



Spectroscopie adaptative à deux peignes de fréquences

Antonin Poisson

► To cite this version:

Antonin Poisson. Spectroscopie adaptative à deux peignes de fréquences. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112121 . tel-00852102

HAL Id: tel-00852102

<https://theses.hal.science/tel-00852102>

Submitted on 20 Aug 2013

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

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

UNIVERSITÉ PARIS SUD XI



ÉCOLE DOCTORALE « ONDES ET MATIÈRE » N°288

INSTITUT DES SCIENCES MOLÉCULAIRES D'ORSAY

THÈSE

présentée par : ANTONIN POISSON

soutenue le : 05/07/2013

pour obtenir le grade de : **Docteur en sciences**

Spécialité : **Physique**

SPECTROSCOPIE ADAPTATIVE À DEUX PEIGNES DE FRÉQUENCES

THÈSE DIRIGÉE PAR

D^r. NATHALIE PICQUÉ

*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Max Planck Institut für Quantenoptik*

RAPPORTEURS

P^r. WEIDONG CHEN

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

P^r. SAÏDA GUELATTI-KHELIFA

Laboratoire Kastler Brossel

EXAMINATEURS

P^r. PHILIPPE BRÉCHIGNAC

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay

D^r. BENOÎT DARQUIÉ

Laboratoire de Physique des Lasers

Thèse réalisée à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, UMR-CNRS 8214, bât 350,
Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex (France)

<http://www.ismo.u-psud.fr/>

et au Max Planck Institut für Quantenoptik, Hans-Kopfermann Str.1, D-85748 Garching
(Allemagne)

<http://www.mpg.de/>

À mes parents,

REMERCIEMENTS

LES REMERCIEMENTS symbolisent certainement l'accomplissement d'un peu plus de trois ans de travail effectué au cours de cette thèse. Mais si l'écriture du manuscrit se fait en solitaire, la thèse en elle-même est une aventure que le doctorant partage avec de nombreuses personnes. Ce sont elles que je voudrais remercier ici, pour avoir facilité ces trois années de thèse, dont un an a été effectué à Orsay et deux ans ont été effectués à Munich, ou pour simplement les avoir rendu plus agréables. Je m'excuse d'avance dès maintenant pour celles que j'aurais oublié.

Je voudrais commencer par remercier **Philippe BRÉCHIGNAC**, le directeur de l'**ISMO** pour m'avoir accueilli au sein de son institut, mais aussi pour avoir accepté de faire parti du jury de ma soutenance et d'en avoir été le président. Je remercie à ce titre aussi **Saïda GUELATTI-KHELIFA** et **Weidong CHEN** pour avoir accepté la tâche de rapporteur et pour leurs commentaires utiles à l'amélioration de mon manuscrit. Et je remercie également **Benoît DARQUIÉ** pour avoir fait parti de mon jury de thèse et pour les suggestions avisées qu'il a émis pour améliorer ce manuscrit.

Je voudrais remercier chaleureusement **Nathalie PICQUÉ** pour avoir dirigé cette thèse, pour le temps qu'elle a consacré à la relecture de ce manuscrit, et pour ses idées toujours pertinentes qui ont permis à cette thèse d'avancer. Je remercie également **Guy GUELACHVILI** pour sa présence au début de ma thèse et le partage de son expérience concernant la spectroscopie par transformation de Fourier.

Je tiens à remercier aussi le personnel administratif de l'**ISMO**, en particulier **Marie-Claire PAUL**, **Bénédicte DALY** et **Bernadette ROME**, ainsi que **Martine BASSET**, la secrétaire de l'école doctorale "Ondes et matière", pour leur disponibilité et leur efficacité, en particulier lors des deux années que j'ai passé à Munich.

Je voudrais également exprimer mon amitié aux doctorants qui ont partagé la première année de ma thèse à Orsay, particulièrement **Raphaël THON** et **Patrick JACQUET** pour leurs conseils et leur accueil lors de mon arrivée au laboratoire. Merci à vous pour le soutien que vous m'avez apporté au début de ce parcours. Je remercie **Habib BOUALAM**, pour le travail effectué à mes côtés et l'aide qu'il m'a apporté durant cette première année. J'exprime aussi mes sincères salutations à **Marion JACQUEY** qui a partagé son bureau avec moi durant un an.

A large part of my work has been made at the **MPQ** since I spent more than two years in Munich during my PhD time. Therefore, I would like to express my acknowledgments to all the people who shared every-day life at work with me.

I would like to thank first professor **Theodor HÄNSCH** for letting me be part of his group during this two years. I also warmly thank **Ingrid HERMANN**, the secretary of the group, for her precious help, particularly when I first came to Germany.

I would like to thank all the PhD students from the Hänsch group, especially the "Dual-comb team", with whom I worked and shared the lab. I would like to thank **Birgitta BERNHARDT** for her cheerfulness and her knowledge about dual-comb experiments. I would also like to warmly thank **Takuro IDEGUCHI** for all the work he has done with me on the "adaptive dual-comb" project, for his niceness and all the things I've learn about Japan. I wish him a great success for his own thesis. My acknowledgments are also going to **Samuel MEEK**, who worked with me on the mid-IR DFG source, for his great knowledge and experimental skills. I would like to thank **Arthur HIPKE** too, for his enthusiasm in the lab (despite its dangers) and for having almost convinced me that good German wine exist. I would like to thank **Simon HOLZNER** as well, for his interesting ideas (scientific or not) and for having made me understand and appreciate a bit more the Bavarian way of life. I wish you good luck for your thesis. I would finally like to thank **Ming YAN**, the last one to have joined the group, who is a nice colleague. I enjoyed a lot my stay in Munich with you guys, and all the interesting discussions we had, either in the lab or in the *biergarten*. *Vielen dank, ich hoffe wir trinken eine maß-zusammen bald!*

Aussi, je voudrais remercier mes amis, qui sont restés présents malgré la distance. J'ai une pensée en particulier pour **Pierre**, qui lui aussi va bientôt passer par cette étape finale qu'est la soutenance.

Enfin, je voudrais remercier ma famille. Mon **frère** et ma **sœur** qui m'ont encouragé sans défaillance durant ces années de thèse, et qui m'ont aussi souvent aidé à me faire m'échapper de mon boulot. Et mes **parents**, qui m'ont toujours soutenu et qui ont toujours cru en moi et en l'importance de mon travail malgré son contenu complexe et mystérieux.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

À DES CONGRÈS ISSUS DE CE TRAVAIL

Adaptive dual-comb spectroscopy in the green region

IDEGUCHI T.[†], POISSON A.[†], GUELACHVILI G., HÄNSCH T.W., PICQUÉ N., Optics Letters, Vol. **37** Issue 23, pp. 4847 – 4849 (2012). ([†] : Ces auteurs ont contribué à part égale).

Adaptive real-time dual-comb spectroscopy

IDEGUCHI T.[†], POISSON A.[†], GUELACHVILI G., PICQUÉ N., HÄNSCH T.W., soumis, <http://www.arxiv.org/abs/1201.4177>. ([†] : Ces auteurs ont contribué à part égale).

Fourier transform spectroscopy around 3 μm with a broad difference frequency comb

MEEK S. A., POISSON A., GUELACHVILI G., HÄNSCH T.W., PICQUÉ N., Applied Physics B, Vol. **112** Issue 1 (2013).



Spectroscopie de Fourier adaptative par peignes de fréquences (présentation)

POISSON A., IDEGUCHI T., , GUELACHVILI G., HÄNSCH T.W., PICQUÉ N., PAMO JSM – Colloque commun de la division de Physique Atomique et Moléculaire et Optique de la SFP et des Journées de Spectroscopie Moléculaire, Metz, France (2012).

Adaptive Dual-comb Spectroscopy with Free-running Lasers and Resolved Comb Lines (présentation invitée)

POISSON A., IDEGUCHI T., , GUELACHVILI G., PICQUÉ N., HÄNSCH T.W., Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) – Science and Innovations, paper : CW1J.1, San Jose, USA (2012).

Auto-référencement en spectroscopie multi-hétérodyne par peignes de fréquences femtosecondes (poster)

POISSON A., BOUALAM H., , GUELACHVILI G., HÄNSCH T.W., PICQUÉ N., PAMO JSM – Colloque commun de la division de Physique Atomique et Moléculaire et Optique de la SFP et des Journées de Spectroscopie Moléculaire, Orsay, France (2010).

TABLE DES MATIÈRES

I	Introduction	1
II	Spectroscopie par transformation de Fourier	5
II.1	Historique	5
II.2	Principe de fonctionnement	6
II.2.1	Grandeurs utilisées en spectroscopie	6
II.2.2	Spectroscopie par transformation de Fourier avec des sources incohérentes	8
II.2.3	Avantages de cette technique	13
II.2.4	Limitations	15
II.3	Applications de la spectroscopie de Fourier	15
II.3.1	Spectroscopie moléculaire	16
II.3.2	Étude de l'atmosphère	16
II.3.3	Détéction de gaz	17
II.3.4	Applications biomédicales	18
II.3.5	Contrôle de qualité, contrôle industriel	18
II.3.6	Conclusion	19
III	Peignes de fréquences	21
III.1	Principe de fonctionnement	21
III.1.1	Description	21
III.1.2	Caractéristiques d'un peigne de fréquences	22
III.1.3	Mesure des deux degrés de liberté	24
III.2	Historique	25
III.2.1	Différentes méthodes pour obtenir un peigne de fréquences	27
III.3	Applications des peignes de fréquences	28
III.3.1	En métrologie	28
III.3.2	En astronomie	28
III.3.3	Intérêt en spectroscopie d'absorption	29
III.3.4	Conclusion	32
IV	Spectroscopie à deux peignes de fréquences	35
IV.1	Contexte	35
IV.2	Avantage sur les autres méthodes	38

IV.3	Principe de fonctionnement	39
IV.3.1	Vue globale	39
IV.3.2	Point de vue temporel	40
IV.3.3	Point de vue fréquentiel	43
IV.4	Mise en œuvre expérimentale	43
IV.4.1	Montage expérimental	43
IV.4.2	Choix des paramètres expérimentaux	44
IV.4.3	Stabilité des sources femtosecondes	48
IV.5	État de l'art de la spectroscopie à deux peignes de fréquences	53
IV.5.1	Premières mises en œuvre expérimentales de la spectroscopie à deux peignes de fréquences	53
IV.5.2	Spectroscopie à deux peignes avec des sources entièrement stabilisées	54
IV.5.3	Spectroscopie à deux peignes avec une correction du signal <i>a posteriori</i>	57
IV.5.4	Spectroscopie à deux peignes avec une cavité de haute finesse	59
IV.5.5	Spectroscopie non linéaire à deux peignes	60
V	Spectroscopie adaptative à deux peignes	63
V.1	Première méthode adaptative	64
V.1.1	Échantillonnage adaptatif	64
V.1.2	Montage expérimental	66
V.1.3	Résultats expérimentaux	81
V.1.4	Discussion	87
V.2	Extension de la méthode dans le visible	87
V.2.1	Montage expérimental	88
V.2.2	Résultats expérimentaux	90
V.2.3	Discussion	93
V.3	Deuxième méthode adaptative	94
V.3.1	Correction adaptative	94
V.3.2	Montage expérimental	96
V.3.3	Résultats expérimentaux	99
V.3.4	Discussion	111
V.4	Comparaison avec la littérature	114
V.5	Conclusion	117
VI	Spectroscopie avec un peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen	119
VI.1	Intérêt de l'infrarouge moyen pour la spectroscopie d'absorption	120
VI.2	Dispositifs permettant d'obtenir des peignes de fréquences dans l'infrarouge moyen	121
VI.2.1	Laser femtoseconde émettant directement dans l'infrarouge moyen	121
VI.2.2	Oscillateur paramétrique optique	123
VI.2.3	Microrésonateurs	123
VI.2.4	Génération de différence de fréquences	124

VI.3	Expérience avec un peigne de fréquences obtenu par génération de différence de fréquences	125
VI.3.1	Description de la source peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen	126
VI.3.2	Caractéristiques du système de génération de différence de fréquences	127
VI.3.3	Résultats expérimentaux	130
VI.4	Conclusion	133
VII	Conclusion	137
VII.1	Résumé des résultats obtenus	138
VII.1.1	Spectroscopie de Fourier à deux peignes en temps réel dans le proche infrarouge	138
VII.1.2	Spectroscopie à deux peignes à très haute limite de résolution instrumentale	139
VII.1.3	Spectroscopie à deux peignes dans le visible	140
VII.1.4	Spectroscopie avec un peigne de fréquences dans le moyen infrarouge	140
VII.1.5	Comparaison à la littérature	141
VII.2	Perspectives	141
	Bibliographie	145

