives doivent être co-additionnées. Actuellement, cette méthode propose donc des temps d'acquisition équivalents à ceux que nous proposons, pour des limites de résolution identiques (plus faible que la largeur Doppler des transitions). Enfin, cette méthode de spectroscopie est la seule, avec celles qui sont étudiées dans ce mémoire, à pouvoir réellement tirer avantage de l'étendue spectrale disponible grâce à la génération de supercontinua pour la spectroscopie.

Comparée à l'utilisation d'un spectromètre basé sur deux peignes de fréquences, la plus grande difficulté de la méthode est d'enregistrer des spectres avec une bonne limite de résolution. En effet, cette dernière est limitée par la vitesse d'échantillonnage temporelle du signal qui doit être de l'ordre de plusieurs gigahertz. Il semble donc impossible aujourd'hui, à cause des limitations de bande passante des détecteurs et des appareils de mesure, de résoudre la structure en peigne de fréquences ou même d'atteindre des limites de résolution équivalentes à celles que nous avons démontrées. Parmi les derniers résultats, ceux de Hult et al. [146] permettent de sonder plus de 2700 cm^{-1} (600 nm) avec une résolution de 0.12 cm^{-1} (5 GHz) autour de 6500 cm^{-1} ($1.5\text{ }\mu\text{m}$). Grâce aux éléments mis en œuvre, l'enregistrement des 2700 cm^{-1} est possible en seulement 800 ns. Comme démonstration des spectres de CH_4 et H_2O sont acquis. Les spectres obtenus, dont un exemple est représenté par la figure 4.27, sont le résultat de 1000 spectres successivement enregistrés et moyennés. Le temps d'enregistrement reste cependant extrêmement court puisqu'il ne dépasse pas la milliseconde. Le rapport signal sur bruit est néanmoins limité à 200 au mieux. La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de l'ordre de grandeur de $10^{-5}\text{ cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$.

Par rapport à la méthode présentée dans ce chapitre, l'intérêt de cette méthode est principalement la possibilité de faire des études très rapides sur un très grand domaine spectral. Cependant la sensibilité de détection et la résolution spectrale restent limitées et il n'est pas possible de retrouver une échelle de fréquences optiques précise. En outre, de par son principe c'est une méthode séquentielle de diagnostic. Les éléments spectraux sont enregistrés successivement et non simultanément. Elle ne bénéficie donc pas de l'avantage multiplex, tant sur le plan de l'amélioration du rapport signal sur bruit (lorsque le bruit dominant est lié au bruit de détecteur) que sur la qualité de l'étalonnage uniforme de l'échelle de nombre d'ondes. Également, comme la précision de l'échelle des nombres d'ondes dépend de la connaissance

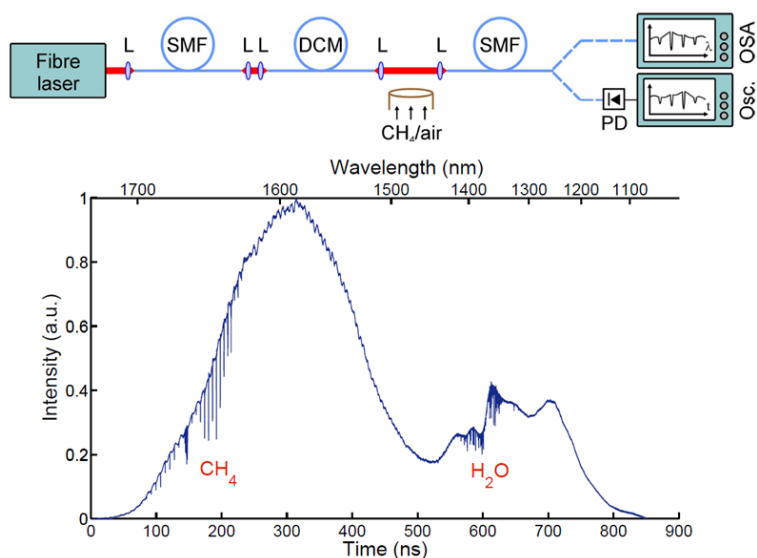


FIGURE 4.27 – En haut, le dispositif expérimental consistant à disperser un supercontinuum afin d’enregistrer un signal fonction du temps qui est aussi fonction de la longueur d’onde. SMF: fibre monomode, DCM : fibre dont les caractéristiques en dispersion sont connues, PD : photodiode, OSC : oscilloscope. En dessous la moyenne de 1000 spectres enregistrés. Chaque spectre est acquis en moins de $1 \mu\text{s}$ et propose une grande étendue spectrale. Seule la résolution reste limitée à cause de la technologie d’acquisition à 0.17 cm^{-1} (5 GHz). Figure reproduite d’après la référence [146].

des propriétés dispersive de la fibre, la dispersion chromatique de cette dernière doit être caractérisée sur une large bande spectrale, ce qui est délicat à réaliser.

D’autres méthodes de spectroscopie de Fourier utilisent des lasers continus mais fortement multimodes. C’est par exemple le cas de la méthode développée par Kraetschmer et al. [207]. Elle consiste à associer un seul laser multimode à un seul détecteur et ne fait appel à aucun interféromètre classique. Cette approche, un peu particulière, permet d’enregistrer des spectres très rapidement, à haute résolution et sur la totalité du domaine spectral de la source. L’idée consiste à développer un laser dont l’espacement des modes longitudinaux est fonction de la longueur d’onde de ces modes. Pour cela un ensemble de réseaux est inséré dans la cavité d’un laser fibré, afin que la longueur de la cavité dépende de la longueur d’onde. Avec un peigne de fréquences, tous les modes longitudinaux (les dents) sont en phase et espacés de la fréquence de répétition des impulsions laser. En envoyant directement ce peigne de fréquences sur un détecteur, les fréquences du signal à la sortie de la photodiode vont être le résultat des battements entre les dents du peigne, c’est-à-dire un ensemble de fréquences dont les valeurs sont les multiples la fréquence de répétition des impulsions temporelles. Toute l’information spectrale est donc mélangée et ne peut pas être retrouvée sans un spectromètre. Dans le cas où la distance entre deux modes consécutifs du spectre émis varie en fonction de la position en fréquence du mode, en envoyant directement le signal optique sur un photodétecteur alors chaque battement entre deux dents de peigne se situe à une fréquence radio unique (autour de 60 MHz), qui est fonction des fréquences optiques des deux dents battant ensemble. Ainsi, en procédant à l’analyse harmonique du signal issu de la photodiode, il est possible de retrouver le spectre optique de la source. La source elle-même est le spectromètre.

Cette méthode possède donc de nombreux avantages équivalents à ceux de la méthode développée dans ce chapitre. C'est une approche de spectroscopie de Fourier, elle bénéficie de l'avantage multiplex, de faibles temps d'acquisition, ne nécessite pas d'interféromètre de type de Michelson, la limite de résolution ne dépend que du temps d'acquisition du signal du détecteur, elle bénéficie d'une démultiplication des fréquences optiques vers le domaine des radiofréquences, et semble même plus simple car elle n'a pas besoin d'asservissement et ne nécessite qu'une source. Une démonstration expérimentale a permis [207] d'enregistrer le spectre d'un laser continu dont le domaine spectral s'étend de 6443 cm^{-1} à 6456 cm^{-1} (1549-1552 nm) en seulement 1 ms avec une limite de résolution d'environ 0.26 cm^{-1} (8 GHz) et un rapport signal sur bruit d'environ 300. Pour information, il est précisé que seulement $10 \mu\text{s}$ sont suffisantes pour acquérir un spectre mais le rapport signal sur bruit est dans ce cas trop faible.

Néanmoins, cette approche présente plusieurs difficultés. Son principal inconvénient vient de la source qu'elle utilise. Il s'agit d'un laser non conventionnel dont l'espacement des modes longitudinaux émis est une fonction de la longueur d'onde. Le laser développé [207] semble très délicat à mettre en œuvre et son domaine spectral reste assez restreint par rapport aux peignes de fréquences. En outre, comme cette méthode n'utilise pas le peigne de fréquences, c'est-à-dire que les modes émis ne sont pas en phase, donc la source n'émet pas de pulses intenses dans le domaine temporel. Elle ne permet ni de réaliser des mesures de la dispersion, ni d'utiliser des fibres non-linéaires afin d'élargir son domaine spectral. De plus, même si en théorie il est possible d'atteindre une limite de résolution spectrale suffisante pour voir les modes d'émission du laser, ils ne pourraient pas servir à auto-étalonner l'échelle de nombres d'ondes des spectres acquis, comme c'est le cas avec le peigne de fréquences. C'est pour toutes ces raisons que jusqu'à présent une unique démonstration de faisabilité à basse résolution, c'est-à-dire quelques 10^{-1} cm^{-1} (quelques gigahertz), a été réalisée.

Enfin, une des autres méthodes sensibles qui permet de sonder des domaines spectraux relativement larges est l'absorption intracavité laser [58] qui consiste à placer l'absorbant au sein d'une cavité laser multimode. Lorsque l'analyse spectrale est réalisée à l'aide d'un spectromètre classique (interféromètre de Michelson), elle bénéficie des avantages de la spectroscopie de Fourier traditionnelle, mais aussi de ses inconvénients que nous avons déjà évoqués précédemment. De plus, cette méthode est délicate à mettre en œuvre, car la présence de l'absorbant dans la cavité laser peut en particulier induire des erreurs systématiques, et le domaine spectral est fortement limité par la source à quelques nanomètres dans les meilleurs cas. À part de très grandes sensibilités de détection en $10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ à 1 s de temps de mesure et par élément spectral, équivalentes à celles obtenues lorsque le peigne de fréquences est couplé à une cavité de haute finesse (cf. section 2.3.2), la méthode offre moins de possibilités que l'approche du chapitre 3, en termes de couverture spectrale, mesure de dispersion, détection synchrone dans le domaine radiofréquence, car elle utilise des lasers continus et multimodes.

D'autres approches utilisant des cavités passives avec des lasers à électrons libres [116], avec des arcs à xénon [208], ou encore des lasers multimodes [209], émettant sur quelques nanomètres simultanément ont été proposées. Mais, jusqu'à présent ces approches sont peu

sensibles (de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-9} $\text{cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ à 1 s de temps de mesure et par élément spectral) et restent au stade de démonstration de faisabilité.

4.7 Conclusion

4.7.1 Résumé

La méthode développée dans ce chapitre consiste en un nouveau spectromètre de Fourier qui révolutionne totalement les possibilités des spectromètres de Fourier développés jusqu'à présent. Son principe consiste à faire battre ensemble deux peignes de fréquences générés à partir de deux sources à modes verrouillés en phase. Le signal de battement, enregistré à l'aide d'un simple photodétecteur, contient l'information spectrale des deux sources et de l'échantillon sondé par l'un des deux (ou bien les deux) peignes. Ce signal, fonction du temps, est un interférogramme. Son analyse harmonique permet de restituer le spectre d'absorption et/ou de dispersion du milieu sondé.

Comme pour tout spectromètre de Fourier, le phénomène physique qui permet de mesurer les fréquences optiques est le battement entre deux ondes de phases ou de fréquences différentes. Contrairement aux spectromètres de Fourier utilisés traditionnellement, ce nouveau spectromètre ne fait plus usage d'un interféromètre de type de Michelson. Ce sont les sources elles-mêmes qui représentent l'interféromètre. L'absence d'élément mécanique mobile dans ce spectromètre permet d'enregistrer des spectres avec des caractéristiques sans précédent en termes de limite de résolution et de temps d'acquisition notamment. Ce spectromètre est équivalent à un spectromètre de Fourier traditionnel dont l'interféromètre de Michelson, associé à un peigne de fréquences, a un miroir mobile se déplaçant à plusieurs centaines de mètres par seconde, sur une distance de plusieurs dizaines de kilomètres.