TABLE DES FIGURES

II.1	<i>Schéma de principe de l'interféromètre par transformation de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson.</i>	8
II.2	<i>Interférogramme typique obtenu avec une source à large bande.</i>	9
II.3	<i>Fonction triangle et sa transformation de Fourier.</i>	12
III.1	<i>Représentation temporelle du champ électrique produit par un peigne de fréquences femtoseconde.</i>	23
III.2	<i>Représentation fréquentielle du peigne de fréquences.</i>	24
III.3	<i>Principe de l'auto-référencement pour un peigne de fréquences couvrant l'octave.</i>	25
III.4	<i>a.Schéma du peigne de fréquences astronomique utilisé pour la calibration du spectrographe HARPS, et b.Résultats d'une acquisition avec HARPS.</i>	29
III.5	<i>Schéma du spectromètre CRDS basé sur un laser peigne de fréquences fibré dopé à l'Er, émettant autour de $1,55\mu\text{m}$.</i>	31
III.6	<i>Schéma de principe de l'expérience, basée sur un peigne de fréquences émettant dans l'infrarouge moyen couplé à une cavité de haute finesse et utilisant un spectromètre par transformation de Fourier.</i>	33
IV.1	<i>Schéma de principe global de la spectroscopie à deux peignes.</i>	39
IV.2	<i>Schéma de principe de la méthode de spectroscopie à deux peignes dans le domaine temporel.</i>	41
IV.3	<i>Schéma de principe de la méthode de spectroscopie à deux peignes dans le domaine fréquentiel.</i>	44
IV.4	<i>Illustration du phénomène de repliement spectral qui a lieu si la différence de fréquence de répétition est trop grande.</i>	45
IV.5	<i>Simulation de l'évolution de l'allure d'un profil spectral en fonction de la résolution en spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquence.</i>	48
IV.6	<i>A. Schéma du montage expérimental par F.Keilmann et al., et B. Quatre spectres obtenus consécutivement.</i>	54
IV.7	<i>Schéma simplifié de l'expérience réalisée par I. Coddington et al..</i>	55
IV.8	<i>Résultats obtenus dans l'expérience de I. Coddington et al. présentant le spectre d'absorption de HCN mesuré.</i>	56
IV.9	<i>Schéma expérimental utilisé par Deschênes et al. et les résultats obtenus.</i>	58
IV.10	<i>Montage expérimental mettant en œuvre les deux peignes de fréquences et la cavité de haute finesse utilisé par B. Bernhardt et al., ainsi que les résultats obtenus.</i>	59

IV.11	<i>Schéma expérimental de la spectroscopie RIKE à deux peignes de fréquences utilisé par T. Ideguchi et al. et résultats obtenus.</i>	60
V.1	<i>Diagramme d'énergie et transitions mises en jeu pour l'ion Erbium (III).</i>	67
V.2	<i>Spectres d'émission à basse résolution et trace d'auto-corrélation des deux oscillateurs C-Fiber-Sync de MenloSystems GmbH.</i>	68
V.3	<i>Évolution de la fréquence de répétition mesurée au cours du temps (A.) et écart type d'Allan correspondant (B.).</i>	70
V.4	<i>Intervalle de temps mesuré entre deux maxima d'intensité consécutifs sur l'interférogramme.</i>	71
V.5	<i>Évolution de la fréquence de battement entre une dent des peignes et un laser continu ultra-stable mesurée au cours du temps (A.) et écart type d'Allan correspondant (B.).</i>	71
V.6	<i>Signaux de battement obtenus entre le laser continu et une dent de chaque peigne de fréquences.</i>	72
V.7	<i>Schéma de principe détaillé de l'interféromètre optique utilisé pour l'expérience de spectroscopie à deux peignes.</i>	74
V.8	<i>Photographie du montage expérimental utilisé pour la méthode de spectroscopie adaptative à deux peignes de fréquences.</i>	75
V.9	<i>Schéma expérimental d'une BDU.</i>	76
V.10	<i>A. Spectre RF mesuré en utilisant une fréquence d'horloge située dans l'intervalle spectral du spectre. B. Même spectre obtenu cette fois en multipliant la fréquence d'horloge précédente pour respecter le critère de Nyquist-Shannon.</i>	77
V.11	<i>Schéma détaillé du montage électronique permettant de générer les deux signaux de référence constituant l'échantillonnage adaptatif.</i>	78
V.12	<i>Schéma global de la première expérience de spectroscopie à deux peignes adaptative.</i>	80
V.13	<i>Spectre expérimental de l'étalon de Fabry-Pérot, s'étendant sur 12 THz, mesuré à l'aide de la première méthode de correction adaptative.</i>	82
V.14	<i>Zooms sur différentes portions de 5 spectres consécutifs obtenus avec la première méthode de correction adaptative. En rouge, moyennage de 12 spectres sur les mêmes portions.</i>	83
V.15	<i>Spectres s'étendant sur 12 THz obtenu en moyennant 12 spectres consécutifs à l'aide de la première méthode de correction adaptative et deux lasers continus différents.</i>	84
V.16	<i>Spectre d'acétylène obtenu en utilisant la première méthode de correction adaptative (en bleu) et comparaison avec le même spectre simulé à partir de la base de données HITRAN (en gris).</i>	85
V.17	<i>Zoom sur une portion du spectre pour 6 enregistrements consécutifs (en noir), effectué avec la première correction adaptative (A) et sans correction (B).</i>	86
V.18	<i>Schéma expérimental de l'extension de la méthode dans le visible.</i>	88
V.19	<i>Évolution de la fréquence de répétition mesurée au cours du temps (A.) et écart type d'Allan correspondant (B.) pour les sources à fibre dopée à l'ytterbium.</i>	89
V.20	<i>Spectre expérimental de l'étalon de Fabry-Pérot pour les sources à fibre dopée à l'ytterbium doublées en fréquence, s'étendant sur 50 THz autour de 580 THz, mesuré à l'aide de la première méthode de correction adaptative.</i>	91

V.21	<i>Spectre d'absorption de l'iode pour une résolution apodisée de 600 MHz avec deux degrés de zoom différents.</i>	92
V.22	<i>La méthode d'échantillonnage adaptatif impose de disposer de quatre BDU.</i>	96
V.23	<i>Schéma détaillé du montage électronique permettant de générer les deux signaux de référence constituant l'échantillonnage adaptatif.</i>	99
V.24	<i>Schéma global de l'expérience de spectroscopie à deux peignes adaptative.</i>	100
V.25	<i>Spectre de l'étalon de Fabry-Pérot enregistré en 193 μs à l'aide de la deuxième méthode de correction adaptative.</i>	102
V.26	<i>Cinq spectres enregistrés consécutivement, avec la seconde méthode d'échantillonnage adaptatif, ainsi que le moyennage de 14 d'entre eux (en rouge).</i>	103
V.27	<i>Spectre de l'acétylène obtenu avec la méthode de correction adaptative complète (en rouge). Ce spectre est comparé à un spectre simulé à partir de la base de données HITRAN pour les mêmes conditions expérimentale.</i>	104
V.28	<i>Zoom sur une portion du spectre d'acétylène pour 20 enregistrements consécutifs avec la méthode de correction adaptative et comparaison avec 20 enregistrements consécutifs obtenus sans aucune correction.</i>	105
V.29	<i>Spectre d'absorption de l'acétylène entre 193,8 THz et 198,5 THz obtenu en moyennant 200 spectres enregistrés consécutivement. Ce spectre expérimental (en rouge) est comparé à un spectre simulé à partir de la base de données HITRAN pour les mêmes conditions (en gris). La différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé est tracée en bleu.</i>	106
V.30	<i>Différence entre la position des raies d'absorption du spectre expérimental observé et celle du spectre calculé à partir de la base de données HITRAN.</i>	107
V.31	<i>Deux portions du spectre expérimental correspondant au moyennage de 200 spectres enregistrés en 500 μs.</i>	108
V.32	<i>Spectre, mesuré en 2,68 s, couvrant la totalité du domaine spectral des sources Erbium. Le maximum de chaque dent du peigne est tracé en bleu, révélant ainsi le spectre d'absorption de l'acétylène à une résolution de $f_{rep} = 100$ MHz. Deux degrés de zoom différents sont représentés.</i>	111
V.33	<i>Mesure de l'écart fréquentiel entre deux dents du peigne consécutives donné en fonction de la position dans le domaine spectral des sources.</i>	113
VI.1	<i>Intensité des raies d'absorptions pour neuf différentes molécules en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen.</i>	121
VI.2	<i>Différentes approches pour la génération de peignes de fréquences dans l'infrarouge moyen.</i>	122
VI.3	<i>Schéma du système de génération de différence de fréquences permettant d'obtenir un peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen.</i>	127
VI.4	<i>Trace d'auto-corrélation interférométrique du laser femtoseconde dans l'infrarouge moyen obtenu et spectre à faible limite de résolution de ce même laser.</i>	128
VI.5	<i>Signaux de battements observés entre le laser femtoseconde dans l'infrarouge moyen et le laser continu.</i>	130
VI.6	<i>Spectre de la source peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen.</i>	131

VI.7	<i>Comparaison du bruit d'intensité pour les différents rayonnements intervenant dans la génération de différence de fréquence.</i>	132
VI.8	<i>Variation du spectre de sortie du faisceau dans l'infrarouge moyen suivant la position du délai opto-mécanique.</i>	132
VI.9	<i>Spectre d'absorption de l'acétylène obtenu en utilisant le peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen et un interféromètre de Fourier traditionnel.</i>	133
VI.10	<i>Vue d'ensemble des différentes régions spectrales et des puissances disponibles pour les différents moyen de génération de peignes de fréquences dans l'infrarouge moyen.</i>	134

INTRODUCTION

LA SPECTROSCOPIE optique se décline en une multitude de techniques d'analyse de la matière dans l'état gazeux, liquide, ou solide trouvant de nombreuses applications dans beaucoup de domaines de la physique comme l'astronomie, la chimie, la physique nucléaire, la biologie, dans l'industrie, et même dans l'archéologie ou bien l'étude d'œuvres d'art.

La plupart des méthodes de spectroscopie actuelles permettent de sonder l'échantillon de manière non destructive, locale et rapide. De nombreuses techniques de spectroscopie ont été mises au point, chacune d'entre elles apportant des caractéristiques particulières en terme de couverture spectrale, de sensibilité, de temps d'acquisition, etc. L'apparition des lasers dans les années 1960 a permis le développement de nouvelles méthodes très sensibles, et leur évolution a pu améliorer en continu la limite de résolution des spectres et la sensibilité de détection, ainsi que l'accordabilité des sources.

Il est important de mentionner deux avancées majeures ici, qui sont la base du travail effectué dans cette thèse. La première est l'apparition de la spectroscopie par transformation de Fourier à la fin des années 1950 [1], qui, en perfectionnant l'interféromètre de Michelson, a permis une amélioration considérable du temps de mesure, et s'est rapidement imposée comme l'une des techniques les plus importantes pour la spectroscopie optique. La deuxième est l'invention des lasers peignes de fréquences, sources aux impulsions ultra-courtes dont le spectre est composé de centaines de milliers de fréquences discrètes réparties uniformément sur tout le domaine spectral, et qui permettent alors de mesurer n'importe quelle fréquence optique avec une très grande exactitude. Développé dans la fin des années 1990, le peigne de fréquences a tout de suite révolutionné le domaine de la métrologie des fréquences, conduisant son inventeur, Theodor W. Hänsch, à se voir décerner le prix Nobel de Physique en 2005 [2], qu'il partage avec John L. Hall [3], pour leurs contributions au développement de la spectroscopie laser de précision, y compris la technique du peigne de fréquences optique.

Nous verrons dans cette thèse que la combinaison de ces deux avancées a permis l'apparition d'une nouvelle technique de spectroscopie optique au fort potentiel, la spectroscopie par transformation de Fourier à deux peignes, proposée au début des années 2000 [4, 5]. Basée sur l'utilisation de deux peignes de fréquences dont la fréquence de répétition diffère légèrement, cette nouvelle méthode permet un grand perfectionnement de la spectroscopie par transformation de Fourier, réduisant par exemple le temps nécessaire pour la mesure d'un interférogramme jusqu'à un facteur un million. Il sera aussi discuté dans ce manuscrit les difficultés inhérentes à cette nouvelle technique qui limitent jusqu'à présent son développement et son utilisation comme instrument en dehors des laboratoires de métrologie, ainsi que la solution mise en œuvre ici pour y pallier.

Les travaux décrits dans ce mémoire concernent l'étude, le développement et l'amélioration de cette méthode. Ils s'inscrivent dans le prolongement des travaux de thèse réalisés par Julien Mandon [6] et Patrick Jacquet [7], dans l'équipe « Instrumentation Innovante et Spectroscopies à leurs Limites » de l'**ISMO**, et de Birgitta Bernhardt [8], dans le groupe « Laser Spectroscopy » du Professeur Theodor W. Hänsch, au **MPQ** à Garching (Allemagne). La thèse présentée ici est le fruit du travail réalisé à l'**ISMO** et au **MPQ**, où la majeure partie des résultats expérimentaux ont été obtenus.

Ce manuscrit a pour but de présenter la méthode de spectroscopie par transformation de Fourier à deux peignes, son principe, sa mise en œuvre ainsi que la technique de correction adaptative développée au cours de ma thèse. Effectivement, bien que présentant tous les avantages nécessaire pour en faire une technique pouvant potentiellement surpasser la spectroscopie de Fourier classique, basée sur un interféromètre de Michelson, l'instabilité fréquentielle des lasers femtosecondes utilisés empêche une utilisation aisée et optimale de la méthode. En utilisant un ou deux signaux de référence, il est alors possible de corriger l'effet de ces instabilités, permettant ainsi à l'utilisateur de tirer complètement parti de tous les avantages de cette méthode très simplement. La possibilité d'avoir alors un instrument ultra-rapide, sensible, possédant une très grande limite de résolution sur une grande plage spectrale, tout en étant fiable et compact, pourrait ouvrir la voie à un outil de diagnostic optique pouvant améliorer significativement les domaines scientifiques, médicaux, industriels ou environnementaux où est actuellement utilisée la spectroscopie par transformation de Fourier basée sur l'interféromètre de Michelson.

Le plan de cette thèse est le suivant :

Chapitre II : Spectroscopie par transformation de Fourier

Le chapitre II présente une courte description de la spectroscopie par transformation de Fourier, basée sur l'interféromètre de Michelson. Ses caractéristiques, ainsi que ses avantages et inconvénients sont décrits, appuyant ainsi les raisons qui empêchent cet instrument de répondre aux nouveaux enjeux et expliquant les motivations du dé-

veloppement de la méthode de spectroscopie à deux peignes. Les principes de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson, ainsi que de la spectroscopie par transformation de Fourier sont présentés dans ce chapitre, puis une revue non exhaustive des utilisations de la spectroscopie par transformation de Fourier est donnée, illustrant l'importance de cet instrument dans le monde de la physique, de l'industrie, etc., et montrant l'avantage qu'il y aurait à utiliser un instrument basé sur la spectroscopie à deux peignes de fréquences.

Chapitre III : Peigne de fréquences

Le chapitre III explique ce qu'est un peigne de fréquences. Après un historique sur le développement et l'apparition des sources lasers peigne de fréquences, le principe de fonctionnement d'un laser femtoseconde est décrit. Différentes possibilités pour obtenir un peigne de fréquences sont brièvement présentées après avoir décrit le peigne de fréquences du point de vue temporel et fréquentiel. Dans ce chapitre sont données aussi quelques applications des peignes de fréquences, par exemple en métrologie ou en astronomie, et l'intérêt de ces sources pour la spectroscopie d'absorption est discuté.

Chapitre IV : Spectroscopie à deux peignes de fréquences

Le chapitre IV décrit la méthode de spectroscopie par transformation de Fourier à deux peignes de fréquences. Les avantages de cette technique sont détaillés dans le contexte des autres instruments actuels disponibles. Dans ce chapitre est fait un état de l'art des différents travaux de recherche menés à travers le monde utilisant la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences depuis 2001. Ensuite, le principe de la méthode est exposé et son fonctionnement est expliqué, d'abord d'un point de vue temporel, puis d'un point de vue fréquentiel. Enfin, sa mise en œuvre expérimentale est présentée, ainsi que le problème de stabilité en fréquence des sources femtosecondes employées qui se pose, et l'incapacité à utiliser des systèmes d'asservissements traditionnels pour y remédier.

Chapitre V : Spectroscopie adaptative à deux peignes de fréquences

Le chapitre V est consacré à la description de la méthode de correction adaptative développée au cours de ma thèse. Tout d'abord, une première méthode de correction adaptative mettant en jeu un signal d'horloge externe est présentée. Nous verrons comment ce signal est généré et les résultats obtenus en l'employant. Les limitations de cette première solution seront alors discutées. Ensuite, nous présenterons une expérience permettant d'étendre cette nouvelle méthode à d'autres domaines spectraux. Dans un second temps, une deuxième méthode de correction adaptative est présentée, permettant cette fois une meilleure correction des spectres obtenus en venant pallier les limitations de la première solution. Nous verrons comment fonctionne cette deuxième méthode de correction et comment les signaux qu'elle requiert sont générés. Enfin, nous présenterons les résultats alors obtenus, d'abord à limite de résolution Doppler, puis en augmentant le temps de mesure pour montrer que la cohérence entre les deux sources femtosecondes est maintenue. Une discussion sur cette méthode, ses

avantages, les résultats obtenus, tient lieu de conclusion pour ce chapitre.

Chapitre VI : Spectroscopie avec un peigne de fréquences dans le moyen infrarouge

Le chapitre VI présente une source peigne de fréquences émettant dans l'infrarouge moyen, région spectrale de grande importance pour la spectroscopie optique car le spectre d'absorption de beaucoup de molécules y est présent. Après avoir énuméré plusieurs techniques pour générer un peigne de fréquences dans ce domaine spectral, ce chapitre se consacre plus particulièrement à la méthode de génération de différence de fréquences qui a été étudiée au cours de ma thèse. Le montage expérimental ainsi que les résultats obtenus sont présentés.

Chapitre VII : Conclusion

Le chapitre VII donne, après un résumé des résultats de cette thèse, une conclusion globale sur la méthode de correction adaptative et discute des avantages qu'elle apporte à la technique de spectroscopie par transformation de Fourier à deux peignes. Quelques perspectives de développement de la méthode sont abordées.

· II ·

SPECTROSCOPIE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER

CE CHAPITRE est consacré dans une première partie, après un bref historique de la méthode, à une présentation du principe de fonctionnement de la spectroscopie par transformation de Fourier, ainsi que ses avantages et limitations. Ensuite, plusieurs exemples d'applications de cette technique d'interférométrie sont donnés.

II.1 Historique

Il existe de nombreuses techniques de spectroscopie optique, mais la plus fameuse d'entre elles est certainement la spectroscopie par transformation de Fourier, qui peut être utilisée pour la spectroscopie d'absorption ou d'émission. Cette méthode se base sur l'interféromètre à deux ondes conçu à l'origine par Albert A. Michelson en 1881 [9]. Elle permet une analyse simultanée s'étendant sur de larges domaines spectraux avec des temps de mesure allant de quelques secondes à plusieurs heures, pour une limite de résolution pouvant varier de plusieurs dizaines de GHz à quelques dizaines de MHz.

Le spectromètre par transformation de Fourier s'inspire des recherches menées indépendamment par Peter Fellgett et Pierre Jacquinot [1] au début des années 1950. À la fin des années 1950, les recherches menées par Janine Connes [10, 11] jouent un rôle considérable dans le développement et la mise en œuvre de cette technique, incitées par la volonté d'avoir un instrument de spectroscopie permettant facilement d'accéder au domaine de l'infrarouge, car les performances des monochromateurs n'étaient pas suffisantes [12].

Grâce à ses caractéristiques, la spectroscopie par transformation de Fourier a révolutionné le monde de l'instrumentation scientifique. Ses principaux avantages, dits avantage *multiplex* ou *de Fellgett* et avantage *de Jacquinot*, font d'elle une méthode

énormément plus rapide que les techniques disponibles jusqu'alors et permettant l'analyse simultanée d'un large domaine spectral. Ces avantages ont conduit à une amélioration de quatre ordres de grandeur du temps d'acquisition nécessaire à la mesure de spectres d'absorption et d'émission par rapport aux techniques de spectroscopie qui étaient utilisées précédemment.

Le spectre de la source est obtenu grâce à l'algorithme de transformation de Fourier rapide. Cette méthode, découverte par J.W. Cooley et J.W. Tukey en 1965 [13], a joué un grand rôle, avec l'aide de la croissance exponentielle des capacités de calcul des ordinateurs, dans l'essor des instruments de spectroscopie par transformation de Fourier commerciaux. Ainsi, dès la fin des années 1970, les premiers instruments commerciaux, robustes et simples d'utilisation, font leur apparition sur le marché, et restent, encore aujourd'hui, les principaux outils employés pour la spectroscopie optique.

II.2 Principe de fonctionnement

II.2.1 Grandeurs utilisées en spectroscopie

Avant de continuer plus avant, il est utile de rappeler ici quelques grandeurs qui sont utilisées en spectroscopie par transformation de Fourier.

La spectroscopie optique d'absorption peut être définie comme l'étude de l'interaction entre la lumière et le milieu dans lequel elle est transmise. Cette interaction est régie par la loi de Beer-Lambert qui énonce que l'intensité lumineuse transmise à travers un milieu absorbant décroît de manière exponentielle avec la longueur du milieu traversé :

$$I_t(\nu) = I_i(\nu)e^{-\alpha(\nu)L}$$

Où $I_t(\nu)$ est l'intensité transmise à la fréquence optique ν , I_i , l'intensité incidente, L , la longueur du milieu traversé et $\alpha(\nu)$ le coefficient d'atténuation du milieu à la fréquence ν .

- *Limite de résolution instrumentale*

La limite de résolution instrumentale, ou largeur de raie instrumentale (exprimée en Hz ou en cm^{-1}), désigne la largeur en fréquence de la fonction d'appareil utilisée pour sonder les transitions. Dans le cas où les éléments spectraux sont uniformément répartis sur l'axe des fréquences, comme en spectroscopie de Fourier, la limite de résolution instrumentale peut être reliée au domaine spectral d'analyse $\Delta\nu$ par la relation $\delta\nu_{inst} = \Delta\nu/M$ (où M est le nombre d'éléments spectraux, c'est à dire d'éléments individuels composant le spectre, et pour lesquels un coefficient d'absorption et une fréquence sont mesurés).

- *Limite de résolution spectrale*

La limite de résolution spectrale $\delta\nu$ est la distance minimale séparant deux éléments spectraux distincts d'un spectre. Elle résulte de la convolution de la fonction d'appareil de l'instrument avec les raies spectrales de l'échantillon observé. La limite de résolution spectrale est donc identique à la limite de résolution instrumentale tant que la largeur de la fonction d'appareil est plus grande que la largeur des raies spectrales observées. Elle est de façon ultime limitée par la largeur des transitions observées, et se distingue ainsi de la limite de résolution instrumentale.

- *Intervalle spectral libre*

L'intervalle spectral libre ISL représente l'intervalle de fréquence correspondant au plus grand domaine spectral observable sans risque de voir les spectres se superposer. Pour les spectromètres par transformation de Fourier basés sur l'interféromètre de Michelson, l'intervalle spectral libre est lié à l'application du théorème de Nyquist-Shannon. Ce théorème implique que la plus grande plage de fréquence mesurable sans risque de repliement de spectre est la moitié de la fréquence d'échantillonnage. Si nous considérons alors qu'un point de l'interférogramme est enregistré à chaque pas élémentaire de différence de marche Δx , l'intervalle spectral libre s'exprime de la façon suivante (où c est la vitesse de la lumière) :

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

- *Sensibilité*

La sensibilité est le plus petit coefficient d'absorption α_{min} qu'il est possible de détecter dans un spectre. Elle s'exprime en cm^{-1} , et est donnée par la relation :

$$\alpha_{min}(\nu) \simeq \frac{1}{L \times RSB}$$

Où L est la longueur d'absorption et RSB désigne le rapport signal sur bruit. Dans la suite, le rapport signal sur bruit sera mesuré comme étant le rapport entre l'amplitude maximale des raies d'absorption du spectre enregistré et l'écart-type du bruit.

Cette définition de la sensibilité ne permet cependant pas une comparaison efficace des différentes méthodes de spectroscopie, car elle ne tient pas compte du temps de mesure, ni de la largeur du domaine spectral et de la limite de résolution. C'est pourquoi il est d'usage d'introduire une nouvelle grandeur, le *NEA* (*Noise Equivalent Absorption*). Elle s'exprime comme étant le plus petit coefficient d'absorption mesurable que multiplie la racine carré du rapport entre le temps de mesure T et le nombre d'éléments spectraux M :

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

Elle s'exprime en général en $\text{cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$, et plus sa valeur est faible, meilleure est la méthode.

II.2.2 Spectroscopie par transformation de Fourier avec des sources incohérentes

La spectroscopie par transformation de Fourier est une technique utilisant un interféromètre à division d'amplitude, l'instrument le plus utilisé étant l'interféromètre de Michelson (figure II.1). Elle permet une démultiplication des fréquences optiques vers un domaine fréquentiel dans lequel elles sont mesurables à l'aide d'un photodétecteur¹. Son fonctionnement très simple en fait un outil facile d'utilisation. Le faisceau provenant de la source lumineuse d'entrée est divisé en deux parties d'égales intensités à l'aide d'une lame séparatrice. L'un des deux faisceaux résultant est alors réfléchi par un miroir fixe, tandis que l'autre est lui réfléchi par un miroir se déplaçant à une vitesse donnée v_M . Le bras mobile de l'interféromètre introduit alors un déphasage résultant de la différence de marche. Après réflexion sur les miroirs, les deux faisceaux sont recombinaés et interfèrent sur le détecteur placé en sortie de l'appareil.

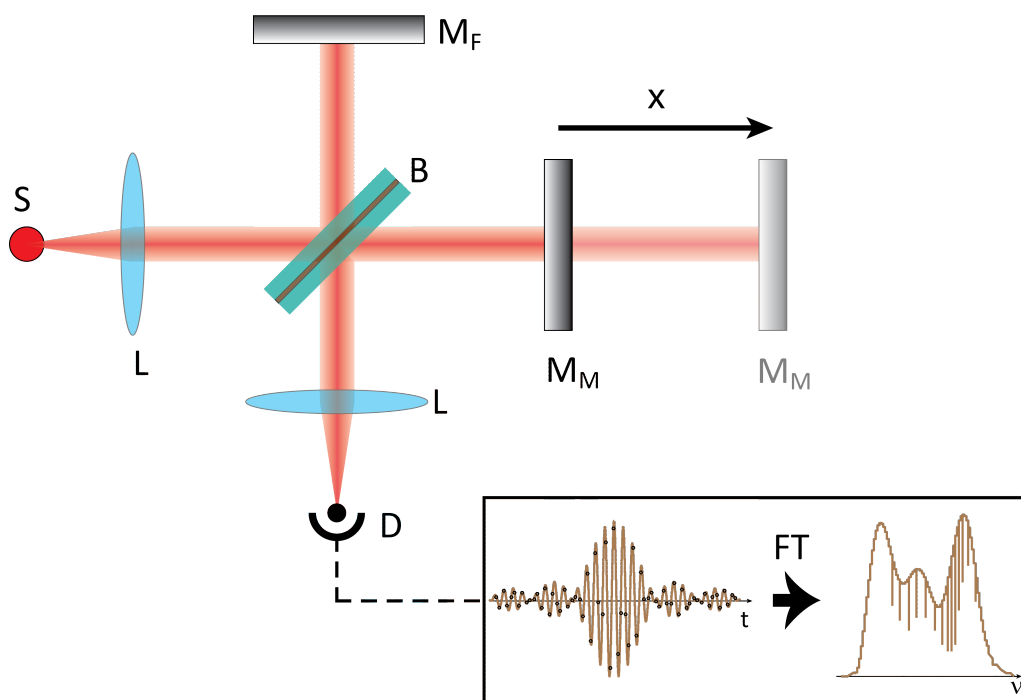


FIGURE II.1 – Schéma de principe de l'interféromètre par transformation de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson. Le faisceau incident, provenant d'une source lumineuse S , est divisé en deux parties par la séparatrice B . L'un des faisceaux résultant se réfléchit sur un miroir fixe M_F , tandis que l'autre est réfléchi par un miroir mobile M_M auquel est appliquée une translation x . Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés sur la séparatrice et le signal d'interférence qui en découle est focalisé par la lentille L puis enregistré par le détecteur D en fonction du temps. La transformation de Fourier de ce signal permet alors de retrouver le spectre de la source.