Le dispositif que nous avons mis en place est constitué de deux lasers à fibres à modes verrouillés en phase quasi-identiques. Ils émettent des peignes de fréquences dont l'étendue spectrale s'étend sur plus de 400 cm^{-1} (100 nm) dans le domaine de l'infrarouge proche. La fréquence de répétition de chacun des peignes est d'environ 100 MHz. Le signal de battement généré à partir de ces sources a ses fréquences filtrées au-delà de 50 MHz, puis il est échantillonné dans le temps et enregistré. Par rapport à l'utilisation d'un interféromètre de Michelson, les composantes en fréquence de l'interférogramme sont situées à des fréquences typiquement 1000 fois plus élevées. Ainsi, le signal est moins sensible (d'un facteur 1000) au bruit d'origine technique.

La place de l'échantillon à analyser dans le spectromètre doit être considérée. Lorsque l'échantillon est placé sur le trajet des deux faisceaux laser, des mesures classiques d'absorption sont possibles. Grâce aux peignes dont les modes d'émission ont tous la même phase, il est possible d'accéder à la mesure de la dispersion simultanément à l'absorption à l'aide d'une détection synchrone. Si l'échantillon est placé sur le trajet d'un seul des deux peignes, une mesure d'absorption est toujours possible, mais l'intensité des profils est diminuée d'un facteur deux par rapport à l'approche précédente. La mesure de dispersion est toujours envisageable grâce à une détection synchrone ou, comme avec un interféromètre de Michelson,

en enregistrant deux interférogrammes avec et sans échantillon. Comme cela est pratiqué traditionnellement, les interférogrammes peuvent être enregistrés successivement mais alors le délai entre les deux mesures peut altérer l'exactitude du résultat, ou bien simultanément en dupliquant simplement le montage pour créer deux spectromètres identiques à partir des mêmes sources peignes de fréquences.

Comme première démonstration des possibilités de ce nouveau spectromètre, des spectres d'acétylène ont été enregistrés avec des limites de résolution modérées. Grâce à l'absence de tout mouvement mécanique et à la grande luminance spectrale des sources, des temps d'acquisition de quelques dizaines de microsecondes sont suffisants à acquérir des spectres avec une limite de résolution égale à la largeur Doppler des transitions moléculaires observées et un rapport signal sur bruit d'une centaine. Par exemple, en 32 μs plus de 2000 éléments spectraux sont enregistrés simultanément avec un rapport signal sur bruit d'environ 100. La limite de résolution est alors de 0.24 cm^{-1} (7 GHz). Pour atteindre une meilleure sensibilité de détection en profitant avantageusement de la forte puissance des sources, une cuve multipassage est mise en place. Une longueur d'absorption de 40 m a permis de montrer une sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral de $5.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Une telle valeur est à nuancer car elle est surtout le résultat de temps d'enregistrement extrêmement courts et non la conséquence d'un rapport signal sur bruit exceptionnel.

Ces résultats mettent en évidence des temps d'acquisition de plusieurs ordres de grandeur meilleurs qu'avec un spectromètre à transformation de Fourier classique. La méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences se classe parmi les expériences de spectroscopie les plus rapides et les plus performantes si on considère les trois facteurs que sont la largeur du domaine spectral, la limite de résolution et le temps d'acquisition. Comme en spectroscopie de Fourier traditionnelle, dans le cas où les dents du peigne ne sont pas résolues, des étalons peuvent être utilisés pour étalonner l'échelle de nombre d'ondes du spectre.

De plus, la méthode n'utilise que des éléments disponibles commercialement. Elle est donc simple à mettre en œuvre et accessible. Pour le moment, elle reste néanmoins très coûteuse, à cause du prix des lasers dont la commercialisation est très récente et se fait exclusivement sur demande.

Pour améliorer la résolution spectrale, il suffit d'augmenter la durée d'acquisition de l'interférogramme. Atteindre des limites de résolution meilleure que la largeur Doppler apporte de nombreux avantages, mais en contrepartie les peignes de fréquences doivent être asservis. Lorsque la limite de résolution est meilleure que la fréquence de répétition du peigne qui sonde l'échantillon, c'est-à-dire lorsque les dents du peigne sont résolues, le spectre enregistré acquiert les propriétés d'un spectre d'émission. En spectroscopie de Fourier, cela implique principalement que le rapport signal sur bruit dans le spectre s'améliore avec la résolution spectrale. En outre, les dents du peigne peuvent être utilisées comme une véritable règle de mesure de l'échelle des nombres d'ondes si les deux peignes sont totalement référencés. Enfin, grâce à l'amélioration de la limite de résolution, la fonction d'appareil du spectromètre devient de plus en plus négligeable, et il n'est plus nécessaire d'y porter attention pour l'étude des profils spectraux.

Expérimentalement, pour démontrer les possibilités de très bonnes limites de résolution, les fréquences de répétition des peignes sont directement référencées sur le signal délivré par un MASER à hydrogène. Le second degré de liberté des peignes est contrôlé grâce à un laser monomode dont la fréquence d'émission peut être stabilisée sur un peigne de fréquences de référence, lui-même stabilisé sur le signal du MASER. Dans ces conditions il nous a été possible d'atteindre des limites de résolutions de quelques dizaines de kilohertz en quelques secondes. Plus de 500 millions d'échantillons acquis en 3.3 secondes permettent d'obtenir des spectres sur 400 cm^{-1} (100 nm) avec une limite de résolution de $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (420 kHz). Le spectre se compose de plus de 150000 dents équidistantes.

Comme nous étions limités par le dispositif d'acquisition, pour améliorer encore la résolution spectrale, nous avons restreint le domaine spectral à 4 cm^{-1} (1 nm). Ainsi en seulement 6 secondes d'enregistrement, un spectre avec une limite de résolution de $3.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (1.15 kHz) non apodisée dans le domaine optique a été enregistré. Comme élément de comparaison, avec un spectromètre basé sur un interféromètre de Michelson, la différence de marche maximale devrait être de plus d'une centaine de kilomètres pour atteindre une résolution spectrale équivalente.

Pour mettre en évidence les qualités de précision de la méthode proposée, des mesures de déplacement et d'élargissement par pression ont été effectuées sur la raie $P(27)$ de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de l'acétylène. Les mesures effectuées et celles qui sont obtenues par des méthodes de spectroscopie d'absorption saturée sont en parfait accord, et une précision de l'échelle des nombres d'ondes meilleure que 10^{-14} a été démontrée. Atteindre une telle précision n'est pas possible avec des spectromètres de Fourier traditionnels.

Avec l'utilisation de peignes de fréquences pour sonder un échantillon, il faut s'assurer que la fréquence de répétition est inférieure à la largeur à mi-hauteur des profils moléculaires sondés. Dans le cas contraire, comme la source émet sur des fréquences discrètes, le nombre de dents ne sera pas suffisant pour décrire correctement les transitions moléculaires. C'est un phénomène qui n'existe pas avec l'utilisation d'une source incohérente.

Dans le domaine du proche infrarouge, la largeur des transitions moléculaire est de l'ordre de 400 MHz. Avec nos lasers qui ont une fréquence de répétition de 100 MHz, l'espace entre deux dents consécutives du peigne est suffisamment petit pour échantillonner correctement toutes les transitions moléculaires sur l'ensemble du domaine spectral. Cependant, nous avons mis au point un dispositif permettant de diminuer le pas d'échantillonnage spectral. L'idée consiste à modifier la position des raies des peignes de fréquences entre des acquisitions successives. En superposant les différents spectres enregistrés, nous avons montré qu'il est possible en 10 minutes d'améliorer le pas d'échantillonnage du spectre de deux ordres de grandeur pour atteindre 1 MHz.

4.7.2 Perspectives

L'utilisation de ce nouveau spectromètre basé sur l'emploi de deux sources peignes de fréquences peut être très intéressant pour répondre aux préoccupations rencontrées dans le domaine de la spectroscopie d'absorption (cf. chapitre 2).

Comme toute approche de spectroscopie de Fourier, c'est une approche d'analyse qui permet de sonder simultanément un grand nombre de transitions moléculaires appartenant soit à une seule espèce, soit à plusieurs molécules différentes. Mais par rapport aux approches actuelles, elle propose des temps d'acquisition plus courts, un accès à la haute résolution spectrale et à une grande précision de mesure avec un dispositif plus simple et plus compact. Elle possède donc un potentiel certain pour améliorer la compréhension de phénomènes physiques fins permettant la validation des théories fondamentales de la mécanique quantique, mais aussi pour observer de nouveaux phénomènes conduisant au dépassement des théories physiques actuelles.

Une seconde catégorie d'applications est d'intérêt atmosphérique. Les données atmosphériques prises par des instruments de télédétection nécessitent des données spectroscopiques de références. Le nombre d'applications sans cesse croissant où la spectroscopie est utilisée pour sonder un environnement, augmente l'importance de banques de données atmosphériques très précises de molécules stables et instables impliquées dans la physico-chimie de l'atmosphère, et dans plusieurs régions spectrales.

Concernant la détection de traces, l'approche proposée dans ce chapitre peut concurrencer les méthodes de spectroscopie laser actuelles, surtout parce qu'elle permet de détecter plusieurs espèces différentes simultanément. Cependant, pour être considérée comme une méthode équivalente en terme de temps d'acquisition, il est nécessaire que la limite de résolution Doppler soit atteinte la plus rapidement possible avec un bon niveau de signal. Pour cela, par rapport à ce qui a été fait dans ce chapitre, la chaîne de détection électronique doit être améliorée, et notamment sa dynamique de gain afin de mesurer convenablement l'ensemble de l'interférogramme dont la dynamique peut être supérieure à 10^5 . En outre, le temps de calcul de la transformée de Fourier du signal ne pose aujourd'hui pas de souci particulier avec les moyens informatiques actuels pour des limites de résolution Doppler. Le système d'analyse proposé ici semble donc adapté pour le diagnostic environnemental rapide qui constitue aujourd'hui une préoccupation grandissante.

Une solution possible, pour améliorer la dynamique de mesure de l'échantillonneur, est de concevoir un dispositif dont le gain commute en fonction du signal temporel ou du nombre d'échantillons enregistrés. Encore plus simplement, étant donné les temps d'acquisition extrêmement rapides de quelques dizaines de microsecondes, une idée consiste à enregistrer le même signal interférométrique, réparti sur plusieurs voies d'acquisition, mais avec des gains différents sur chacune des voies. Connaissant la valeur des gains, à partir de plusieurs interférogrammes, il serait alors possible d'en reconstruire un seul, les interférogrammes enregistrés sur les voies avec le plus de gains servant à reconstituer les parties à plus haute résolution. Une seconde solution pourrait être de suréchantillonner le signal. En effet, cette technique peut permettre d'augmenter le nombre de bits effectifs du convertisseur analogique-numérique ou bien encore de diminuer le bruit présent dans la bande utile et d'augmenter le rapport signal sur bruit. Cependant, comme échantillonner plus vite implique des convertisseurs moins résolus, cette solution n'a que peu d'intérêt à l'heure actuelle.

Actuellement au sein de notre groupe se poursuit la caractérisation, l'amélioration et la

mise en application de l'instrument. La caractérisation des performances du spectromètre pour la spectroscopie résolue en temps est un des objectifs pour l'étude de plasmas et/ou d'espèces moléculaires instables. L'extension vers l'infrarouge est aussi un des objectifs à court terme.

Chapitre 5

CONCLUSION

Ce travail de thèse décrit des travaux de recherche réalisés au sein de l'équipe Spectroscopie ultrasensible à haute résolution du LPPM, dans le domaine de la spectroscopie optique infrarouge depuis 2006. Le principal résultat est la réalisation de deux approches originales de spectroscopie d'absorption et de dispersion basées sur l'utilisation des sources peigne de fréquences. Ces travaux sont motivés par des nouveaux enjeux en spectroscopie fondamentale et appliquée pour lesquels des méthodes présentant simultanément des caractéristiques de sensibilité, large couverture spectrale, haute résolution spectrale, grande exactitude et faible temps d'acquisition sont nécessaires.

5.1 Résumé des résultats

Cette thèse est composée de deux grandes parties. La première est consacrée à l'étude d'une approche consistant à adapter les outils classiques de la spectroscopie de Fourier aux peignes de fréquences. La seconde partie est dédiée à la mise en œuvre et à la caractérisation d'un nouveau spectromètre de Fourier basé sur les peignes de fréquences et pour lequel l'interféromètre de type de Michelson n'est plus utilisé.

5.1.1 Le peigne de fréquences et le spectromètre de Fourier

Dans une première partie du chapitre 3, nous avons utilisé le spectromètre de Fourier pour analyser le peigne de fréquences comme si ce dernier était une source incohérente. Ensuite, en considérant les propriétés spectrales de la source, nous avons adapté la chaîne de détection du spectromètre afin d'améliorer et d'apporter de nouvelles caractéristiques à l'approche développée. Au cours de ces mises en œuvre expérimentales, nous avons mis en évidence un phénomène physique qui ne semble jamais avoir été rapporté et permettant une approche de spectroscopie de dispersion ayant les propriétés de sensibilité et de grande étendue spectrale. Enfin, dans la dernière partie du chapitre 3, nous avons comparé les performances des outils développés et des mesures effectuées avec ceux de la spectroscopie de Fourier traditionnelle.

Substitution de la source incohérente par un laser à modes verrouillés en phase

Les peignes de fréquences générés à partir des lasers à modes verrouillés en phases se montrent particulièrement intéressants pour la spectroscopie d'absorption, d'une part parce que ce sont des lasers donc des sources de grande luminance spectrale, et d'autre part leur étendue spectrale peut couvrir plusieurs centaines de nanomètres. Par ailleurs, Les méthodes de spectroscopie basées sur l'association du peigne de fréquences et d'un spectromètre dis-

persif ne permettent pas d'enregistrer à haute résolution la totalité du domaine spectral de la source.

Le spectromètre de Fourier étant l'instrument idéal pour l'analyse d'un grand domaine spectral à haute résolution, nous avons donc remplacé la source de lumière incohérente traditionnellement utilisée par un laser à modes verrouillés en phase.

Deux lasers différents, émettant des impulsions femtosecondes, ont été utilisés. Le premier, que j'ai développé grâce à une collaboration avec le Dr F. Druon et Dr P. Georges du laboratoire Charles-Fabry de l'Institut d'optique en France, et avec les Professeurs E. Sorokin de l'Université Technique de Vienne et I. T. Sorokina de l'Université des Sciences et Technologies de Norvège, est basé sur un cristal de $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ et son spectre est centré dans le proche infrarouge autour de 6500 cm^{-1} ($1.5 \mu\text{m}$). Le second est un laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ développé par les Professeurs E. Sorokin et I. T. Sorokina. Il s'agit du premier oscillateur sub-femtoseconde laser à modes verrouillés en phase dont le spectre d'émission est situé dans l'infrarouge moyen, autour de 4100 cm^{-1} ($2.4 \mu\text{m}$).

Grâce à la luminance spectrale des lasers qui est 10^5 fois plus importante que celle d'une lampe incohérente, nous avons démontré un temps d'acquisition réduit de deux ordres de grandeur pour acquérir un spectre dont le rapport signal sur bruit est équivalent à ceux obtenus en spectroscopie de Fourier traditionnelle. En une dizaine de secondes, des spectres couvrant plus de 650 cm^{-1} (160 nm) dans l'infrarouge proche et plus de 580 cm^{-1} (60 nm) dans l'infrarouge moyen ont été enregistrés avec un rapport signal sur bruit de plus de 1000 et une limite de résolution spectrale de 0.12 cm^{-1} (3.6 GHz) (limitée par les capacités du spectromètre).

Nous avons également montré qu'il est possible d'utiliser la génération de supercontinua à partir des sources femtosecondes en spectroscopie de Fourier, afin de sonder de nouvelles zones spectrales inaccessibles différentes de celle du laser. Avec une fibre à cristaux photonique, le domaine spectral du laser $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ a été élargi sur presque une octave.

Enfin, la forte puissance moyenne du laser est mise à profit pour augmenter la longueur effective d'absorption et donc la sensibilité de détection grâce à une cuve multipassage. Nous avons obtenu des spectres dont la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Cette sensibilité est équivalente à celles qui sont obtenues avec des méthodes de spectroscopie utilisant les cavités de haute finesse et qui sont plus difficiles à mettre en œuvre. Des spectres à très haute résolution (largeur Doppler) ont également été enregistrés afin de démontrer la capacité du spectromètre de Fourier à enregistrer l'ensemble du domaine spectral de la source femtoseconde à haute résolution et avec une bonne sensibilité de détection. Par rapport à la spectroscopie de Fourier traditionnelle, la sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est améliorée d'un facteur au moins 1000.

Amélioration du spectromètre : la détection synchrone

Avec un spectromètre de Fourier traditionnellement utilisé, à cause de la vitesse de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre de type de Michelson, les fréquences de l'interférogramme enregistré sont situées dans le domaine audio (quelques kilohertz). Le plus souvent

à ces fréquences, la densité spectrale de bruit est inversement proportionnelle à la fréquence du signal. Pour améliorer la sensibilité de détection, une solution consiste à mesurer un signal interférométrique à plus haute fréquence.

Cela est possible avec les lasers à modes verrouillés en phase et plus généralement avec les peignes de fréquences. En effet, leur spectre est composé de modes longitudinaux en phase parfaitement espacés de la fréquence de répétition des impulsions émises par le laser. Le signal interférométrique est donc composé de fréquences qui sont centrées aux multiples de la fréquence de répétition. En modifiant uniquement la chaîne de détection d'un spectromètre de Fourier commercial, une méthode de détection synchrone est possible à haute fréquence et sans qu'aucun modulateur de phase ne soit nécessaire.

Les avantages de cette approche sont une meilleure sensibilité de détection car le signal interférométrique a des fréquences au moins 1000 fois plus grandes situées dans le domaine des radiofréquences, et un accès simultané à l'absorption et à la dispersion de l'échantillon sondé.

L'expérience, développée à partir d'éléments commerciaux, nous a permis de mettre en application rapidement la méthode de détection avec le peigne. Les profils d'absorption et de dispersion ont été comparés avec succès à ceux simulés. Cependant, à cause du manque de dynamique du détecteur synchrone utilisé, l'accès à des sensibilités plus grandes reste à mettre en évidence et nécessite le développement d'une électronique dédiée.

Une spectroscopie de dispersion sensible et simple

C'est en enregistrant des spectres à haute résolution, et grâce à la présence de transitions de l'eau dans la région spectrale de la source $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$, que nous avons découvert et puis mis en évidence expérimentalement un phénomène qui ne semble pas avoir été rapporté.

Lorsque l'échantillon est placé dans la cavité d'un laser à verrouillage de modes en phase, il est possible d'enregistrer, directement avec le spectromètre de Fourier, des spectres de dispersion avec une sensibilité de détection équivalente à lorsque l'échantillon est placé dans une cuve multipassage dont la longueur effective d'absorption est 100 fois plus grande que la longueur de la cavité laser.

Comme démonstration, des spectres de CO_2 et N_2O ont été enregistrés et mettent en évidence les possibilités en termes de sensibilité et de mesure de profils de dispersion. Une démonstration a également été faite dans l'infrarouge moyen avec le laser $\text{Cr}^{2+}\text{ZnSe}$.

Cette approche semble intéressante pour le développement d'une spectroscopie de dispersion ayant des caractéristiques de grande couverture spectrale, sensibilité, faible temps d'acquisition et haute résolution spectrale. C'est également une méthode de spectroscopie idéale pour la détection de trace, car elle est à la fois extrêmement simple à mettre en œuvre, et le dispositif expérimental peut être très compact (par rapport à l'utilisation d'une cuve multipassage).

5.1.2 Spectroscopie avec deux peignes de fréquences

Au cours du chapitre 4, nous avons étudié un nouveau spectromètre de Fourier qui ne fait pas usage de l'interféromètre de Michelson, actuel composant du spectromètre de Fourier. Basé sur la mesure temporelle des interférences entre deux peignes de fréquences, le spectromètre possède des caractéristiques innovantes comme un temps d'acquisition à la limite, une sensibilité et une exactitude extrêmes, la mesure de l'absorption et de la dispersion de la basse à la très haute résolution sous une forme compacte.

Nous avons réalisé le spectromètre, puis comparé ses caractéristiques principales à celles de différentes méthodes de spectroscopie d'absorption actuelles et à celle étudiée précédemment où l'interféromètre de Michelson était l'instrument d'analyse. Les trois principaux aspects mis en évidence sont les temps d'enregistrement très courts, l'accès à des résolutions spectrales inégalées en spectroscopie de Fourier et l'amélioration de l'échantillonnage spectral réalisé par le peigne de fréquences.

Les résultats présentés ont été obtenus au Max Planck Institut für Quantenoptik (Garching, Allemagne) dans le cadre d'une collaboration de notre équipe avec le Professeur T. W. Hänsch.

Un temps d'acquisition rapide

Pour démontrer la capacité du spectromètre à acquérir très rapidement des données, des spectres d'acétylène et de dioxyde de carbone ont été enregistrés dans la région du proche infrarouge autour de 6500 cm^{-1} ($1.5 \mu\text{m}$) avec deux lasers à fibre dopée à l'Erbium. Les spectres enregistrés en seulement quelques dizaines de microsecondes ont une étendue qui couvre plus de 400 cm^{-1} (100 nm) et ont un rapport signal sur bruit d'environ 100. Comme pour toute méthode de spectroscopie de Fourier, tous les éléments spectraux sont acquis simultanément, et le rapport signal sur bruit reste correct grâce à la très forte luminance spectrale des sources et aux fréquences du signal interférométrique qui sont situées dans le domaine des radiofréquences. Avec un interféromètre de Michelson, pour obtenir un spectre similaire (c.-à-d. même domaine spectral et même rapport signal sur bruit), un temps d'acquisition presque un million de fois plus long est nécessaire.

De plus, comme l'interférogramme est périodique dans le temps, de nombreux spectres peuvent être acquis les uns à la suite des autres dans une succession très rapide. Cette méthode est donc idéale pour la spectroscopie résolue en temps ou bien le diagnostic rapide d'un milieu à haute résolution spectrale.

La sensibilité à 1 s de temps de mesure et par élément spectral est de $6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Elle est un million de fois meilleure qu'en spectroscopie de Fourier traditionnelle, et meilleure qu'avec les approches concurrentes utilisant également le peigne de fréquences pour la spectroscopie d'absorption [128].

Des limites de résolution inégalées en spectroscopie de Fourier

Pour toutes les méthodes de spectroscopie de Fourier, la résolution spectrale est liée au temps d'enregistrement. Avec un interféromètre de Michelson, elle est aussi fonction de la dis-

tance maximale que peut parcourir le miroir mobile. C'est ce qui, avec l'étendue géométrique de la source de lumière, expérimentalement limite la résolution spectrale. Avec le nouveau spectromètre de Fourier basé sur les deux peignes de fréquences, il n'y a plus de contrainte mécanique et l'étendue géométrique des lasers est très faible. Des résolutions spectrales bien meilleures qu'en spectroscopie de Fourier traditionnelle sont donc possibles.