1. En pratique, ce domaine est celui des fréquences acoustiques

Interférogramme et Spectre

L'interféromètre de Fourier possède un point naturel de référence lorsque les deux miroirs se situent à une distance égale de la lame séparatrice. Ce point est appelé différence de marche nulle (dm_0).

L'interférogramme est le nom donné au signal acquis par le spectromètre de Fourier. Lorsqu'une source monochromatique est placée en entrée de l'interféromètre, alors l'interférogramme est simplement une sinusoïde. Cependant, si la source est une source polychromatique, alors la forme de l'interférogramme est plus complexe (figure II.2).

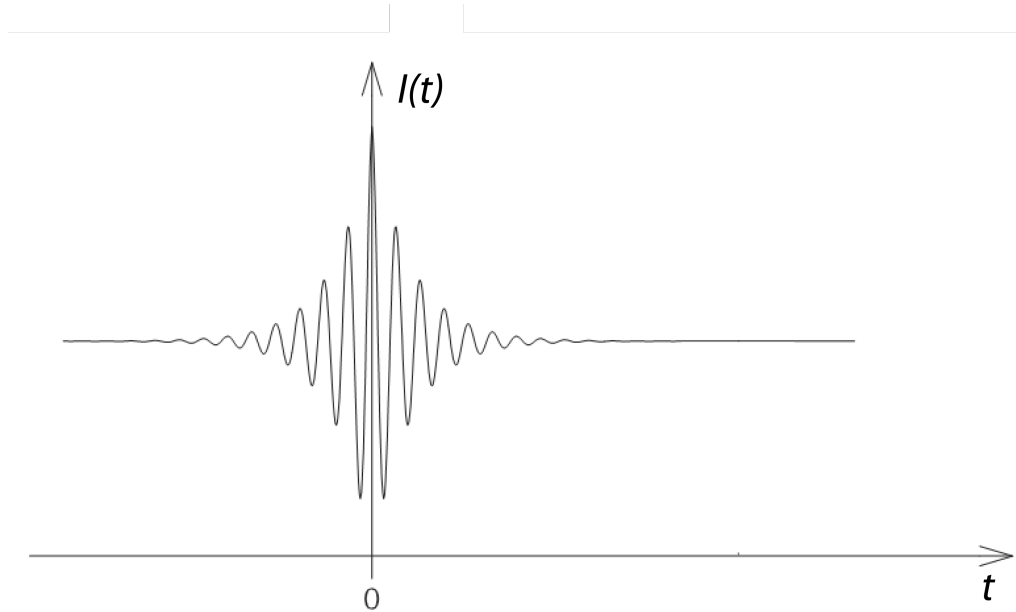


FIGURE II.2 – *Interférogramme typique obtenu avec une source à large bande.*

Le maximum central de la figure II.2, est la signature témoin que nous sommes bien en présence d'une source à large bande. Cela s'explique par le fait que toutes les sinusoïdes, correspondant à chaque élément spectral et constituant la source, sont en phase au point de différence de marche nulle, toutes leurs contributions sont alors au maximum, et un signal intense est enregistré par le détecteur. Au fur et à mesure que la différence de chemin optique augmente, les différentes sinusoïdes composant la source polychromatique ne sont plus en phase. Leurs maximums se retrouvent à diverses positions, et ne coïncident plus entre eux. Il en résulte alors un signal oscillatoire complexe caractérisé par une amplitude décroissante au fur et à mesure qu'on s'éloigne du pic de différence de marche nulle.

Considérons dans un premier temps pour expliquer son fonctionnement une onde plane monochromatique de fréquence ν , exprimée par son champ électrique :

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

Avec A_ν son amplitude spectrale.

Après le bras fixe de l'interféromètre, le champ électrique peut s'écrire :

$$E_f(t) = \frac{1}{2} A_\nu \cos(2\pi\nu(t - \frac{d}{c}))$$

Où d est la longueur parcourue par l'onde, et c la célérité de la lumière. L'autre bras, mobile, introduit un déphasage supplémentaire, et le champ électrique devient :

$$E_m(t) = \frac{1}{2} A_\nu \cos(2\pi\nu(t - \frac{d + \Delta}{c}))$$

Où Δ est la différence de marche entre les deux bras. Cette différence de marche est égale au double du déplacement du miroir, soit $\Delta = 2x$. Elle peut donc s'exprimer en fonction de la vitesse de déplacement v_M du miroir mobile :

$$\Delta = 2v_M t$$

Les deux faisceaux sont recombinaés sur la lame séparatrice et l'intensité résultant du battement des deux champs, ou interférogramme, est mesurée sur le photo-détecteur :

$$I(t) \propto [E_f(t) + E_m(t)]^2$$

soit

$$I(t) \propto A_\nu^2 (1 + \cos(2\pi\nu \frac{2v_M}{c} t))$$

L'étude de cet interférogramme, grâce à la transformation de Fourier, permet de retrouver les caractéristiques spectrales de la source. L'effet Doppler introduit un décalage de la fréquence de l'onde monochromatique réfléchiée par le miroir mobile. On mesure en effet à la sortie de l'interféromètre une nouvelle onde de fréquence ν_f , résultant du battement entre l'onde de fréquence ν , réfléchiée par le miroir fixe, et l'onde dont la fréquence est légèrement décalée par l'effet Doppler, réfléchiée par le miroir mobile. Le passage de ν à ν_f , appelé démultiplication de fréquence, se fait grâce au facteur de conversion $\frac{2v_M}{c}$.

Dans le cas d'une source monochromatique, dont le signal est une sinusoïde, le spectre correspond à une ligne spectrale à la fréquence ν_f . À cause de la fonction d'instrument du spectromètre de Fourier, son spectre devient une fonction sinus cardinal. Sa résolution théorique est alors la largeur totale à mi-hauteur de la fonction sinus cardinal, donnée par la formule :

$$\delta\nu \simeq \frac{1,207}{2\Delta_{max}}$$

où Δ_{max} est la différence de marche maximale donnée par la course du miroir mobile. La différence de marche est alors comprise entre 0 et Δ_{max} .

Considérons maintenant une source polychromatique possédant une densité spectrale d'énergie $B(\nu)$. L'intensité sur le détecteur peut alors s'écrire :

2. Typiquement de l'ordre de 10^{-9}

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

Ce signal, qui est l'interférogramme, contient une partie constante et une partie qui varie en fonction de la différence de marche Δ . Cette partie modulée de l'interférogramme nous permet d'obtenir le spectre de la source, en utilisant la transformation de Fourier (d'où le nom de spectroscopie par transformation de Fourier, donné à cette méthode) :

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

où

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

Cependant, l'équation précédente ne prend pas en compte le fait que la course du miroir mobile est limitée, et donc le retard optique aussi. Cette limitation se traduit par la multiplication de l'interférogramme avec une fonction porte, qui est la fenêtre temporelle la plus simple, ce qui revient à faire le produit de convolution du spectre par une fonction sinus cardinal (qui est la transformée de Fourier de la fonction porte).

Le spectre s'écrit alors :

$$S(\nu) = B(\nu) * F(\nu)$$

avec

$$F(\nu) = 2\Delta_{max} \text{sinc}(2\pi\nu\Delta_{max})$$

soit

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

Apodisation

Nous avons vu précédemment que la transformée de Fourier du signal analysé, donc le spectre étudié, est convoluée avec la transformée de Fourier de la fenêtre utilisée. Dans l'idéal, l'allure de la fenêtre spectrale devra se rapprocher le plus possible d'une fonction de Dirac, pour ne pas modifier le spectre. Cependant, les allures spectrales de ces fenêtres présentent une succession de lobes, qui peuvent perturber la mesure de raies de faible intensité dans le spectre. Il est donc souhaitable que le lobe principal soit le plus étroit possible, et que les lobes secondaires soient les plus faibles possible. Il existe différents types de fenêtres pouvant être utilisées, qu'on peut noter $A(x)$, égales à 1 en $x = 0$ et qui tendent vers 0 pour de grandes valeurs de $|x|$. Toutefois, il faut signaler que plus les lobes secondaires de l'allure spectrale d'une fenêtre seront faibles, et plus le lobe principal sera large. Cette méthode est nommée apodisation³, et $A(x)$

3. Littéralement : enlever les pieds

est la fonction d'apodisation.

Une fonction d'apodisation populaire et la plus simple est la fonction triangle. C'est celle qui sera utilisée dans les résultats expérimentaux de la suite de ce manuscrit. Elle s'exprime de la manière suivante (avec L correspondant au temps de mesure maximal, où le temps de mesure est compris entre $-L$ et L) :

$$\Lambda_L(x) = \begin{cases} 1 - \frac{|x|}{L} & \text{pour } |x| \leq L \\ 0 & \text{pour } |x| > L \end{cases}$$

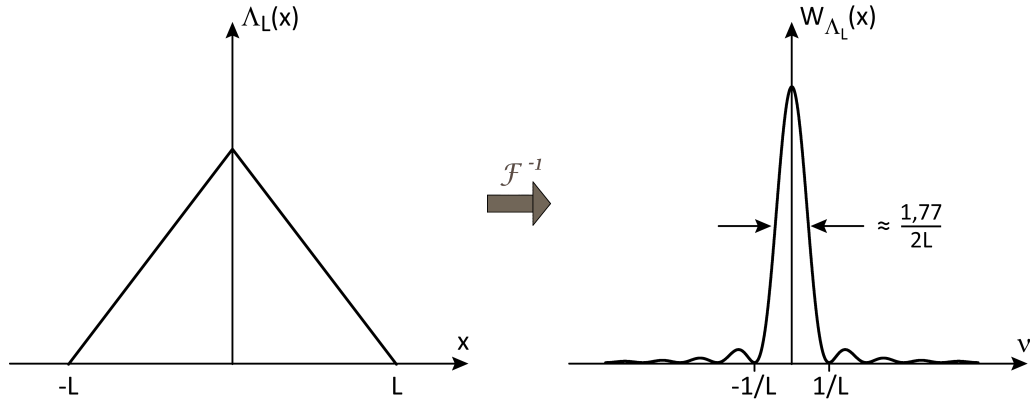


FIGURE II.3 – *Fonction triangle et sa transformation de Fourier. La largeur à mi-hauteur de la fonction sinus cardinal carré est donnée par la relation $\frac{1,77}{2L}$. La largeur de raie instrumentale mesurée est donc élargie.*

Nous pouvons montrer que la transformée de Fourier de cette fonction, qui nous donne la nouvelle forme de raie instrumentale (voir figure II.3), est :

$$F_A(\nu) = F_{\Lambda_L}(\nu) = L \text{sinc}^2(\pi \nu L)$$

L'atténuation des lobes secondaires entraînant un élargissement du lobe principal, il en découle, lorsque le spectre à étudier est convolué avec la transformée de Fourier de la fenêtre, une dégradation de la limite de résolution, la largeur à mi-hauteur étant plus importante.

Interpolation

Il est possible que parfois la limite de résolution du spectre mesuré ne soit pas suffisante pour observer des raies d'absorption d'aspect « lisse ». Du fait du nombre de points insuffisant, la forme du profil peut paraître « tronquée ». Il peut alors être utile de faire appel à des processus d'interpolation pour trouver les estimations de la valeur d'une fonction aux points manquants entre les points connus. Considérons par exemple les points mesurés H_k d'un spectre $H(f)$, il est alors possible d'utiliser l'interpolation pour trouver l'estimation des valeurs du spectre $H(f)$ entre les échantillons

connus de H_k .