Nous avons montré, qu'en enregistrant un interférogramme sur quelques secondes, une limite de résolution spectrale de $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (1 kHz) est possible. Cette résolution spectrale est 10^6 fois meilleure que celle qui est obtenue avec la plupart des spectromètres de Fourier commerciaux. En outre, elle peut être améliorée sans difficulté technique majeure jusqu'à sa limite ultime qui est la largeur intrinsèque des dents du peigne de fréquences.

Les avantages d'une telle limite de résolution sont : l'auto-étalonnage de l'échelle des nombres d'ondes du spectre, une précision de cette échelle un million de fois meilleure, l'amélioration du rapport signal sur bruit (comme pour un spectre d'émission en spectroscopie de Fourier), la possibilité de faire des mesures spectroscopiques normalement délicates à obtenir avec un interféromètre de Michelson.

Amélioration du pas d'échantillonnage

Lorsqu'un peigne de fréquences est utilisé pour sonder un échantillon, le spectre moléculaire est échantillonné car les modes d'émission de la source sont distants de la fréquence de répétition des impulsions émises par la source. Le problème lié à cet échantillonnage apparaît lorsque la fréquence de répétition est supérieure à la demi-largeur des transitions moléculaires. Nous avons montré qu'en modifiant la position des dents des deux peignes entre chaque enregistrement, il est possible de diminuer (c.-à-d. améliorer) le pas d'échantillonnage en intercalant les différents spectres enregistrés.

En moins de 10 minutes, le pas d'échantillonnage d'un spectre moléculaire à très haute résolution spectrale (environ $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, 2 kHz apodisé) a été amélioré de plus d'un facteur 100, passant de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (100 MHz) à $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (1 MHz).

Grâce à cette technique, il est possible d'augmenter le pas d'échantillonnage jusqu'à la limite de résolution spectrale des différents spectres et n'importe quelle source peigne de fréquences, quelle que soit sa fréquence de répétition, peut être utilisée pour la spectroscopie moléculaire.

5.2 Perspectives

Les deux approches que nous avons développées ont pour principal aspect innovant l'accès à la mesure précise, pratiquement instantanée, de l'absorption et de la dispersion sur un large domaine spectral, des signatures moléculaires avec une sensibilité aux limites. Elles ouvrent de nombreuses perspectives à la fois sur la caractérisation spectrale de molécules et la détection de traces.

À court terme, les développements futurs de ce travail sont l'extension vers la région spectrale de l'infrarouge moyen, zone pour laquelle les transitions moléculaires sont plus intenses

et nombreuses, et l'étude d'espèces instables ou transitoires dans par exemple des plasmas, domaine pour lequel une approche résolue en temps ayant des caractéristiques de sensibilité, haute résolution spectrale et très faible temps d'acquisition est nécessaire. Ces applications sont également l'occasion d'améliorer les performances du nouveau spectromètre basé sur les deux peignes de fréquences, notamment en terme de sensibilité de détection.

Les deux approches proposées dans cette thèse produisent des spectres avec des qualités sans précédent et ouvrent de nouvelles opportunités dans de nombreux domaines comme la biologie, l'environnement, la chimie, l'industrie, etc.. De nombreuses méthodologies, utilisant déjà les outils de la spectroscopie de Fourier, peuvent bénéficier des avantages que nous avons mis en évidence. C'est par exemple vrai pour l'imagerie hyper-spectrale, la microscopie ou bien encore les méthodes de spectroscopie sélectives. Parmi les applications potentielles de ces approches d'analyse, citons la caractérisation d'échantillon en phase solide, liquide ou gazeuse de manière non intrusive, le contrôle de procédés industriels, la détection de traces. À plus long terme avec la méthode de spectroscopie avec deux peignes de fréquences, comme le développement d'une instrumentation compacte et légère est envisageable, des applications telles que la détection ultrasensible de polluants ou d'explosifs en espace libre est vraisemblable. Cette méthode a le potentiel de constituer la prochaine génération d'instruments de spectroscopie embarqués.

En physique moléculaire par exemple, la grande qualité des données expérimentales pourrait permettre d'envisager une caractérisation très fine des profils spectraux, sur les ailes et au centre des transitions, et également d'étudier les effets collisionnels affectés à l'environnement moléculaire (élargissement et décalage des transitions en fonction du milieu) permettant par exemple une meilleure analyse théorique de phénomènes atmosphériques [19].

En chimie du vivant, les approches proposées peuvent être non seulement utilisées pour caractériser les changements de structures de biomolécules produits au cours d'une perturbation physique ou chimique périodique mais également au cours des processus irréversibles ou cinétiques. Elles apparaissent comme de puissants outils non invasifs qui offrent la possibilité unique de détecter la présence simultanée d'un grand nombre de composés en faibles quantités, contribuent à rendre plus fiable l'interprétation des spectres infrarouge et permettent le développement d'une spectroscopie résolue spatialement.

La spectroscopie d'absorption ultra-violet et térahertz est couramment appliquée et utile dans de nombreuses applications [210]. La compatibilité du spectromètre de Fourier basé sur les deux peignes de fréquences pour l'étude de systèmes dans l'ultra-violet ou le domaine des térahertz offre des avantages uniques pour la caractérisation d'espèces moléculaires ou de matériaux.

Enfin pour de nombreuses applications, l'utilisation des méthodes décrites peut permettre de compléter rapidement et avec une grande précision les bases de données de nombreuses espèces moléculaires stables ou non dans de nombreux domaines spectraux, dans le but de simplifier l'interprétation de spectres et de résultats obtenus sur le terrain.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. FABRY et A. PÉROT : Théorie et applications d'une nouvelle méthode de spectroscopie interférentielle. *Ann. Chem. Phys.*, 16:115–144, 1899.
- [2] J. REICHERT, R. HOLZWARH, Th. UDEM et T. W. HÄNSCH : Measuring the frequency of light with mode-locked lasers. *Opt. Commun.*, 172(1-6):59–68, 1999.
- [3] Th. UDEM, J. REICHERT, R. HOLZWARH et T. W. HÄNSCH : Accurate measurement of large optical frequency differences with a mode-locked laser. *Opt. Lett.*, 24(13):881–883, 1999.
- [4] Th. UDEM, J. REICHERT, R. HOLZWARH et T. W. HÄNSCH : Absolute optical frequency measurement of the Cesium D₁ line with a mode-locked laser. *Phys. Rev. Lett.*, 82(18):3568–3571, 1999.
- [5] S. T. CUNDIFF et J. YE : Colloquium: Femtosecond optical frequency combs. *Rev. Mod. Phys.*, 75(1):325–342, 2003.
- [6] H. R. TELLE, D. MESCHEDÉ et T. W. HÄNSCH : Realization of a new concept for visible frequency division: phase locking of harmonic and sum frequencies. *Opt. Lett.*, 15(10):532–534, 1990.
- [7] C. GOHLE, Th. UDEM, M. HERRMANN, J. RAUSCHENBERGER, R. HOLZWARH, H. A. SCHUESSLER, F. KRAUSZ et T. W. HÄNSCH : A frequency comb in the extreme ultraviolet. *Nature*, 436:234–237, 2005.
- [8] R. J. JONES, K. D. MOLL, M. J. THORPE et J. YE : Phase-coherent frequency combs in the vacuum ultraviolet via high-harmonic generation inside a femtosecond enhancement cavity. *Phys. Rev. Lett.*, 94(19):193201(1–5), 2005.
- [9] A. ALCOCK, P. MA, P. POOLE, S. CHEPUROV, A. CZAJKOWSKI, J. BERNARD, A. MADEJ, J. FRASER, I. MITCHELL, I. SOROKINA et E. SOROKIN : Ultrashort pulse Cr⁴⁺:YAG laser for high precision infrared frequency interval measurements. *Opt. Express*, 13(22):8837–8844, 2005.
- [10] F. ADLER, K. C. COSSEL, M. J. THORPE, I. HARTL, M. E. FERMANN et J. YE : Phase-stabilized, 1.5 W frequency comb at 2.8–4.8 μm . *Opt. Lett.*, 34(9):1330–1332, 2009.
- [11] S. SCHILLER : Spectrometry with frequency combs. *Opt. Lett.*, 27(9):766–768, 2002.
- [12] A. MARIAN, M. C. STOWE, J. R. LAWALL, D. FELINTO et J. YE : United time-frequency spectroscopy for dynamics and global structure. *Science*, 306:2063–2068, 2004.
- [13] M. J. THORPE, K. D. MOLL, R. J. JONES, B. SAFDI et J. YE : Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection. *Science*, 311:1595–1599, 2006.
- [14] A. ARKING : Absorption of solar energy in the atmosphere: Discrepancy between model and observations. *Science*, 273:779–782, 1996.

- [15] R. H. TIPPING et Q. MA : Theory of the water vapor continuum and validations. *Atmos. Res.*, 36(1-2):69–94, 1995.
- [16] T. KUHN, A. BAUER, M. GODON, S. BÜHLER et K. KÜNZI : Water vapor continuum: absorption measurements at 350 GHz and model calculations. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 74(5):545–562, 2002.
- [17] F. THIBAUT, V. MENOUX, R. Le DOUCEN, L. ROSENMAN, J.-M. HARTMANN et Ch. BOULET : Infrared collision-induced absorption by O₂ near 6.4 μm for atmospheric applications: measurements and empirical modeling. *Appl. Opt.*, 36(3):563–567, 1997.
- [18] A. BORYSOW et L. FROMMHOLD : Collision-induced rototranslational absorption spectra of N₂-N₂ pairs for temperatures from 50 to 300 K. *The Astrophysical Journal*, 311(2):1043–1057, 1986.
- [19] C. BOULET : Collisional effects on spectral line-shapes. *C. R. Physique*, 5:201–214, 2004.
- [20] A. RAY, A. BANDYOPADHYAY, B. RAY, D. BISWAS et P. N. GHOSH : Line-shape study of water vapour by tunable diode laser spectrometer in the 822-832 nm wavelength region. *Appl. Phys. B*, 79(7):915–921, 2004.
- [21] A. BANDYOPADHYAY, A. RAY, B. RAY et P.N. GHOSH : Lineshape study of argon broadened water vapour overtone transitions in the 818-834 nm wavelength region. *J. Mol. Spectrosc.*, 234(1):93–98, 2005.
- [22] R. SCHERMAUL, R. C.M. LEARNER, A.A.D. CANAS, J.W. BRAULT, O. L. POLYANSKY, D. BELMILOUD, N. F. ZOBOV et J TENNYSON : Weak line water vapor spectra in the region 13200-15000 cm⁻¹. *J. Mol. Spectrosc.*, 211(2):169–178, 2002.
- [23] S. SPULER, M. LINNE, A. SAPPEY et S. SNYDER : Development of a cavity ringdown laser absorption spectrometer for detection of trace levels of mercury. *Appl. Opt.*, 39(15):2480–2486, 2000.
- [24] K. W. JUCKS, D. G. JOHNSON, K. V. CHANCE, W. A. TRAUB, J. J. MARGITAN, G. B. OSTERMAN, R. J. SALAWITCH et Y. SASANO : Observations of OH, HO₂, H₂O, and O₃ in the upper stratosphere: implications for HO_x photochemistry. *Geophysical Research Lett.*, 25:3935–3938, 1998.
- [25] Z.N. BEGUM : Modeling of chemical tracer transport in the atmospheric environment and its impact on the global climate. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 95(3):423–427, 2005.
- [26] Y. DING, V.I. PEREVALOV, S.A. TASHKUN, J.-L. TEFFO, S. HU, E. BERTSEVA et Alain CAMPARGUE : Weak overtone transitions of N₂O around 1.05 μm by iclas-vecsel. *J. Mol. Spectrosc.*, 220(1):80–86, 2003.
- [27] M. IBRAHIMI, A. BABAY, B. LEMOINE et F. ROHART : Pressure-induced frequency lineshifts in the ν_2 band of ammonia: An experimental test of the Rydberg-Ritz principle. *J. Mol. Spectrosc.*, 193(2):277–284, 1999.
- [28] H. BÜRGER, J. COSLÉOU, J. DEMAISON, C. GERKE, H. HARDER, H. MÄDER, M. PAPLEWSKI, D. PAPOUSEK, K. SARKA et J.K.G. WATSON : Radiofrequency, microwave, submillimeter-wave, and high-resolution infrared spectra of the $\nu_6 = 1$ vibrational state of CDF₃. *J. Mol. Spectrosc.*, 182(1):34–49, 1997.