Une méthode d'interpolation simple et rapide est d'utiliser directement la transformation de Fourier d'un plus grand nombre d'échantillons. Dans un premier temps, nous effectuons la transformation de Fourier du spectre à partir des échantillons mesurés H_k :

$$\mathcal{F}\{H_k\} = h_j \quad j = 0, 1, 2, \dots, N - 1.$$

Dans un second temps, la séquence de points calculés, h_j , constituée de N échantillons dans le domaine temporel, est étendue par l'ajout de M nouveaux échantillons aux N échantillons constituant l'ancienne séquence. Tous les M nouveaux échantillons se voient affecter la valeur nulle. C'est ce qui est appelé l'ajout de zéros (*zero-padding* en anglais). Ces échantillons de valeur zéro peuvent aussi être rajoutés directement à l'interférogramme enregistré par le spectromètre de Fourier. On obtient donc un nouveau signal h'_j contenant $N + M$ points, de telle manière que $h'_j = h_j$, si $0 \leq j \leq N - 1$, et $h'_j = 0$, si $N - 1 < j \leq N + M - 1$. Enfin, la transformation de Fourier inverse de ce nouveau signal étendu est calculée :

$$\mathcal{F}^{-1}\{h'_j\} = H'_k \quad k = 0, 1, 2, \dots, M + N - 1.$$

De cette manière, un nouveau spectre est obtenu, identique au premier, mais constitué de $M + N$ échantillons. Le nombre de points d'analyse est alors augmenté, mais le nombre de points de signal utile reste le même (la limite de résolution reste donc inchangée), l'interpolation n'introduit pas de distorsions de l'information originale. Le degré d'interpolation est d'autant plus grand que l'on ajoute de zéros à l'interférogramme. Par exemple, si nous voulons atteindre un degré K (qui est un entier ≥ 1) d'interpolation, nous ajoutons alors $(K - 1) \cdot N$ échantillons de valeur zéro aux N échantillons de l'interférogramme (calculé ou mesuré) h_j , et nous pouvons alors utiliser les $K \cdot N$ échantillons de h'_j pour le calcul de transformation de Fourier.

II.2.3 Avantages de cette technique

La spectroscopie par transformation de Fourier s'est immédiatement imposée comme étant la meilleure technique par rapport à ses concurrentes de l'époque, du fait des nombreux avantages qu'elle possède. Le premier d'entre eux est certainement la possibilité d'enregistrer simultanément un large domaine spectral d'analyse à l'aide d'un unique détecteur, limité seulement par l'étendue spectrale de la source utilisée. Il est connu sous le nom d'avantage *multiplex* ou bien *de Fellgett* [14, 15]. Cet avantage *multiplex* peut être défini de la manière suivante :

Pour un spectre mesuré dans les mêmes conditions (temps de mesure identique, même résolution, etc.), le rapport signal sur bruit d'un spectre mesuré avec la spectroscopie par transformation de Fourier, sous réserve que le bruit de détecteur domine,

est meilleur que celui mesuré avec un spectromètre à réseau d'un facteur donné par la racine carré du nombre d'éléments spectraux, $\sqrt{M}$. En effet, en général, le gain du signal augmente proportionnellement à T , le temps de mesure, tandis que le bruit évolue proportionnellement à $\sqrt{T}$. Dans le cas d'un monochromateur, chaque élément spectral est enregistré pendant un temps T/M , et le rapport signal sur bruit est alors proportionnel à $\sqrt{T/M}$. Alors que dans le cas d'un spectromètre de Fourier, tous les éléments spectraux sont enregistrés pendant la durée de l'expérience, et donc le rapport signal à bruit est proportionnel à $\sqrt{T}$. Ceci revient à dire que pour mesurer un spectre avec le même rapport signal sur bruit, un spectromètre dispersif utilisant un seul détecteur, nécessitera M fois plus de temps qu'un spectromètre par transformation de Fourier. Concrètement, cela procure une amélioration significative du temps de mesure. Dans un spectromètre dispersif, les différentes fréquences sont observées séquentiellement, au fur et à mesure que le réseau est balayé. Dans un spectromètre par transformation de Fourier, toutes les fréquences de lumière sont observées en même temps. Cela signifie qu'un spectre de $800 - 8\,000\text{ cm}^{-1}$, et de limite de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif avec un monodétecteur, serait collecté en 0,5 seconde au même rapport signal sur bruit sur un spectromètre par transformation de Fourier.

Le deuxième avantage de la méthode, connu sous le nom d'avantage *de Jacquinot*, est celui de l'étendue géométrique. À limite de résolution identique, le spectromètre par transformation de Fourier possède une pupille d'entrée de surface plus grande que les spectromètres dispersifs utilisant une fente. La quantité de lumière transmise à travers l'instrument est donc plus importante avec un spectromètre de Fourier, ce qui permet la réduction du temps de mesure de un ou deux ordres de grandeurs.

Un autre avantage est la limite de résolution atteignable avec les spectromètres par transformation de Fourier. Elle dépend de la différence de marche qu'il est possible d'introduire entre les deux bras de l'interféromètre, et peut être jusqu'à 1 000 fois meilleure qu'avec les spectromètres dispersifs. De très bonnes limites de résolution ($9 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) sont d'ailleurs démontrées dès 1977 [16], en utilisant un interféromètre dont la différence de marche maximale est de 6 m.

Enfin, le dernier avantage de cette méthode que nous pouvons citer est sa précision. Le spectromètre donne un étalonnage uniforme de l'échelle de nombre d'ondes car les éléments spectraux sont enregistrés simultanément. De plus, les effets systématiques de l'instrument sont connus et peuvent être pris en compte. La position du miroir mobile de l'interféromètre de Michelson est mesurée à l'aide d'un faisceau monochromatique provenant d'un laser He-Ne, dont la fréquence d'émission est connue avec précision, et dont le chemin optique est parallèle à celui de la source étudiée dans l'interféromètre. Un deuxième interférogramme est donc produit au niveau d'un autre détecteur, dédié à ce faisceau monochromatique, qui est une sinusoïde. Les passages d'une valeur négative à une valeur positive (ou l'inverse) sur cet interférogramme en-

clenchent le convertisseur analogique-numérique, qui échantillonne immédiatement l'interférogramme principal correspondant à la source incidente.

Grâce à ce laser, l'interférogramme peut être enregistré à intervalles constants de déplacement, et non plus de temps, et il est ainsi possible de compenser les variations de vitesse du miroir mobile.

II.2.4 Limitations

Les deux limitations principales de la spectroscopie par transformation de Fourier sont l'utilisation de l'interféromètre de Michelson et de sources lumineuses incohérentes.

L'interféromètre, du fait de la course du miroir limitée, possède une différence de marche finie, ce qui limite la résolution susceptible d'être atteinte par l'instrument. Dans ces conditions, mesurer un spectre à haute résolution avec ce type d'instrument requière un coût et un encombrement conséquent.

L'utilisation de sources incohérentes limite la sensibilité de la technique, et impose des temps d'acquisitions de plusieurs minutes, voire même plusieurs heures, pour enregistrer des spectres à haute résolution et avec un bon rapport signal sur bruit. La sensibilité étant un aspect très important pour de nombreux domaines d'applications, cette limitation en fait un système mal adapté pour l'observation de phénomènes rapides ou de faible intensité.

Il est cependant possible d'améliorer la sensibilité de détection en allongeant le parcours optique de la source lumineuse dans l'échantillon sondé. Un bon exemple étant les cuves multipassages, comme celle de White [17]. La longueur d'interaction peut devenir alors de quelques centaines de mètres [18], et permet d'atteindre des sensibilités de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} [19]. Toutefois, l'amélioration de la longueur d'absorption par rapport à la longueur de base de la cuve reste faible du fait de l'utilisation d'une source incohérente, et les grandes dimensions de telles cuves présentent des inconvénients (difficultés à contrôler la température ou la pression) et rendent le système plus encombrant et inadapté à des applications embarquées.

II.3 Applications de la spectroscopie de Fourier

La spectroscopie par transformation de Fourier est fréquemment utilisée pour de nombreuses applications, tant pratiques que scientifiques. Du laboratoire de recherche à la chaîne de contrôle industrielle, ses utilisateurs sont abondants, ce qui en fait l'une des premières techniques de spectroscopie pour un diagnostic optique simple et efficace. La commercialisation d'instruments en tirant parti dès les années 1970 en fait un outil maîtrisé depuis plus de 40 ans, ayant connu de constantes améliorations depuis.

Nous allons brièvement décrire dans la suite quelques applications, relevant de divers domaines, pour lesquelles le spectromètre de Fourier est un outil de choix.

II.3.1 Spectroscopie moléculaire

L'une des plus importantes applications scientifiques de la spectroscopie de Fourier est la spectroscopie moléculaire, où le spectromètre de Fourier est utilisé pour étudier les structures géométriques des molécules et leurs transitions rotationnelles, vibrationnelles ou électroniques. Pour ce type d'expériences, l'exactitude, la précision et la haute résolution sont des critères très importants, c'est pourquoi la spectroscopie par transformation de Fourier une méthode très utilisée.

La spectroscopie moléculaire a pour but, d'un point de vue fondamental, d'étudier les niveaux d'énergie des molécules. L'analyse des raies d'absorption (intensité, élargissement, position et forme du profil...) dues aux transitions énergétiques présentes dans les spectres permet d'améliorer la compréhension et les connaissances que nous avons de leur structure intrinsèque. De plus, elle permet de tester des lois fondamentales de la mécanique quantique, comme la validité du postulat de symétrisation, par exemple en utilisant une approche consistant à tenter de détecter des transitions moléculaires judicieusement choisies [20].

L'étude spectroscopique des molécules permet aussi de constituer des bases de données spectroscopiques expérimentales, qui se révèlent indispensables dans des domaines d'applications comme l'astrophysique et la physique de l'atmosphère pour interpréter les observations réalisées. Ces bases de données doivent être complètes tant sur le nombre d'espèces recensées que sur la largeur du domaine spectral sur lequel elles s'étendent, ainsi que du point de vue de la précision et l'exactitude, qui doivent être égales, si ce n'est supérieures, à celles requises par les applications qui en font usage.

II.3.2 Étude de l'atmosphère

La spectroscopie est un très bon outil pour l'étude de l'atmosphère terrestre ou d'autres planètes. Bien entendu, ceci nécessite de disposer de données précises sur les fréquences des raies d'absorption et leurs intensités, ou encore sur l'évolution de la forme de la raie d'absorption avec les changements de pression et de température. Comme l'absorption de chaque molécule possède une signature très caractéristique, la spectroscopie moléculaire est très intéressante pour détecter des molécules présentes dans la stratosphère terrestre, dans les atmosphères planétaires ou même dans le milieu interstellaire. Les avantages du spectromètre de Fourier en font un outil particulièrement bien adapté pour ce genre d'étude, ils sont donc utilisés pour cette application.

La spectroscopie de Fourier est en effet utilisée pour observer l'atmosphère terrestre, comme c'est le cas par exemple pour ACE-FTS, qui est l'instrument principal du satellite d'observation de l'atmosphère terrestre SCISAT-1 [21]. Le principal objectif de cet instrument est de mesurer et de comprendre les processus chimiques et dynamiques responsables de la distribution de l'ozone dans la haute troposphère et dans la stratosphère. Pour cela, un spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson est utilisé, possédant une limite de résolution spectrale de $0,02 \text{ cm}^{-1}$ et pouvant couvrir un large domaine spectral dans l'infrarouge (de $2,2$ à $13,3 \mu\text{m}$).

Les très bonnes performances de l'instrument, même plusieurs années après son lancement [22], donnent accès à des données observées de qualité, permettant une analyse et une compréhension plus avancée des phénomènes atmosphériques [23, 24, 25]. Il permet l'étude de l'absorption atmosphérique infrarouge à différentes altitudes, qui contient l'information sur les constituants atmosphériques, la température et la pression. Ainsi, il est possible avec ce type d'instrument d'étudier l'abondance de la vapeur d'eau dans la stratosphère [26], qui joue un rôle important dans le climat et la chimie de notre atmosphère, ou bien d'observer les évolutions de la distribution de l'ozone dans l'atmosphère, essentiel pour comprendre les changements de climats [27, 28, 29].

Le spectromètre de Fourier est donc un outil essentiel pour ce genre de mesures, comme l'atteste le développement et le lancement d'autres instruments de ce types prévus dans les prochaines années [30].

La spectroscopie de Fourier est également utilisée pour l'observation de spectres solaires ou d'atmosphères planétaires dès les débuts de son développement [31, 32]. La collecte d'informations, que se soit sur le spectre de transmission du soleil [33], ou sur d'autres atmosphères planétaires [34], reste une motivation importante pour l'utilisation de spectromètres de Fourier dans le domaine de l'astronomie.

II.3.3 Détection de gaz

La spectroscopie de Fourier peut aussi être appliquée à la détection de traces de gaz. Sa précision élevée en fait un excellent outil pour plusieurs applications pour lesquelles la sensibilité qu'il est possible d'atteindre est suffisante, telles que l'observation de la pollution de l'air [35], par exemple avec la détection à distance de gaz polluants ou dangereux tels que l'ozone ou le monoxyde de carbone [36] ou la mesure précise de la concentration des polluants atmosphériques les plus importants dans une grande mégapole pour améliorer la compréhension et la modélisation du processus de pollution de l'air en milieu urbain [37].

Une autre application est la détection d'agents biologiques ou d'explosifs pour la sécurité, pour laquelle l'aspect très rapide et suffisamment sensible sur une large bande spectrale en fait un dispositif très intéressant [38].

II.3.4 Applications biomédicales

La spectroscopie de Fourier infrarouge est un outil de diagnostic non invasif n'utilisant pas de réactifs pour l'analyse de fluides biologiques. Les résultats qu'elle fournit sont d'excellents candidats pour l'étude de fluides biologiques tels que le sang, le sérum, la salive, etc.

Cette méthode se prête donc assez bien à la détection de bio-marqueurs pathologiques, qui est une application du domaine médical très prometteuse, sur des échantillons de tissus ou de fluides biologiques [39, 40, 41, 42, 43, 44].