- [29] P. L. CHAPOVSKY, J. COSLÉOU, F. HERLEMONT, M. KHELKHAL et J. LEGRAND : Separation and conversion of nuclear spin isomers of ethylene. *Chem. Phys. Lett.*, 322(5):424–428, 2000.
- [30] H. R. THORSHEIM, J. WEINER et P. S. JULIENNE : Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 58(23):2420–2423, 1987.
- [31] A. FIORETTI, D. COMPARAT, A. CRUBELLIER, O. DULIEU, F. MASNOU-SEEUWS et P. PILLET : Formation of cold Cs₂ molecules through photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 80(20):4402–4405, 1998.
- [32] O. DULIEU et F. MASNOU-SEEUWS : Formation of ultracold molecules by photoassociation: theoretical developments. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20(5):1083–1090, 2003.
- [33] E. R. HUDSON, C. TICKNOR, B. C. SAWYER, C. A. TAATJES, H. J. LEWANDOWSKI, J. R. BOCHINSKI, J. L. BOHN et J. YE : Production of cold formaldehyde molecules for study and control of chemical reaction dynamics with hydroxyl radicals. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, 73(6):063404(1–6), 2006.
- [34] K. K. NI, S. OSPELKAUS, M. H. G. de MIRANDA, A. PE'ER, B. NEYENHUIS, J. J. ZIRBEL, S. KOTOCHIGOVA, P. S. JULIENNE, D. S. JIN et J. YE : A high phase-space-density gas of polar molecules. *Science*, 322:231–235, 2008.
- [35] G. M. TINO : Testing the symmetrization postulate of quantum mechanics and the spin-statistics connection. *Fortschr. Phys.*, 48:537–543, 2000.
- [36] E. RAMBERG et G. A. SNOW : Experimental limit on a small violation of the Pauli principle. *Phys. Lett. B*, 238(2-4):438–441, 1990.
- [37] G. MODUGNO, M. INGUSCIO et G. M. TINO : Search for small violations of the symmetrization postulate for spin-0 particles. *Phys. Rev. Lett.*, 81(22):4790–4793, 1998.
- [38] A. Y. IGNATIEV : X rays test the Pauli exclusion principle. *Rad. Phys. Chem.*, 75(11):2090–2096, 2006.
- [39] M. de ANGELIS, G. GAGLIARDI, L. GIANFRANI et G. M. TINO : Test of the symmetrization postulate for spin-0 particles. *Phys. Rev. Lett.*, 76(16):2840–2843, 1996.
- [40] H. H. FUNKE, M. W. RAYNOR, K. A. BERTNESS et Y. CHEN : Detection of trace water vapor in high-purity phosphine using cavity ring-down spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 61(4):419–423, 2007.
- [41] K.D. SKELDON, L.C. McMILLAN, C.A. WYSE, S.D. MONK, G. GIBSON, C. PATTERSON, T. FRANCE, C. LONGBOTTOM et M.J. PADGETT : Application of laser spectroscopy for measurement of exhaled ethane in patients with lung cancer. *Respiratory Medicine*, 100(2):300–306, 2006.
- [42] E. WAHL, S. TAN, S. KOULIKOV, B. KHARLAMOV, C. RELLA, E. CROSSON, D. BISWELL et B. PALDUS : Ultra-sensitive ethylene post-harvest monitor based on cavity ring-down spectroscopy. *Opt. Express*, 14(4):1673–1684, 2006.
- [43] D. S. MOORE : Instrumentation for trace detection of high explosives. *Rev. Sci. Instrum.*, 75(8):2499–2512, 2004.

- [44] M. W. TODD, R. A. PROVENCAL, T. G. OWANO, B. A. PALDUS, A. KACHANOV, K. L. VODOPYANOV, M. HUNTER, S. L. COY, J. I. STEINFELD et J. T. ARNOLD : Application of mid-infrared cavity-ringdown spectroscopy to trace explosives vapor detection using a broadly tunable (6-8 μm) optical parametric oscillator. *Appl. Phys. B*, 75(2-3):367-376, 2002.
- [45] H. WAECHTER, J. MOHN, B. TUZSON, L. EMMENEGGER et M. W. SIGRIST : Determination of N_2O isotopomers with quantum cascade laser based absorption spectroscopy. *Opt. Express*, 16(12):9239-9244, 2008.
- [46] T. H. RISBY et S. F. SOLGA : Current status of clinical breath analysis. *Appl. Phys. B*, 85(2-3):421-426, 2006.
- [47] P. R. GRIFFITHS et J. A. de HASETH : *Fourier Transform Infrared Spectrometry, Second Edition*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007.
- [48] G. GUELACHVILI : Near infrared wide-band spectroscopy with 27 MHz resolution. *Appl. Opt.*, 16(8):2097-2101, 1977.
- [49] G. GUELACHVILI : High-accuracy doppler-limited 10^6 samples Fourier transform spectroscopy. *Appl. Opt.*, 17(9):1322-1326, 1978.
- [50] R. C. M. LEARNER et A. P. THORNE : Wavelength calibration of Fourier-transform emission spectra with applications to Fe I. *J. Opt. Soc. Am. B*, 5(10):2045-2059, 1988.
- [51] R. E. MURPHY et H. SAKAI : Application of the Fourier spectroscopy technique to the study of relaxation phenomena. In *Fourier SPECTROSCOPY*, éditeur : *Vanasse, G. A. and Stair, Jr., A. T. and Baker, D. J.*, page 301, 1971.
- [52] N. PICQUÉ et G. GUELACHVILI : High-information time-resolved Fourier transform spectroscopy at work. *Appl. Opt.*, 39(22):3984-3990, 2000.
- [53] J. U. WHITE : Very long optical paths in air. *J. Opt. Soc. Am.*, 66(5):411-416, 1976.
- [54] M. F. MÉRIENNE, A. JENOUVRIER, C. HERMANS, A. C. VANDAELE, M. CARLEER, C. CLERBAUX, P. F. COHEUR, R. COLIN, S. FALLY et M. BACH : Water vapor line parameters in the 13000-9250 cm^{-1} region. *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 82(1-4):99-117, 2003.
- [55] S.N. MIKHAILENKO, VL.G. TYUTEREV, V.I. STARIKOV, K.K. ALBERT, B.P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER, G. MELLAU, C. CAMY-PEYRET, R. LANQUETIN, J.-M. FLAUD et J.W. BRAULT : Water spectra in the region 4200-6250 cm^{-1} , extended analysis of $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, and $3\nu_2$ bands and confirmation of highly excited states from flame spectra and from atmospheric long-path observations. *J. Mol. Spectrosc.*, 213(2):91-121, 2002.
- [56] T. H. MAIMAN : Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736):493-494, 1960.
- [57] T. W. HÄNSCH, A. SCHAWLOW et P. TOSCHEK : Ultrasensitive response of a CW dye laser to selective extinction. *IEEE J. Quantum Electron.*, 8(10):802-804, 1972.
- [58] V. M. BAEV, T. LATZ et P. E. TOSCHEK : Laser intracavity absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 69(3):171-202, 1999.
- [59] S. KASSI, C. DEPIESSE, M. HERMAN et D. HURTMANS : Fourier transform-intracavity laser absorption spectroscopy: sampling the overtone spectrum of $^{12}\text{C}_2\text{HD}$. *Mol. Phys.*, 101(8):1155-1163, 2003.

- [60] Y. DING, O. NAUMENKO, S.-M. HU, Q. ZHU, E. BERTSEVA et A. CAMPARGUE : The absorption spectrum of H₂S between 9540 and 10000 cm⁻¹ by intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser. *J. Mol. Spectrosc.*, 217(2):222–238, 2003.
- [61] N. PICQUÉ, G. GUELACHVILI et A. A. KACHANOV : High-sensitivity time-resolved intracavity laser Fourier transform spectroscopy with vertical-cavity surface-emitting multiple-quantum-well lasers. *Opt. Lett.*, 28(5):313–315, 2003.
- [62] N. PICQUÉ, F. GUEYE, G. GUELACHVILI, E. SOROKIN et I. T. SOROKINA : Time-resolved Fourier transform intracavity spectroscopy with a Cr²⁺:ZnSe laser. *Opt. Lett.*, 30(24):3410–3412, 2005.
- [63] J. SIERKS, T. LATZ, V. M. BAEV et P. E. TOSCHEK : Detection of a single atom by laser intracavity absorption. In *Quantum Electronics Conference, 1996. QECC '96.*, numéro QTuH5, page 83, 1996.
- [64] S. M. HU, A. CAMPARGUE, Z. Y. WU, Y. DING, A. W. LIU et Q. S. ZHU : High-resolution Fourier-transform intra-cavity laser absorption spectroscopy: application to ¹²C₂H₂ near 12300 cm⁻¹. *Chem. Phys. Lett.*, 372(5-6):659–667, 2003.
- [65] F. GUEYE, E. SAFARI, M. CHENEVIER, G. GUELACHVILI et N. PICQUÉ : Intracavity Cr⁴⁺:YAG laser absorption analyzed by time-resolved Fourier transform spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 81(8):1143–1147, 2005.
- [66] A. KASTLER : Atomes à l'intérieur d'un interféromètre Perot-Fabry. *Appl. Opt.*, 1(1):17–24, 1962.
- [67] P. CERIZ, A. BRILLET, C. N. MAN-PICHOT et R. FELDER : He-Ne lasers stabilized by saturated absorption in iodine at 612 nm. *IEEE, Trans. Instrum. Meas.*, 29(4):352–354, 1980.
- [68] A. O'KEEFE et D. A. G. DEACON : Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.*, 59(12):2544–2551, 1988.
- [69] T. G. SPENCE, C. C. HARB, B. A. PALDUS, R. N. ZARE, B. WILLKE et R. L. BYER : A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme. *Rev. Sci. Instrum.*, 71(2):347–353, 2000.
- [70] J. YE et J. L. HALL : Cavity ringdown heterodyne spectroscopy: High sensitivity with microwatt light power. *Phys. Rev. A*, 61(6):061802(1–4), 2000.
- [71] S. KASSI, D. ROMANINI, A. CAMPARGUE et B. BUSSERY-HONVAULT : Very high sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy: Application to the a¹Δ_g(0) - X³Σ_g⁻(1) O₂ band near 1.58μm. *Chem. Phys. Lett.*, 409(4-6):281–287, 2005.
- [72] R. ENGELN, G. BERDEN, R. PEETERS et G. MEIJER : Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 69(11):3763–3769, 1998.
- [73] A. O'KEEFE : Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption. *Chem. Phys. Lett.*, 293(5-6):331–336, 1998.
- [74] J. MORVILLE, D. ROMANINI, M. CHENEVIER et A. KACHANOV : Effects of laser phase noise on the injection of a high-finesse cavity. *Appl. Opt.*, 41(33):6980–6990, 2002.