Elle pourrait aussi s'adapter à l'analyse de la respiration. L'idée est que certaines maladies peuvent provoquer chez les personnes qui en sont atteintes, l'exhalation de molécules particulières, qui sont des composés organiques volatils, dans la respiration expirée. La possibilité de détecter ces molécules facilement et de manière précise et sensible font de la spectroscopie de Fourier un très bon outil de diagnostic potentiel pour ce genre d'applications [45].

Un test basé sur l'utilisation d'un spectromètre de Fourier présente les avantages d'être rapide, non invasif et sans risque pour le patient ou le praticien. Le nombre important de composés organiques volatils expirés (plus de 3 000 d'après [46]) ainsi que leur très faible concentration imposent l'utilisation de techniques à la fois sensibles et permettant d'analyser un très large domaine spectral.

II.3.5 Contrôle de qualité, contrôle industriel

Les procédés industriels requièrent souvent des contrôles qui soient fiables, rapides, et non invasifs. La technique de spectroscopie de Fourier peut être employée dans ce cas, que ce soit pour des contrôles sur des produits agro-alimentaires, pharmaceutiques, chimiques ou bien encore la surveillance de fuites de gaz.

Par exemple, l'industrie pharmaceutique utilise la méthode de spectroscopie par transformation de Fourier pour détecter certains composants dans les médicaments ou pour connaître la concentration de divers produits. Cette méthode est potentiellement idéale pour l'analyse et l'identification quantitative et qualitative d'échantillons solides ou liquides [47, 48, 49, 50].

La spectroscopie de Fourier est également utilisée aussi pour le contrôle de la qualité ou l'étude de produit agro-alimentaires. Cette méthode possède l'avantage dans ce cas d'être non-invasive tout en permettant l'analyse rapide d'un large domaine spectral. Elle est par exemple employée pour contrôler la qualité des récoltes dans la viticulture et analyser le vin produit [51, 52, 53].

Toujours dans le domaine de l'agro-alimentaire, une autre application de la spectroscopie de Fourier est le contrôle et l'analyse de la nourriture (viande, fruits, etc.) [54, 55, 56, 57].

II.3.6 Conclusion

L'évolution des enjeux en spectroscopie optique a rendu nécessaire la conception de nouveaux outils basés sur la spectroscopie par transformation de Fourier utilisant l'interféromètre de Michelson.

Toutes les applications citées dans ce chapitre bénéficient donc des avantages de la spectroscopie de Fourier. Cependant, celle-ci utilise dans la grande majorité des cas un interféromètre de Michelson équipé d'un miroir mobile, ce qui, de fait, limite la résolution maximale qu'il est possible d'atteindre et fait de l'instrument un outil plutôt encombrant. De plus, l'utilisation de sources de lumière incohérente limite la sensibilité à laquelle ces instruments peuvent prétendre.

Donc, malgré le grand nombre de compagnies commercialisant des spectromètres de Fourier, les différentes applications mentionnées plus haut à titre d'exemples pourraient être grandement améliorées par l'utilisation d'un instrument plus compact et restant facile d'emploi, qui soit plus rapide et plus sensible sur un large domaine spectral d'analyse simultanée avec une limite de résolution très faible et une grande exactitude.

La solution à ce nouveau défi pourrait provenir de l'utilisation des peignes de fréquences, sources laser relativement récentes, qui seront le sujet du prochain chapitre.

· III ·

PEIGNES DE FRÉQUENCES

LE TERME « peigne de fréquences » est employé pour désigner une source laser impulsionnelle dont la représentation spectrale constitue une série de fréquences discrètes régulièrement espacées sur le domaine d'émission. Nous décrivons dans ce chapitre le principe de fonctionnement d'un peigne de fréquences, en présentant celui-ci d'un point de vue temporel et fréquentiel. Nous présentons ensuite, après un bref historique et une présentation de quelques méthodes permettant d'obtenir de telles sources, quelques applications pour les peignes de fréquences dans différents domaines, y compris la spectroscopie d'absorption.

III.1 Principe de fonctionnement

III.1.1 Description

Les peignes de fréquences utilisés au cours de ma thèse sont des peignes de fréquences femtosecondes, c'est à dire des lasers émettant des impulsions femtosecondes de manière périodique, et ayant un mode de fonctionnement particulier. Les impulsions sont le résultat des interférences constructives entre les modes longitudinaux du laser, verrouillés en phase. Le verrouillage de mode revient donc à établir une relation de phase entre les modes longitudinaux du laser à l'intérieur de la cavité. Une cavité laser normale peut contenir un très grand nombre de modes longitudinaux.

L'idée du verrouillage de modes en phase est de forcer tous les modes de la cavité à avoir une même phase ϕ_0 , ce qui implique, dans le domaine temporel, que toutes les ondes de fréquences différentes s'additionnent constructivement en un point, conduisant à une impulsion intense et courte de lumière [58].

Le principe du verrouillage de modes en phase est un mécanisme qui se traduit par un gain beaucoup plus élevé pour les impulsions courtes que pour le régime continu. Ce mécanisme peut être introduit dans le système laser soit à l'aide d'un élément actif, soit mise en œuvre de manière passive avec un absorbant saturable.

Les impulsions en sortie du laser se succèdent avec une cadence $f_{rep} = \frac{1}{T_{rep}} = \frac{c}{2L}$, où c est la vitesse de la lumière, L est la longueur de la cavité laser¹ et T_{rep} est le temps séparant deux impulsions consécutives.

En effet, la cavité laser ne permet les oscillations qu'autour des fréquences de résonance définies par $\nu_q = qc/2L$ (avec q un entier). Lorsqu'un laser fonctionne dans son régime normal, il oscille autour de chaque fréquence de résonance pour lesquelles le gain est supérieur aux pertes de la cavité.

Toutes ces fréquences forment alors les modes longitudinaux du laser, et c'est les relations de phase qui existent entre les différents modes qui définissent la distribution de l'intensité dans le temps. Lorsque les modes ont la même phase, des impulsions d'onde périodiques se forment grâce aux interférences constructives des modes longitudinaux [59].

Le champ électrique à la sortie d'un tel laser, en fonction du temps, peut être donné par :

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

Où ν_p est la fréquence de l'onde porteuse et $A(t - \frac{n}{f_{rep}})$ représente l'enveloppe temporelle de l'impulsion. L'enveloppe et la porteuse de l'impulsion ne se propagent pas à la même vitesse, et il apparaît un terme de phase $\Delta\phi_{PE}$.

En effet, l'enveloppe se déplace avec une vitesse de groupe v_g et la porteuse se déplace avec une vitesse de phase v_ϕ , qui ne sont pas égales, cela se traduit par un déphasage pulse à pulse de la porteuse par rapport à l'enveloppe, qui s'écrit :

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

Un peigne de fréquences femtoseconde se distingue ainsi des autres sources lasers femtosecondes par le fait que la cadence de répétition T_{rep} et le déphasage entre porteuse et enveloppe $\Delta\phi_{PE}$ sont maintenus constants au cours du temps. La représentation fréquentielle d'une telle source correspond alors à une série de fréquences discrètes uniformément réparties sur son domaine d'émission.

III.1.2 Caractéristiques d'un peigne de fréquences

Point de vue temporel

Un peigne de fréquences est caractérisé par deux degrés de libertés : la fréquence à laquelle les impulsions sont émises par le laser (f_{rep}), et le déphasage entre l'onde porteuse et l'enveloppe temporelle de l'impulsion correspondante ($\Delta\phi_{PE}$), qui, comme

1. Dans le cas d'une cavité linéaire

nous l'avons vu, provient de la différence entre la vitesse de groupe v_g de l'enveloppe et la vitesse de phase v_ϕ de la porteuse.

Il en résulte dans le domaine temporel (figure III.1) un train d'impulsions, séparées par $T_{rep} = \frac{1}{f_{rep}}$. D'une impulsion à l'autre, le maximum de la porteuse glisse continuellement par rapport à l'enveloppe.

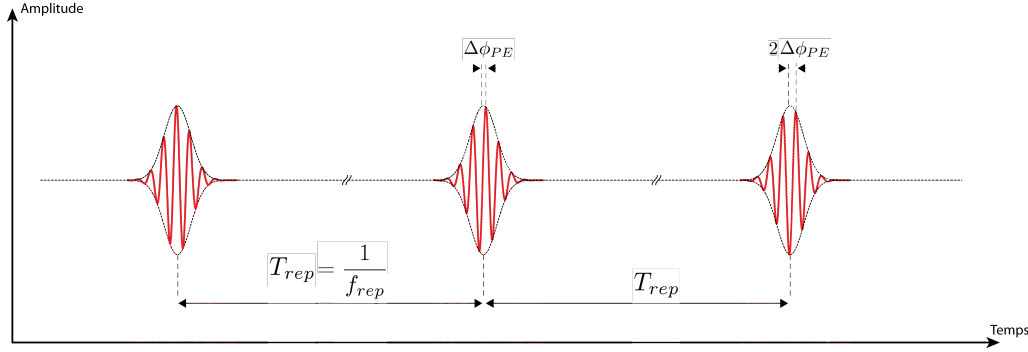


FIGURE III.1 – Représentation temporelle du champ électrique produit par un peigne de fréquences femtoseconde. La fréquence de répétition est donnée par l'inverse du temps séparant deux impulsions, et la fréquence de décalage porteuse-enveloppe est liée au glissement du maximum de la porteuse (représentée en trait plein) par rapport à l'enveloppe (représentée en trait pontillé).

Point de vue fréquentiel

Si ces deux paramètres restent constants au cours du temps, et si la forme de l'enveloppe $A(t - \frac{n}{f_{rep}})$ reste identique d'une impulsion à l'autre, alors le peigne de fréquences est complètement stable, et la transformation de Fourier du signal temporel décrivant l'évolution du champ électrique $E(t)$ émis par la source laser nous conduit à l'expression suivante :

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

Cette expression fait apparaître que le spectre est composé d'une somme discrètes de fréquences (fig III.2), résultant de la stricte périodicité des impulsions, dont l'amplitude de chacune est pondérée par un terme d'enveloppe spectrale centrée en ν_p . Ces fréquences sont équidistantes, séparées de f_{rep} . Le prolongement de ce spectre vers les basses fréquences fait apparaître un décalage entre la « première » dent du peigne et la valeur zéro, dû au glissement du maximum de l'enveloppe par rapport à la porteuse. En outre, le fait que les modes du laser femtoseconde soient verrouillés en phase signifie que la phase entre deux fréquences discrètes est un multiple entier de 2π , soit :

$$2\pi\nu T_{rep} - \Delta\phi_{PE} = k \times 2\pi \quad , \text{ avec } k \in \mathbb{N}$$

En écrivant maintenant $f_{rep} = \frac{1}{T_{rep}}$ et $f_0 = \frac{\Delta\phi_{PE} f_{rep}}{2\pi}$, nous pouvons formuler que chacune des fréquences discrètes composant le peigne de fréquences se note :

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

Avec n qui est le numéro de la dent du peigne considérée. f_{rep} , la fréquence de répétition, et f_0 , la fréquence de décalage porteuse-enveloppe, constituent les deux degrés de liberté fondamentaux d'un peigne de fréquences.

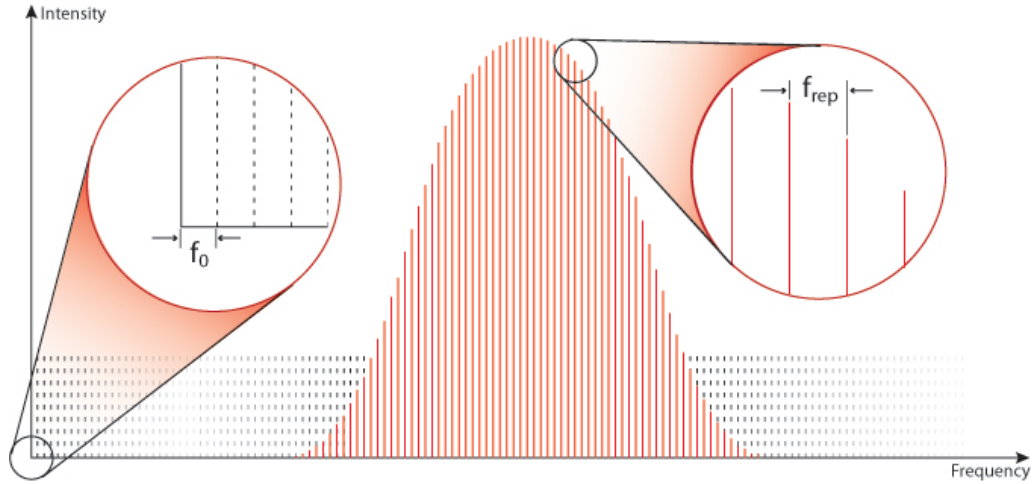


FIGURE III.2 – Représentation fréquentielle du peigne de fréquences. Le spectre de la source est constitué d'une multitude de raies fréquentielles discrètes équidistantes, appelées « dents ». L'écart fréquentiel entre les dents est la fréquence de répétition, et l'écart entre la première dent et la fréquence nulle est la fréquence de décalage porteuse-enveloppe.

III.1.3 Mesure des deux degrés de liberté

Ces deux degrés de liberté constituent donc le point crucial de la stabilité d'un peigne de fréquences, propriété qui est la pierre angulaire de l'intérêt d'un tel dispositif pour de nombreuses applications. f_{rep} et f_0 doivent donc être parfaitement connus et contrôlés, ce qui est obtenu à l'aide de systèmes d'asservissements électroniques complexes devant être suffisamment rapides.