- [75] A. O'KEEFE, J. J. SCHERER et J. B. PAUL : CW integrated cavity output spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 307(5-6):343–349, 1999.
- [76] T. GHERMAN et D. ROMANINI : Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Opt. Express*, 10(19):1033–1042, 2002.
- [77] D. S. BAER, J. B. PAUL, M. GUPTA et A. O'KEEFE : Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 75:261–265, 2002.
- [78] E. I. MOSES et C. L. TANG : High-sensitivity laser wavelength-modulation spectroscopy. *Opt. Lett.*, 1(4):115–117, 1977.
- [79] G. C. BJORKLUND : Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions. *Opt. Lett.*, 5(1):15–17, 1980.
- [80] J. A. SILVER : Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods. *Appl. Opt.*, 31(6):707–717, 1992.
- [81] J. YE, L.-S. MA et J. L. HALL : Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15(1):6–15, 1998.
- [82] L.-S. MA, J. YE, P. DUBÉ et J. L. HALL : Ultrasensitive frequency-modulation spectroscopy enhanced by a high-finesse optical cavity: theory and application to overtone transitions of C₂H₂ and C₂HD. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16(12):2255–2268, 1999.
- [83] J. L. HALL, L. HOLLBERG, T. BAER et H. G. ROBINSON : Optical heterodyne saturation spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 39(9):680–682, 1981.
- [84] R. W. P. DREVER, J. L. HALL, F. V. KOWALSKI, J. HOUGH, G. M. FORD, A. J. MUNLEY et H. WARD : Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator. *Appl. Phys. B*, 31(2):97–105, 1983.
- [85] P. MADDALONI, P. MALARA, G. GAGLIARDI et P. DE NATALE : Two-tone frequency modulation spectroscopy for ambient-air trace gas detection using a portable difference-frequency source around 3 μm . *Appl. Phys. B*, 85(2):219–222, 2006.
- [86] F. M. SCHMIDT, A. FOLTYNOWICZ, W. MA, T. LOCK et O. AXNER : Doppler-broadened fiber-laser-based NICE-OHMS – improved detectability. *Opt. Express*, 15(17):10822–10831, 2007.
- [87] L. XU, Ch. SPIELMANN, A. POPPE, T. BRABEC, F. KRAUSZ et T. W. HÄNSCH : Route to phase control of ultrashort light pulses. *Opt. Lett.*, 21(24):2008–2010, 1996.
- [88] J. YE, H. SCHNATZ et L. W. HOLLBERG : Optical frequency combs: from frequency metrology to optical phase control. *IEEE J. Select. Top. Quantum Electron.*, 9(4):1041–1058, 2003.
- [89] M. KUROGI, K. NAKAGAWA et M. OHTSU : Wide-span optical frequency comb generator for accurate optical frequency difference measurement. *IEEE J. Quantum Electron.*, 29(10):2693–2701, 1993.
- [90] G. M. MACFARLANE, A. S. BELL, E. RIIS et A. I. FERGUSON : Optical comb generator as an efficient short-pulse source. *Opt. Lett.*, 21(7):534–536, 1996.

- [91] L. R. BROTHERS et N. C. WONG : Dispersion compensation for terahertz optical frequency comb generation. *Opt. Lett.*, 22(13):1015–1017, 1997.
- [92] S. A. DIDDAMS, L.-S. MA, J. YE et J. L. HALL : Broadband optical frequency comb generation with a phase-modulated parametric oscillator. *Opt. Lett.*, 24(23):1747–1749, 1999.
- [93] T. SAITOH, M. KUROGI et M. OHTSU : Expansion of span-width of an optical frequency comb using a higher harmonic wave modulation. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 8(10):1379–1381, 1996.
- [94] S. M. FOREMAN, D. J. JONES et J. YE : Flexible and rapidly configurable femtosecond pulse generation in the mid-IR. *Opt. Lett.*, 28(5):370–372, 2003.
- [95] Z. E. PENMAN, C. MCGOWAN, P. LOZA-ALVAREZ, D. T. REID, M. EBRAHIMZADEH, W. SIBBETT et D. H. JUNDT : Femtosecond optical parametric oscillators based on periodically poled lithium niobate. *J. Mod. Optics*, 45(6):1285–1294, 1998.
- [96] K. A. TILLMAN, R. R. J. MAIER, D. T. REID et E. D. MCNAGHTEN : Mid-infrared absorption spectroscopy of methane using a broadband femtosecond optical parametric oscillator based on aperiodically poled lithium niobate. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 7(6):S408–S414, 2005.
- [97] A. OZAWA, J. RAUSCHENBERGER, Ch. GOHLE, M. HERRMANN, D. R. WALKER, V. PERVAK, A. FERNANDEZ, R. GRAF, A. APOLONSKI, R. HOLZWARH, F. KRAUSZ, T. W. HÄNSCH et Th. UDEM : High harmonic frequency combs for high resolution spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100(25):253901(1–4), 2008.
- [98] J. K. RANKA, R. S. WINDELER et A. J. STENTZ : Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm. *Opt. Lett.*, 25(1):25–27, 2000.
- [99] T. A. BIRKS, W. J. WADSWORTH et P. St. J. RUSSELL : Supercontinuum generation in tapered fibers. *Opt. Lett.*, 25(19):1415–1417, 2000.
- [100] J. M. DUDLEY, G. GENTY et S. COEN : Supercontinuum generation in photonic crystal fiber. *Rev. Mod. Phys.*, 78(4):1135–1184, 2006.
- [101] N. R. NEWBURY et B. R. WASHBURN : Theory of the frequency comb output from a femtosecond fiber laser. *IEEE J. Quantum Electron.*, 41(11):1388–1402, 2005.
- [102] L. E. NELSON, D. J. JONES, K. TAMURA, H. A. HAUS et E. P. IPPEN : Ultrashort-pulse fiber ring lasers. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 65(2):277–294, 1997.
- [103] C.L. HAGEN, J.W. WALEWSKI et S.T. SANDERS : Generation of a continuum extending to the midinfrared by pumping ZBLAN fiber with an ultrafast 1550-nm source. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 18(1):91–93, 2006.
- [104] A. GAMBETTA, R. RAMPONI et M. MARANGONI : Mid-infrared optical combs from a compact amplified Er-doped fiber oscillator. *Opt. Lett.*, 33(22):2671–2673, 2008.
- [105] R. C. SHARP, D. E. SPOCK, N. PAN et J. ELLIOT : 190-fs passively mode-locked thulium fiber laser with a low threshold. *Opt. Lett.*, 21(12):881–883, 1996.
- [106] E. SOROKIN, S. NAUMOV et I.T. SOROKINA : Ultrabroadband infrared solid-state lasers. *IEEE, J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 11(3):690–712, 2005.

- [107] I. T. SOROKINA, E. SOROKIN et T. CARRIG : Femtosecond pulse generation from a SESAM mode-locked Cr:ZnSe laser. In *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies*, numéro CMQ2. Optical Society of America, 2006.
- [108] P. DEL'HAYE, A. SCHLIESSER, O. ARCIZET, T. WILKEN, R. HOLZWARTH et T. J. KIPPENBERG : Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator. *Nature*, 450:1214–1217, 2007.
- [109] P. DEL'HAYE, O. ARCIZET, A. SCHLIESSER, R. HOLZWARTH et T. J. KIPPENBERG : Full stabilization of a microresonator-based optical frequency comb. *Phys. Rev. Lett.*, 101(5):053903(1–4), 2008.
- [110] T. J. KIPPENBERG, S. M. SPILLANE et K. J. VAHALA : Kerr-nonlinearity optical parametric oscillation in an ultrahigh-Q toroid microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, 93(8):083904(1–4), 2004.
- [111] Th. UDEM, R. HOLZWARTH et T. W. HÄNSCH : Optical frequency metrology. *Nature*, 416:233–237, 2002.
- [112] V. GERGINOV, C. E. TANNER, S. A. DIDDAMS, A. BARTELS et L. HOLLBERG : High-resolution spectroscopy with a femtosecond laser frequency comb. *Opt. Lett.*, 30(13):1734–1736, 2005.
- [113] A. MARIAN : *Direct Frequency Comb Spectroscopy for Optical Frequency Metrology and Coherent Interactions*. Thèse de doctorat, University of Colorado, 2005.
- [114] P. FENDEL, S. D. BERGESON, Th. UDEM et T. W. HÄNSCH : Two-photon frequency comb spectroscopy of the 6s-8s transition in cesium. *Opt. Lett.*, 32(6):701–703, 2007.
- [115] G. HAGEL, C. NESI, L. JOZEFOWSKI, C. SCHWOB, F. NEZ et F. BIRABEN : Accurate measurement of the frequency of the 6s-8s two-photon transitions in cesium. *Opt. Commun.*, 160(1-3):1–4, 1999.
- [116] E. R. CROSSON, P. HAAR, G. A. MARCUS, H. A. SCHWETTMAN, B. A. PALDUS, T. G. SPENCE et R. N. ZARE : Pulse-stacked cavity ring-down spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 70(1):4–10, 1999.
- [117] R. J. JONES, I. THOMANN et J. YE : Precision stabilization of femtosecond lasers to high-finesse optical cavities. *Phys. Rev. A*, 69(5):051803(1–4), 2004.
- [118] R. G. DEVOE, C. FABRE, K. JUNGSMANN, J. HOFFNAGLE et R. G. BREWER : Precision optical-frequency-difference measurements. *Phys. Rev. A*, 37(5):1802–1805, 1988.
- [119] M. J. THORPE, R. JONES, K. MOLL, J. YE et R. LALEZARI : Precise measurements of optical cavity dispersion and mirror coating properties via femtosecond combs. *Opt. Express*, 13(3):882–888, 2005.
- [120] T. GHERMAN, S. KASSI, A. CAMPARGUE et D. ROMANINI : Overtone spectroscopy in the blue region by cavity-enhanced absorption spectroscopy with a mode-locked femtosecond laser: application to acetylene. *Chem. Phys. Lett.*, 383(3-4):353–358, 2004.
- [121] M. J. THORPE, D. D. HUDSON, K. D. MOLL, J. LASRI et J. YE : Cavity-ringdown molecular spectroscopy based on an optical frequency comb at 1.45–1.65 μm . *Opt. Lett.*, 32(3):307–309, 2007.

- [122] S. A. DIDDAMS, L. HOLLBERG et V. MBELE : Molecular fingerprinting with the resolved modes of a femtosecond laser frequency comb. *Nature*, 445:627–630, 2007.
- [123] C. GOHLE, B. STEIN, A. SCHLIESSER, Th. UDEM et T. W. HÄNSCH : Frequency comb vernier spectroscopy for broadband, high-resolution, high-sensitivity absorption and dispersion spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 99(26):263902(1–4), 2007.
- [124] F. A. JENKINS et H. E. WHITE : *Fundamentals of Optics*, 4th edition. 1976.
- [125] S. XIAO et A. WEINER : 2-d wavelength demultiplexer with potential for ≥ 1000 channels in the C-band. *Opt. Express*, 12(13):2895–2902, juin 2004.
- [126] M. SHIRASAKI : Large angular dispersion by a virtually imaged phased array and its application to a wavelength demultiplexer. *Opt. Lett.*, 21(5):366–368, 1996.
- [127] M. J. THORPE, D. BALSLEV-CLAUSEN, M. S. KIRCHNER et J. YE : Cavity-enhanced optical frequency combspectroscopy: application to human breath analysis. *Opt. Express*, 16(4):2387–2397, 2008.
- [128] M. J. THORPE et J. YE : Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 91(3):397–414, 2008.
- [129] M. J. THORPE, F. ADLER, K. C. COSSEL, M. H. G. de MIRANDA et J. YE : Tomography of a supersonically cooled molecular jet using cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 468(1-3):1–8, 2009.
- [130] F. KEILMANN, C. GOHLE et R. HOLZWARTH : Time-domain mid-infrared frequency-comb spectrometer. *Opt. Lett.*, 29(13):1542–1544, 2004.
- [131] A. SCHLIESSER, M. BREHM, F. KEILMANN et D. van der WEIDE : Frequency-comb infrared spectrometer for rapid, remote chemical sensing. *Opt. Express*, 13(22):9029–9038, 2005.
- [132] T. YASUI, E. SANEYOSHI et T. ARAKI : Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition. *Appl. Phys. Lett.*, 87(6):061101(1–3), 2005.
- [133] T. YASUI, Y. KABETANI, E. SANEYOSHI, S. YOKOYAMA et T. ARAKI : Terahertz frequency comb by multifrequency-heterodyning photoconductive detection for high-accuracy, high-resolution terahertz spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 88(24):241104(1–3), 2006.
- [134] I. CODDINGTON, W. C. SWANN et N. R. NEWBURY : Coherent multiheterodyne spectroscopy using stabilized optical frequency combs. *Phys. Rev. Lett.*, 100(1):013902(1–4), 2008.
- [135] I. CODDINGTON, W. C. SWANN, L. LORINI, J. C. BERGQUIST, Y. LE COQ, C. W. OATES, Q. QURASHI, K. S. FEDER, J. W. NICHOLSON, P. S. WESTBROOK, S. A. DIDDAMS et N. R. NEWBURY : Coherent optical link over hundreds of metres and hundreds of terahertz with subfemtosecond timing jitter. *Nat. Photon.*, 1:283–287, 2007.
- [136] N. R. NEWBURY et W. C. SWANN : Low-noise fiber-laser frequency combs (invited). *J. Opt. Soc. Am. B*, 24(8):1756–1770, 2007.
- [137] P. GIACCARI, J.-D. DESCHÊNES, P. SAUCIER, J. GENEST et P. TREMBLAY : Active Fourier-transform spectroscopy combining the direct RF beating of two fiber-based mode-locked lasers with a novel referencing method. *Opt. Express*, 16(6):4347–4365, 2008.