Il est donc nécessaire de pouvoir mesurer avec précision ces deux paramètres. La mesure de f_{rep} peut se faire à l'aide d'une simple photodiode rapide (la cadence des impulsions se situant entre quelques dizaines de MHz et quelques GHz). La mesure de f_0 , quant à elle, est plus compliquée et nécessite des techniques interférométriques.

Si le peigne de fréquences couvre plus d'une octave², la méthode dite « $f - 2f$ » (fig III.3) peut être utilisée. Le principe de la mesure est d'extraire une dent ν_n de la partie basse fréquence du spectre, et, après l'avoir doublée en fréquence ($2\nu_n$), observer le signal de battement qu'elle produit avec une dent extraite de la partie haute fréquence ν_{2n} du même spectre. Nous obtenons alors directement la valeur de f_0 à partir de ce signal :

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

2. Intervalle de fréquence dont la fréquence la plus élevée est le double de la plus basse

Si le spectre n'est pas assez large pour couvrir une octave, d'autres méthodes sont mises en œuvre [60], [61], avec par exemple l'utilisation d'un laser continu.

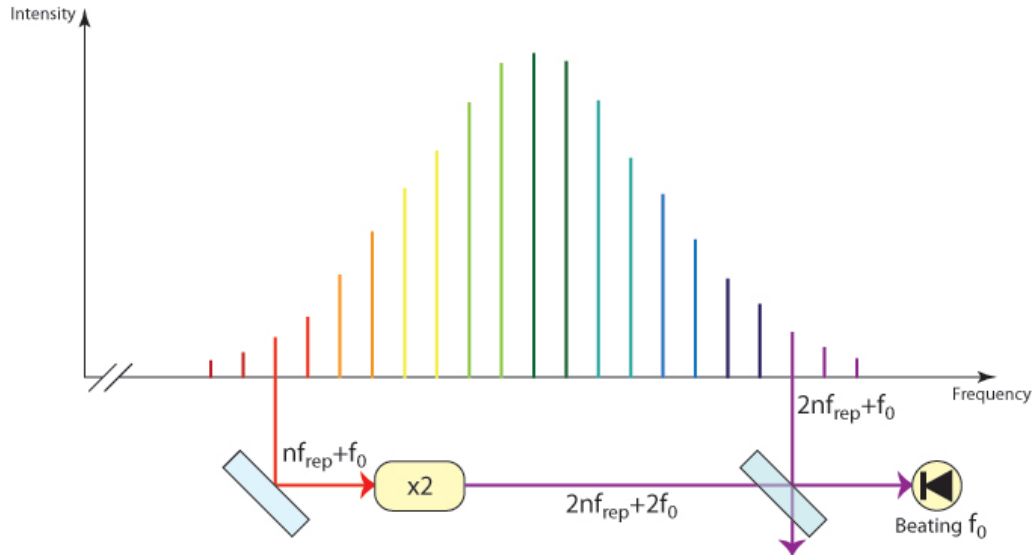


FIGURE III.3 – Figure reproduite d'après [62]. Principe de l'auto-référencement pour un peigne de fréquences couvrant l'octave.

III.2 Historique

L'idée d'utiliser les modes équidistants d'un laser impulsionnel pour réaliser la mesure de fréquences optique n'est pas nouvelle. Une première approche de ce type a été proposée pour la première fois en 1978 [63], mais l'absence de moyen de mesure et de stabilisation du décalage porteuse-enveloppe ne permet pas de mesure absolue de fréquence. Il faut alors attendre la fin des années quatre-vingt-dix et l'émergence des peignes de fréquences femtosecondes pour que cette technique soit utilisée de manière très précise et avec une grande exactitude.

Si aujourd'hui, les peignes de fréquences utilisant des lasers à impulsions femtosecondes sont les plus couramment utilisés dans les laboratoires, ce ne sont pas les seuls dispositifs permettant l'obtention de peignes de fréquences optiques. Des systèmes permettant la génération de peignes de fréquences apparaissent pour la première fois en 1993 [64].

Ces dispositifs sont constitués d'une cavité optique de haute finesse contenant un modulateur électro-optique, et permettent la génération d'un peigne de fréquences à partir d'un laser monochromatique continu injecté de manière résonnante dans la cavité. À chaque aller-retour de l'onde laser dans la cavité de haute finesse, le modulateur produit des bandes de fréquences latérales de chaque côté de la fréquence d'origine. En

choisissant une fréquence de modulation correspondant à l'intervalle spectral libre de la cavité, les nouvelles fréquences générées par le modulateur seront en résonance avec la cavité. Ces dernières passent elle aussi dans le modulateur, et de nouvelles bandes de fréquences latérales sont ainsi créées, qui elles aussi rentrent en résonance avec la cavité. Ce phénomène se répète de nombreuses fois et aboutit ainsi à la création d'un véritable peigne de fréquences.

Cependant, ce genre de dispositif est rapidement devenu obsolète après l'apparition des premiers peignes de fréquences générés par des lasers femtosecondes stabilisés. Ces derniers, de loin les plus courants dans les laboratoires actuellement, possèdent de multiples avantages par rapport aux dispositifs précédents. L'un des plus importants d'entre eux est sans doute la possibilité d'obtenir une émission sur plus d'une octave, permettant la mesure directe de toutes les fréquences composant le peigne.

La mise au point des lasers femtosecondes Ti:Sa à modes verrouillés en phase par effet Kerr au début des années 1990 a permis l'obtention de sources laser délivrant des impulsions ultra brèves, de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes [65]. Ces nouvelles sources, et particulièrement leur largeur spectrale, éveillent alors l'intérêt de la métrologie des fréquences optiques. À la fin des années quatre-vingt-dix, l'équipe de T.W. Hänsch réalise la première expérience de spectroscopie optique avec un laser femtoseconde à modes verrouillés en phase [66].

De plus, avec l'arrivée des premières fibres microstructurées [67], il devient possible d'obtenir un domaine spectral beaucoup plus large en sortie de la fibre. L'extension du domaine spectral peut alors être supérieur à une octave, bien au delà des limites imposées par le milieu à gain, et il est possible d'avoir ce même domaine spectral directement en sortie de cavité [68, 69, 70].

Ces deux progrès considérables débouchent sur la réalisation des premiers véritables peignes de fréquences femtosecondes en 1999, conjointement au JILA (Joint Institute for Laboratory Astrophysics) et au MPQ (Max-Planck-Institut für Quantenoptik) [71, 72, 61]. Ces peignes possèdent un domaine spectral s'étendant sur plus d'une octave et sont stabilisés par auto-référencement. Ils rendent possible l'établissement d'un lien direct entre fréquences radio et fréquences optiques, et par ce biais rendent possible la mesure d'une fréquence optique avec l'exactitude procurée par les meilleurs horloges atomiques [62]. Cette avancée technologique rends alors instantanément obsolète les lourdes chaînes de conversion de fréquence utilisées jusqu'alors [73], mais c'est aussi une véritable révolution instrumentale, dont les domaines d'applications vont s'avérer nombreux, et ses deux principaux concepteurs, John L. Hall (JILA) et Theodor W. Hänsch (MPQ), se sont vu récompensés par le prix Nobel de physique en 2005.

Les peignes de fréquences ont été développés à l'origine pour la métrologie des fréquences, mais leur expansion atteint désormais d'autres domaines de la physique comme l'astronomie ou la métrologie des longueurs. Ils ont aussi permis le développe-

ment de la physique attoseconde [74, 75]. Enfin, dans le domaine de la spectroscopie, les peignes de fréquences femtosecondes pourraient potentiellement engendrer une amélioration instrumentale de l'ordre de celle qui a eu lieu dans les années soixante avec le développement de l'interféromètre par transformation de Fourier. Une sélection de quelques différentes applications que peuvent trouver les peignes de fréquences seront décrites dans la suite de ce chapitre.

III.2.1 Différentes méthodes pour obtenir un peigne de fréquences

Nous décrirons ici de manière brève les différentes possibilités qui s'offrent pour la réalisation de lasers femtosecondes pouvant être qualifiés de peignes de fréquences. Le fonctionnement de chacune des sources n'est pas décrit en détail ici, il s'agit d'établir une liste non exhaustive, visant à montrer que cet outil est polyvalent, bien connu et en constante évolution.

Les premières réalisations de peignes de fréquences femtosecondes étaient basées sur l'utilisation de laser solides à cristaux de Ti :Sa [66, 60]. Ceux-ci ont permis la mesure de fréquences optiques sur un domaine spectral beaucoup plus large et avec une grande précision. De plus, la fréquence individuelle de chacun des modes longitudinaux peut être contrôlée en changeant la longueur de la cavité, avec un miroir monté sur un dispositif piezo-électrique.

Cependant, des procédés reposant sur des lasers fibrés dopés aux ions terre rare sont rapidement apparus [76], qui, non seulement permettent d'obtenir des dispositifs plus robustes et compacts, mais se révèlent aussi d'un grand intérêt du fait des technologies inhérentes aux fibres optiques développées pour les systèmes de télécommunication.

À l'heure actuelle, les principaux types de lasers femtosecondes utilisés pour générer des peignes de fréquences sont les dispositifs solides à base de Ti :Sa (850 nm), et les dispositifs fibrés dopés à l'ytterbium (1 μm) et à l'erbium (1,5 μm). Toutefois, d'autres domaines spectraux d'émission intéressants pour des applications spectroscopiques (ou autres) peuvent être obtenus grâce à l'utilisation de cristaux différents, comme, par exemple, le $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ [77, 78], pour l'infrarouge moyen.

D'autres domaines spectraux peuvent être atteints indirectement, en utilisant des techniques de conversion de fréquences non linéaires, allant de l'XUV [79, 80] à l'infrarouge moyen [81]. De plus, il est possible de générer des peignes de fréquences très larges, notamment grâce à l'utilisation de fibres à cristaux photoniques [82], ou à l'aide d'Oscillateurs Paramétrique Optiques [83].

D'autres méthodes plus récentes sont développées pour la génération de peignes de fréquences femtosecondes, telle que les micro-résonateurs optiques [84, 85]. Récemment, cette méthode a permis d'obtenir des peignes de fréquences dont le spectre s'étend sur plus d'une octave [86, 87].

Une alternative à ceux-ci est l'utilisation d'Amplificateurs Paramétriques Optiques basés sur des guides d'onde nanométriques [88].

III.3 Applications des peignes de fréquences

III.3.1 En métrologie

Dès son apparition, le peigne de fréquences a eu des retombées importantes dans le domaine de la métrologie des fréquences. Le peigne, servant de règle de mesure dans l'espace des fréquences, permet de mesurer un large écart fréquentiel entre une fréquence inconnue et une référence optique connue avec précision. En connaissant les fréquences de répétition et de décalage porteuse-enveloppe du peigne de fréquences, il est possible de connaître la fréquence de chacun des modes du laser femtoseconde. La fréquence d'un laser peut alors être déterminée en créant un battement hétérodyne entre celle-ci et un mode proche du peigne de fréquence. De plus, le lien direct qu'il est établi entre fréquences optiques et radio-fréquences permet de contrôler l'espacement des modes grâce à une horloge radio-fréquence ultra stable, telle une horloge atomique à césium [62]. Ainsi, une unique source de lumière permet de mesurer, avec la précision et l'exactitude des meilleures horloges atomiques, n'importe quelle fréquence située dans son domaine d'émission.

Bien que son application première soit la mesure de fréquence [72, 89, 90], ce dispositif peut être utilisé pour la mesure de longueurs [91, 92]. Cependant, il devient également rapidement un dispositif très intéressant pour d'autres domaines de la physique.

III.3.2 En astronomie

En astronomie, il est exploré [93, 94] pour procéder à un étalonnage en longueur d'onde extrêmement précis et fiable des télescopes astronomiques. Les peignes de fréquences astronomiques permettent un étalonnage plus rigoureux des spectrographes, permettant d'améliorer significativement la précision et la reproductibilité de ces instruments pour la mesure de vitesses radiales en astronomie. Une telle calibration pourrait permettre de mesurer des changements de vitesse radiale avec une précision de 1 cm.s^{-1} , ce qui correspond à des déplacements en fréquence de 25 kHz.

L'observation de l'évolution du décalage vers le rouge cosmologique d'objets distants rend possible une mesure directe de petites variations dans le décalage de lignes d'absorption stellaires. La recherche de planètes extra-solaires est par exemple basée sur ce genre de mesure, et la précision apportée par les peignes de fréquences astronomiques pourrait rendre possible la détection d'exoplanètes [95, 96, 97]. La figure III.4 montre un exemple de montage utilisé pour ces calibrations.