- [138] J. W. BRAULT : New approach to high-precision fourier transform spectrometer design. *Appl. Opt.*, 35(16):2891–2896, 1996.
- [139] T. GANZ, H.G. von RIBBECK, M. BREHM et F. KEILMANN : Compact frequency-comb Fourier-transform infrared spectrometer. *Opt. Commun.*, 281(14):3827–3830, 2008.
- [140] T. GANZ, M. BREHM, H. G. von RIBBECK, D. W. van der WEIDE et F. KEILMANN : Vector frequency-comb Fourier-transform spectroscopy for characterizing metamaterials. *New J. Phys.*, 10(12):123007(1–14), 2008.
- [141] R. ENGELN et G. MEIJER : A Fourier transform cavity ring down spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 67(8):2708–2713, 1996.
- [142] S. KASSI, K. DIDRICHE, C. LAUZIN, X. de GHELLINCK, A. RIZOPOULOS et M. HERMAN : Demonstration of cavity enhanced FTIR spectroscopy using a femtosecond laser absorption source. *Spectrochim. Acta, Part A*, In Press, Accepted Manuscript:–, 2009.
- [143] P.V. KELKAR, F. COPPINGER, A.S. BHUSHAN et B. JALALI : Time-domain optical sensing. *Electron. Lett.*, 35(19):1661–1662, 1999.
- [144] S.T. SANDERS : Wavelength-agile fiber laser using group-velocity dispersion of pulsed super-continua and application to broadband absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 75(6):799–802, 2002.
- [145] J. CHOU, Y. HAN et B. JALALI : Time-wavelength spectroscopy for chemical sensing. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 16(4):1140–1142, 2004.
- [146] J. HULT, R. S. WATT et C. F. KAMINSKI : High bandwidth absorption spectroscopy with a dispersed supercontinuum source. *Opt. Express*, 15(18):11385–11395, 2007.
- [147] N. B. ANGERT, N. I. BORODIN, V. M. GARMASH, V. A. ZHITNYUK, A. G. OKHRIMCHUK, O. G. SIYUCHENKO et A. V. SHESTAKOV : Lasing due to impurity color centers in yttrium aluminum garnet crystals at wavelengths in the range 1.35-1.45 μm . *Sov. J. of Quant. Electron.*, 18(1):73–74, 1988.
- [148] A. SENNAROGLU : Broadly tunable Cr^{4+} -doped solid-state lasers in the near infrared and visible. *Prog. Quantum Elect.*, 26(6):287 – 352, 2002.
- [149] P. M. W. FRENCH, N. H. RIZVI, J. R. TAYLOR et A. V. SHESTAKOV : Continuous-wave mode-locked Cr^{4+} :YAG laser. *Opt. Lett.*, 18(1):39–41, 1993.
- [150] A. SENNAROGLU, C. R. POLLOCK et H. NATHIEL : Continuous-wave self-mode-locked operation of a femtosecond Cr^{4+} :YAG laser. *Opt. Lett.*, 19(6):390–392, 1994.
- [151] R. SZIPOCS, K. FERENCZ, C. SPIELMANN et F. KRAUSZ : Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers. *Opt. Lett.*, 19(3):201–203, 1994.
- [152] D. J. RIPIN, C. CHUDOBA, J. T. GOPINATH, J. G. FUJIMOTO, E. P. IPPEN, U. MORGNER, F. X. KÄRTNER, V. SCHEUER, G. ANGELOW et T. TSCHUDI : Generation of 20-fs pulses by a prismless Cr^{4+} :YAG laser. *Opt. Lett.*, 27(1):61–63, 2002.
- [153] S. NAUMOV, E. SOROKIN et I. T. SOROKINA : Directly diode-pumped Kerr-lens mode-locked Cr^{4+} :YAG laser. *Opt. Lett.*, 29(11):1276–1278, 2004.
- [154] S. KÜCK, U. POHLMANN, K. PETERMANN, G. HUBER et T. SCHÖNHERR : High resolution spectroscopy of Cr^{4+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Lumin.*, 60-61:192–196, 1994. International Conference on Luminescence.

- [155] A. SUGIMOTO, Y. NOBE et K. YAMAGISHI : Crystal growth and optical characterization of Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂. *J. Cryst. Growth*, 140(3-4):349–354, 1994.
- [156] A. SENNAROGLU, C. R. POLLOCK et H. NATHEL : Efficient continuous-wave chromium-doped YAG laser. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12(5):930–937, 1995.
- [157] I. T. SOROKINA, S. NAUMOV, E. SOROKIN, E. WINTNER et A. V. SHESTAKOV : Directly diode-pumped tunable continuous-wave room-temperature Cr⁴⁺:YAG laser. *Opt. Lett.*, 24(22):1578–1580, 1999.
- [158] D.M. KANE : Astigmatism compensation in off-axis laser resonators with two or more coupled foci. *Opt. Commun.*, 71(3-4):113–118, 1989.
- [159] V. MAGNI, G. CERULLO, S. De SILVESTRI et A. MONGUZZI : Astigmatism in gaussian-beam self-focusing and in resonators for Kerr-lens mode locking. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12(3):476–485, 1995.
- [160] E. SOROKIN, V. L. KALASHNIKOV, J. MANDON, G. GUELACHVILI, N. PICQUÉ et I. T. SOROKINA : Cr⁴⁺:YAG chirped-pulse oscillator. *New J. of Phys.*, 10(8):083022(1–13), 2008.
- [161] K. NAKAGAWA, M. de LABACHELERIE, Y. AWAJI et M. KOUROGI : Accurate optical frequency atlas of the 1.5- μ m bands of acetylene. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13(12):2708–2714, décembre 1996.
- [162] R. EL HACHTOUKI et J. VANDER AUWERA : Absolute line intensities in acetylene: The 1.5- μ m region. *J. of Mol. Spectrosc.*, 216(2):355–362, 2002.
- [163] F.-L. HONG, A. ONAE, J. JIANG, R. GUO, H. INABA, K. MINOSHIMA, T. R. SCHIBLI, H. MATSUMOTO et K. NAKAGAWA : Absolute frequency measurement of an acetylene-stabilized laser at 1542 nm. *Opt. Lett.*, 28(23):2324–2326, 2003.
- [164] C. S. EDWARDS, H. S. MARGOLIS, G. P. BARWOOD, S. N. LEA, P. GILL, G. HUANG et W. R. C. ROWLEY : Absolute frequency measurement of a 1.5- μ m acetylene standard by use of a combined frequency chain and femtosecond comb. *Opt. Lett.*, 29(6):566–568, 2004.
- [165] A. A. MADEJ, A. J. ALCOCK, A. CZAJKOWSKI, J. E. BERNARD et S. CHEPUROV : Accurate absolute reference frequencies from 1511 to 1545 nm of the $\nu_1+\nu_3$ band of ¹²C₂H₂ determined with laser frequency comb interval measurements. *J. Opt. Soc. Am. B*, 23(10):2200–2208, 2006.
- [166] H. TRAN, J.-Y. MANDIN, V. DANA, L. RÉGALIA-JARLOT, X. THOMAS et P. Von der HEYDEN : Line intensities in the 1.5- μ m spectral region of acetylene. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 108(3):342–362, décembre 2007.
- [167] T. J. QUINN : Practical realization of the definition of the metre, including recommended radiations of other optical frequency standards (2001). *Metrologia*, 40(2):103–133, 2003.
- [168] P. St. J. RUSSELL : Photonic crystal fibers. *Science*, 299:358–362, 2003.
- [169] T. A. BIRKS, J. C. KNIGHT et P. St. J. RUSSELL : Endlessly single-mode photonic crystal fiber. *Opt. Lett.*, 22(13):961–963, 1997.
- [170] K.P. HANSEN et R.E. KRISTIANSEN : Supercontinuum generation in photonic crystal fibers. Rapport technique, Crystal Fibre A/S, 2004. Available from: <www.crystal-fibre.com>.

- [171] V.V. Ravi KUMAR, A. GEORGE, W. REEVES, J. KNIGHT, P. St. J. RUSSELL, F. OMENETTO et A. TAYLOR : Extruded soft glass photonic crystal fiber for ultrabroad supercontinuum generation. *Opt. Express*, 10(25):1520–1525, 2002.
- [172] V.L. KALASHNIKOV, E. SOROKIN, S. NAUMOV, I.T. SOROKINA, V.V. RAVI KANTH KUMAR et A.K. GEORGE : Low-threshold supercontinuum generation from an extruded SF6 PCF using a compact Cr⁴⁺:YAG laser. *Appl. Phys. B*, 79(5):591–596, 2004.
- [173] V. L. KALASHNIKOV, E. SOROKIN et I. T. SOROKINA : Raman effects in the infrared supercontinuum generation in soft-glass PCFs. *Appl. Phys. B.*, 87(1):37–44, 2007.
- [174] H. HUNDERTMARK, D. KRACHT, D. WANDT, C. FALLNICH, V. V. Ravi Kanth KUMAR, A. GEORGE, J. KNIGHT et P. St. J. RUSSELL : Supercontinuum generation with 200 pJ laser pulses in an extruded SF6 fiber at 1560 nm. *Opt. Express*, 11(24):3196–3201, 2003.
- [175] Ch. XIA, M. KUMAR, O. P. KULKARNI, M. N. ISLAM, F. L. TERRY JR., M. J. FREEMAN, M. POULAIN et G. MAZÉ : Mid-infrared supercontinuum generation to 4.5 μm in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping. *Opt. Lett.*, 31(17):2553–2555, 2006.
- [176] E. SOROKIN : Solid-state materials for few-cycle pulse generation and amplification. In *Few-Cycle Laser Pulse Generation And Its APPLICATIONS*, éditeur : Springer Berlin / Heidelberg, volume 95, pages 3–73. Springer, 2004.
- [177] T. J. CARRIG, G. J. WAGNER, A. SENNAROGLU, J. Y. JEONG et C. R. POLLOCK : Mode-locked Cr²⁺:ZnSe laser. *Opt. Lett.*, 25(3):168–170, 2000.
- [178] E. SOROKIN, I. T. SOROKINA, J. MANDON, G. GUELACHVILI et N. PICQUE : Sensitive multiplex spectroscopy in the molecular fingerprint 2.4 μm region with a Cr²⁺:ZnSe femtosecond laser. *Opt. Express*, 15(25):16540–16545, 2007.
- [179] I. T. SOROKINA et E. SOROKIN : Chirped-mirror dispersion controlled femtosecond Cr:ZnSe laser. In *Advanced Solid-State Photonics*, numéro WA7, page (3). Optical Society of America, 2007.
- [180] I. T. SOROKINA : Broadband mid-infrared solid-state lasers. In *Mid-Infrared Coherent Sources And APPLICATIONS*, éditeur : Ebrahim-Zadeh, M et Sorokina, I. T. (eds.), NATO Science for Peace and Security Series B - Physics and Biophysics, pages 225–260. NATO, SPRINGER, 2008.
- [181] S. URBAN, N. TU, K. NARAHARI RAO et G. GUELACHVILI : Analysis of high-resolution Fourier transform spectra of ¹⁴NH₃ at 2.3 μm . *J. Mol. Spectrosc.*, 133(2):312–330, 1989.
- [182] J. M. STONE et J. C. KNIGHT : Visibly “white” light generation in uniform photonic crystal fiber using a microchip laser. *Opt. Express*, 16(4):2670–2675, 2008.
- [183] W. ZAPKA, M. D. LEVENSON, F. M. SCHELLENBERG, A. C. TAM et G. C. BJORKLUND : Continuous-wave doppler-free two-photon frequency-modulation spectroscopy in Rb vapor. *Opt. Lett.*, 8(1):27–29, 1983.
- [184] L.S. ROTHMAN, I.E. GORDON, A. BARBE, D.Chris BENNER, P.F. BERNATH, M. BIRK, V. BOUNDON, L.R. BROWN, A. CAMPARGUE, J.-P. CHAMPION, K. CHANCE, L.H. COUDERT, V. DANA, V.M. DEVI, S. FALLY, J.-M. FLAUD, R.R. GAMACHE, A. GOLDMAN, D. JACQUEMART, I. KLEINER, N. LACOME, W.J. LAFFERTY, J.-Y. MANDIN, S.T. MASSIE, S.N. MIKHAILENKO, C.E. MILLER, N. MOAZZEN-AHMADI, O.V. NAUMENKO, A.V. NIKITIN, J. ORPHAL, V.I. PEREVALOV, A. PERRIN, A. PREDOI-CROSS, C.P. RINSLAND, M. ROTGER, M. SIMECKOVÁ, M.A.H.

- SMITH, K. SUNG, S.A. TASHKUN, J. TENNYSON, R.A. TOTH, A.C. VANDAELE et J. Vander AUWERA : The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 110(9-10):533–572, 2009.
- [185] D. BOUDJAADAR, J.-Y. MANDIN, V. DANA, N. PICQUÉ et G. GUELACHVILI : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line intensity measurements around 1.6 μm . *J. Mol. Spectrosc.*, 236(2):158–167, 2006.
- [186] V. L. KALASHNIKOV, E. SOROKIN, J. MANDON, N. PICQUÉ, G. GUELACHVILI et I. T. SOROKINA : Femtosecond lasers for intracavity molecular spectroscopy. In *3rd Europhoton conference on solid-state, fiber and waveguided light sources*, 2008.
- [187] J. R. BIRCH : Dispersive Fourier transform spectroscopy. *Mikrochimica Acta*, 3:105–122, 1987.
- [188] J. ZHANG, Z. H. LU, B. MENEGOZZI et L. J. WANG : Application of frequency combs in the measurement of the refractive index of air. *Rev. of Sci. Instrum.*, 77(8):083104(1–5), 2006.
- [189] C. A. MICHAELS, T. MASIELLO et P. M. CHU : Fourier transform spectrometry with a near-infrared supercontinuum source. *Appl. Spectrosc.*, 63(5):538–543, 2009.
- [190] K. KE, C. XIA, M. N. ISLAM, M. J. WELSH et M. J. FREEMAN : Mid-infrared absorption spectroscopy and differential damage in vitro between lipids and proteins by an all-fiber-integrated supercontinuum laser. *Opt. Express*, 17(15):12627–12640, 2009.
- [191] D. JOYEUX, N. DE OLIVEIRA, D. PHALIPPOU, J. C. RODIER, M. VERVLOET, F. POLACK et L. NAHON : Un spectromètre par transformation de Fourier sans lame séparatrice, pour le VUV-XUV. Principes, réalisation, et premiers résultats. *J. Phys. IV*, 127(1):77–85, 2005.
- [192] P. R. GRIFFITHS, B. L. HIRSCHÉ et C. J. MANNING : Ultra-rapid-scanning Fourier transform infrared spectrometry. *Vibr. Spectrosc.*, 19(1):165–176, 1999.
- [193] O. MANZARDO, H. P. HERZIG, C. R. MARXER et N. F. de ROOIJ : Miniaturized time-scanning Fourier transform spectrometer based on silicon technology. *Opt. Lett.*, 24(23):1705–1707, 1999.
- [194] S. D. COLLINS, R. L. SMITH, C. GONZÁLEZ, K. P. STEWART, J. G. HAGOPIAN et J. M. SIROTA : Fourier-transform optical microsystems. *Opt. Lett.*, 24(12):844–846, 1999.
- [195] E. E. BELL et R. B. SANDERSON : Spectral errors resulting from random sampling-position errors in Fourier transform spectroscopy. *Appl. Opt.*, 11(3):688–689, 1972.
- [196] L. PALCHETTI et D. LASTRUCCI : Spectral noise due to sampling errors in Fourier-transform spectroscopy. *Appl. Opt.*, 40(19):3235–3243, 2001.
- [197] L. MERTZ : Auxiliary computation for fourier spectrometry. *Infrared Phys.*, 7(1):17–23, 1967.
- [198] MenloSystems GmbH. *Rapport de test du 07/03/2008 sur les oscillateurs de type C-Fiber A, numéro de série SN060+LH106 et SN058+LH107, Martinsried (Allemagne)*, 2008.
- [199] R. HOLZWARTH, Th. UDEM, T. W. HÄNSCH, J. C. KNIGHT, W. J. WADSWORTH et P. St. J. RUSSELL : Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 85(11):2264–2267, 2000.
- [200] S. T. CUNDIFF et J. YE : Phase stabilization of mode-locked lasers. *Journal of Modern Optics*, 52(2):201–219, 2005.

- [201] J. STENGER, H. SCHNATZ, C. TAMM et H. R. TELLE : Ultraprecise measurement of optical frequency ratios. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7):073601(1-4), 2002.
- [202] H. WEIDNER et R. E. PEALE : Event-locked time-resolved Fourier spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 51(8):1106-1112, 1997.
- [203] G. DURRY et G. GUELACHVILI : High-information time-resolved step-scan Fourier interferometer. *Appl. Opt.*, 34(12):1971-1981, 1995.
- [204] X. MERCIER, E. THERSSEN, J. F. PAUWELS et P. DESGROUX : Cavity ring-down measurements of OH radical in atmospheric premixed and diffusion flames.: A comparison with laser-induced fluorescence and direct laser absorption. *Chem. Phys. Lett.*, 299(1):75-83, 1999.
- [205] K. K. LEHMANN et D. ROMANINI : The superposition principle and cavity ring-down spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 105(23):10263-10277, 1996.
- [206] J.W. WALEWSKI et S.T. SANDERS : High-resolution wavelength-agile laser source based on pulsed super-continua. *Appl. Phys. B*, 79(4):415-418, 2004.
- [207] T. KRAETSCHMER, J. W. WALEWSKI et S. T. SANDERS : Continuous-wave frequency comb Fourier transform source based on a high-dispersion cavity. *Opt. Lett.*, 31(21):3179-3181, 2006.
- [208] S. E. FIEDLER, A. HESE et A. A. RUTH : Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 371(3-4):284-294, 2003.
- [209] S. M. BALL, I. M. POVEY, E. G. NORTON et R. L. JONES : Broadband cavity ringdown spectroscopy of the NO₃ radical. *Chem. Phys. Lett.*, 342(1-2):113-120, 2001.
- [210] J. C. PICKERING : High resolution Fourier transform spectroscopy with the imperial college (IC) UV-FT spectrometer, and its applications to astrophysics and atmospheric physics: a review. *Vibrational Spectroscopy*, 29(1-2):27-43, 2002.

Titre SPECTROSCOPIE DE FOURIER PAR PEIGNES DE FRÉQUENCES FEMTOSECONDES

Résumé Ces travaux rapportent le développement expérimental de deux méthodes de spectroscopie optique par transformation de Fourier basées sur les peignes de fréquences.

La spectroscopie de Fourier s'est imposée, dès 1970, comme outil multiplex de mesure de spectres résolus et exacts, couvrant de larges plages spectrales. Elle ne répond néanmoins plus aux enjeux modernes de la physique moléculaire, qui requièrent des instruments rapides, résolus, exacts, multiplex et sensibles. Les peignes de fréquences femtosecondes, qui ont révolutionné la métrologie des fréquences optiques au début des années 2000, sont des sources lasers à impulsions ultra-courtes, équivalentes à un million de lasers continus, émettant en phase à des fréquences équidistantes. Ils motivent de nouvelles approches à la spectroscopie d'absorption et de dispersion.

La première méthode développée associe le peigne de fréquences au spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson. Sans modification structurelle de ce dernier, en un unique enregistrement, la totalité du domaine d'émission du peigne est analysée à haute résolution avec des temps d'acquisition améliorés de deux ordres de grandeur par rapport aux sources incohérentes.

La seconde approche aboutit à une nouvelle génération de spectromètres de Fourier, basée sur la mesure du battement de deux peignes de fréquences cohérents, conduisant à une spectroscopie à large bande spectrale, qui améliore d'un million la limite de résolution, le temps de mesure et l'exactitude de l'échelle de fréquences de la spectroscopie de Fourier traditionnelle et ne fait plus usage de l'interféromètre de Michelson jusqu'à présent élément clef du spectromètre.

Mots-clés Spectroscopie de Fourier, laser femtoseconde infrarouge, peigne de fréquences, supercontinua

Title FOURIER TRANSFORM SPECTROSCOPY BASED ON FREQUENCY COMBS

Abstract This work presents results towards the development of a novel frequency-comb based Fourier transform spectroscopy (FTS).

Since 1970, due to its exceptional qualities, FTS has offered a simple way for spectral analysis and has assumed a position of dominance for the measurement of broadband well-resolved accurate spectra. However, FTS doesn't satisfy the new requirements in molecular physics. Acquisition time at the limit, extreme resolution, broad spectral extension, high sensitivity, and accurate frequency measurement are now needed. Since the beginning of 2000, Frequency combs have revolutionized the field of fundamental frequency metrology. Equivalent to a million of monochromatic lasers emitting at equidistant frequencies on an octave-spanning, they combine the advantages of broad spectral domain and high spectral brightness. They prompt new attractive methods for absorption and dispersion spectroscopy.

The first method focuses on coupling Frequency combs with Fourier spectrometers. With a comb as a new light source, without modifying their own basic structure, spectrometers can easily improve their performance as the sensitivity, the acquisition time. The entire spectral domain of the comb is analyzed two times faster than classical white sources.

The second method consists in a new generation of Fourier spectrometers. Based on the measurement of the time domain interference between two combs, this approach doesn't involve any more the Michelson interferometer, which is presently the essential component of Fourier spectrometers. It offers unprecedented qualities. Improvements of a million-fold are reported over the resolution, recording time, and accuracy of traditional FTS.

Keywords Fourier transform spectroscopy, infrared femtosecond sources, frequency combs, supercontinua