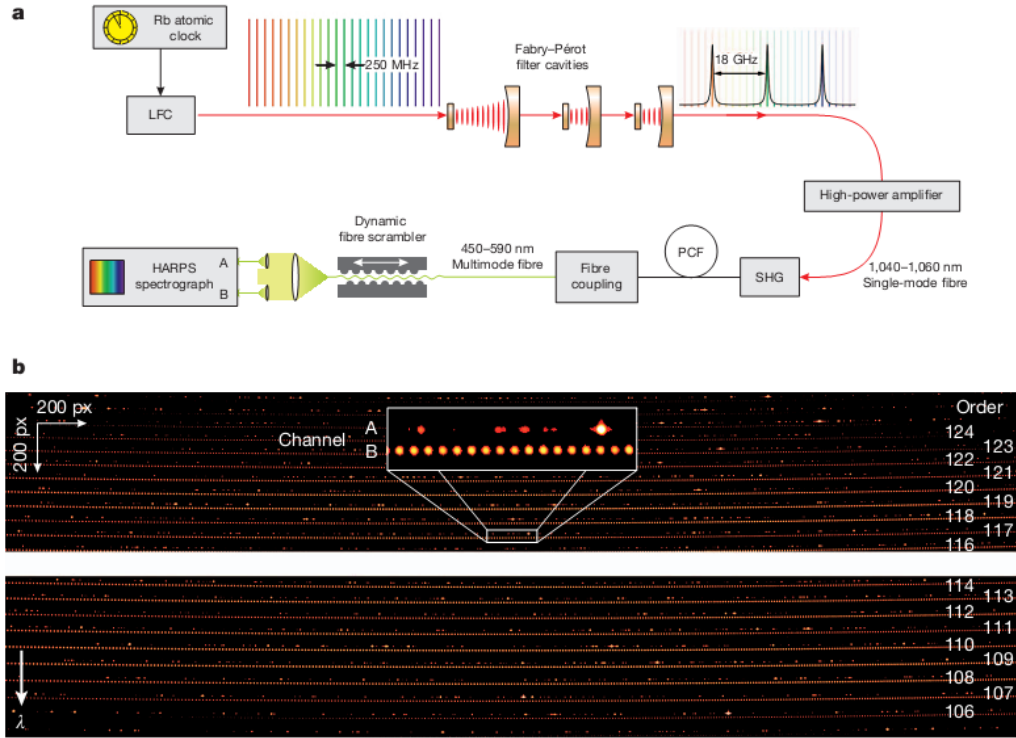


FIGURE III.4 – Figure reproduite d'après [97]. **a.**Schéma du peigne de fréquences astronomique utilisé pour la calibration du spectrographe HARPS. Les modes du peignes de fréquences (LFC : Laser Frequency Comb) espacés de 18 GHz sont sélectionnés à l'aide de cavités Fabry-Pérot. Ils sont ensuite amplifiés pour la génération de seconde harmonique (SHG : Second-harmonic generation) puis le spectre est élargi à l'aide d'une fibre à cristal photonique (PCF : Photonic crystal fiber). **b.**Résultats d'une acquisition avec HARPS. La différence entre la calibration utilisant le peigne de fréquences (Channel B) et celle utilisant une lampe à Thorium (Channel A) est clairement visible.

III.3.3 Intérêt en spectroscopie d'absorption

Un autre domaine d'application très important des peignes de fréquences est la spectroscopie d'absorption. Qu'ils soient utilisés pour la spectroscopie d'absorption à un ou deux photons, et conjointement à une cavité haute finesse pour avoir une haute sensibilité ou à un spectromètre à réseau ou encore à un spectromètre de Fourier, les peignes de fréquences ont apporté de nettes améliorations ces dernières années aux différentes techniques de spectroscopie d'absorption.

Avec un spectromètre à réseau

Avant d'utiliser véritablement des peignes de fréquences, certaines techniques de spectroscopie d'absorption voient le jour utilisant des lasers impulsionnels. En 1999, Crosson et al. proposent une technique inspirée de la C.R.D.S. (*Cavity Ring Down Spectroscopy*) utilisant une source laser à électrons libres impulsionnelle picoseconde [98]. Dans cette expérience, nommée Pulse-Stacked C.R.D.S., le laser délivrant

de courtes impulsions dans l'infrarouge moyen et à haute cadence est injecté dans une cavité optique de haute finesse. Le faisceau laser est couplé dans la cavité de façon à ce que ses modes du laser correspondent à ceux de la cavité, et que le chemin optique à l'intérieur de celle-ci soit un multiple de la longueur séparant deux impulsions consécutives. L'impulsion se propageant dans la cavité est alors amplifiée lors de chaque aller-retour par l'arrivée d'une nouvelle impulsion se superposant de manière cohérente, créant alors un empilement des impulsions. L'émission laser est ensuite stoppée, et le signal de décroissance (dû aux pertes du résonateur contenant l'échantillon) est analysé séquentiellement à l'aide d'un monochromateur à réseau, ce qui permet de retrouver le spectre d'absorption.

En 2002, Gherman et al. proposent une nouvelle expérience basée sur le principe de la C.E.A.S. (*Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy*) [99], appelée Mode-Locked C.E.A.S.. Une cavité de haute finesse ($F \simeq 420$) contenant un échantillon gazeux à étudier est associée à un laser Ti :Sa à modes verrouillés en phase délivrant des impulsions femtosecondes à une cadence d'environ 80 MHz. Le signal transmis à travers la cavité est envoyé sur un photo-détecteur et sur un spectromètre à réseau permettant l'analyse du spectre d'absorption.

En 2006, une nouvelle proposition de spectroscopie optique d'absorption utilisant des véritables peignes de fréquences est proposée par Thorpe et al., utilisant la technique de C.R.D.S. et un laser Ti :Sa [100], puis un laser à verrouillage de mode basé sur une fibre dopée à l'erbium en 2007 [101]. Dans cette expérience (figure III.5), la source délivre des impulsions de 175 fs à une cadence de 100 MHz. La sortie du laser est couplée à une fibre optique monomode (SMF 28) qui étire les impulsions à 7 ps avant les deux étapes d'amplification (CPA) portant la puissance moyenne de 15 mW à 350 mW. Le spectre du laser est ensuite élargi à l'aide d'une fibre optique non linéaire (HNLF). Le domaine spectral s'étend alors de 1 150 nm à 1 650 nm. Le faisceau est ensuite envoyé à travers la cavité de haute finesse (Ringdown cavity), possédant une finesse $F \simeq 7\,200$, couplée à un interrupteur optique basé sur un interféromètre Mach-Zender contenant un modulateur électro-optique (EOM) dans l'un de ses bras, puis vers le spectromètre à réseau permettant l'analyse du spectre d'absorption à une résolution spectrale de 25 GHz. L'interrupteur optique est utilisé pour rapidement éteindre la lumière incidente pénétrant dans la cavité afin de permettre les mesures du signal de décroissance.

Cependant, cette méthode, bien qu'ayant une très haute sensibilité ($2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$) ne dispose pas d'une limite de résolution suffisante pour résoudre les dents du peigne de fréquences, et l'intérêt d'avoir un moyen de mesure fréquentielle extrêmement exact et précis disparaît. En 2007, une méthode est proposée [102], permettant de résoudre les dents du peigne grâce à l'utilisation d'un spectromètre comportant un V.I.P.A. (*Virtually Imaged Phased Array*) [103, 104]. Néanmoins, si cette méthode permet de résoudre les dents du peigne (ici espacées de 3 GHz), elle ne permet d'enregistrer qu'une dizaine de nanomètres à la fois autour de 633 nm, la largeur spectrale étant limitée par le filtre passe bande utilisé.

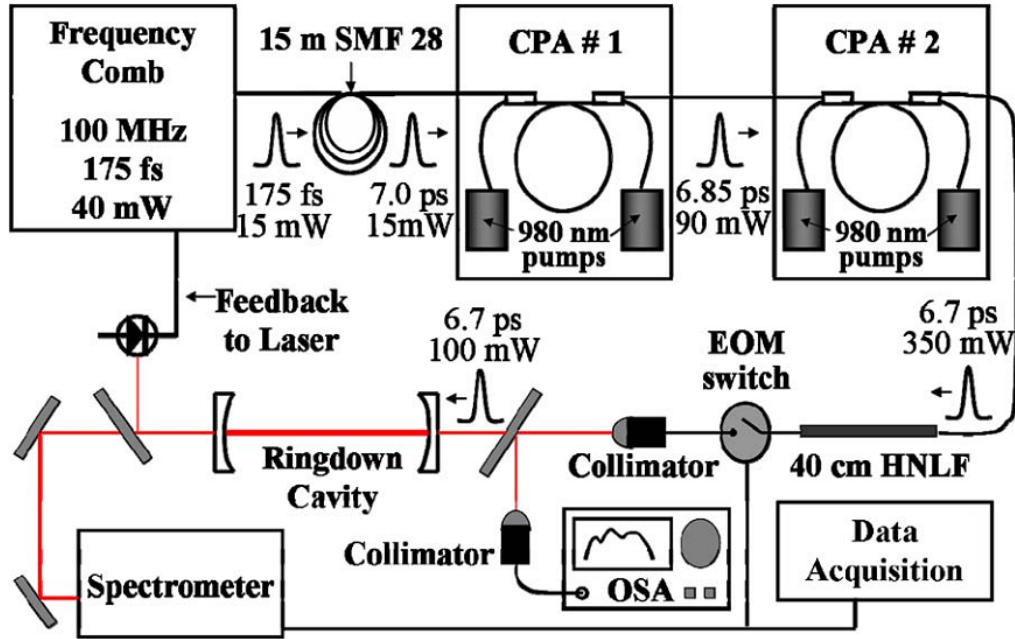


FIGURE III.5 – Figure reproduite d'après [101]. Schéma du spectromètre CRDS basé sur un laser peigne de fréquences fibré dopé à l'Er, émettant autour de $1,55\mu\text{m}$. (SMF : Single-mode fiber, CPA : Chirped pulse amplification, HNLF : Highly non-linear fiber, EOM : Electro-optic modulator, OSA : Optical spectrum analyser).

Avec un spectromètre de Fourier

Le remplacement d'un spectromètre dispersif par un spectromètre par transformation de Fourier dans les expériences de spectroscopie optique d'absorption, proposé en 2007 par l'équipe dans laquelle j'ai effectué ma thèse, a permis de dépasser les limitations imposées par ce premier. Dans les expériences menées par Julien Mandon au cours de sa thèse [6], une source laser femtoseconde vient se substituer à la source blanche utilisée habituellement dans ce type de spectromètre et, à rapport signal sur bruit identique, permet de réduire le temps d'acquisition de plus de 2 ordres de grandeur [105]. Il est aussi possible d'utiliser des fibres microstructurées pour élargir le domaine spectral [106].

La forte luminance spectrale du laser peut également être mise à profit pour augmenter la longueur d'interaction avec une cuve multipassage (cuve de White) pour améliorer la sensibilité du système, un NEA par élément spectral de $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ a ainsi été atteint [7]. Il est également possible de remplacer le monodétecteur de FTS par un dispositif de détection synchrone [107], ce qui permet d'atteindre un NEA par élément spectral de $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$. Comparée aux méthodes utilisant un spectromètre à réseau, ces techniques ont l'avantage de pouvoir exploiter l'intégralité du domaine spectral des sources laser de manière simultanée. Cependant, la sensibilité reste plus faible dans ces cas là qu'avec l'utilisation d'une cavité de haute finesse.

Utilisation d'une cavité de haute finesse et d'un spectromètre de Fourier

Il est bien sûr possible de combiner l'utilisation d'un spectromètre de Fourier et l'utilisation d'une cavité de haute finesse. Cela a été démontré dans une expérience publiée en 2010 par Kassi et al. [108]. Un laser femtoseconde Ti :Sa possédant une cadence d'impulsions de 80 MHz est envoyé dans une cavité de haute finesse (dans ce cas $F = 44$), puis le faisceau laser de sortie est focalisé dans un spectromètre de Fourier commercial qui permet d'analyser le signal. Si la sensibilité reste moins importante que dans le cas des expériences utilisant un spectromètre dispersif (la qualité de la cavité de haute finesse étant ici un facteur limitant), cette expérience prouve néanmoins qu'il est possible de coupler l'utilisation d'une cavité haute finesse avec les avantages que procure le spectromètre de Fourier.

Le groupe de J. Ye propose en 2011 à son tour un schéma utilisant un peigne de fréquences couplé à une cavité de haute finesse, un spectromètre par transformation de Fourier et un détecteur différentiel à faible bruit [109]. Le peigne de fréquences utilisé est un laser femtoseconde à fibre dopée à l'Erbium ayant une fréquence de répétition de 250 MHz. Il est asservi à une cavité de haute finesse externe ayant une finesse $F = 8\,000$ contenant l'échantillon de gaz. La lumière transmise au travers de cette cavité est ensuite envoyée dans un spectromètre par transformation de Fourier qui permet l'analyse du signal. Foltynowicz et al. rapporte avec ce dispositif l'acquisition de spectres d'acétylène avec un rapport signal à bruit de 1 000 et une limite de résolution de 380 MHz en 6 s.

Une nouvelle expérience similaire est proposée par le même groupe en 2012 utilisant cette fois un peigne de fréquences émettant dans l'infrarouge moyen à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique [110]. Le peigne de fréquences est couplé dans cette expérience à une cavité de haute finesse de finesse $F = 3\,800$ contenant l'échantillon à étudier, ici le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La figure III.6 reproduit le schéma expérimental de ce dispositif. Ce système permet potentiellement la détection de 8 ppb de peroxyde d'hydrogène en l'absence d'eau (130 ppb en présence d'environ 3% d'eau) en 1 seconde de temps de mesure. Cette sensibilité pourrait permettre une application à l'analyse de la respiration.

III.3.4 Conclusion

Depuis son invention, le peigne de fréquences optique a bouleversé le monde de la métrologie des fréquences, ainsi que d'autres domaines de la physique. Désormais, et ce depuis les dix dernières années, ce dispositif commence à prouver tous les avantages dont il dispose pour la spectroscopie optique à large bande spectrale. Qu'elles utilisent un seul peigne de fréquences (comme les exemples cités plus haut dans ce chapitre) ou deux peignes de fréquences (comme nous le verrons dans le chapitre suivant), des nouvelles méthodes innovantes de spectroscopie voient le jour, mettant à profit leurs

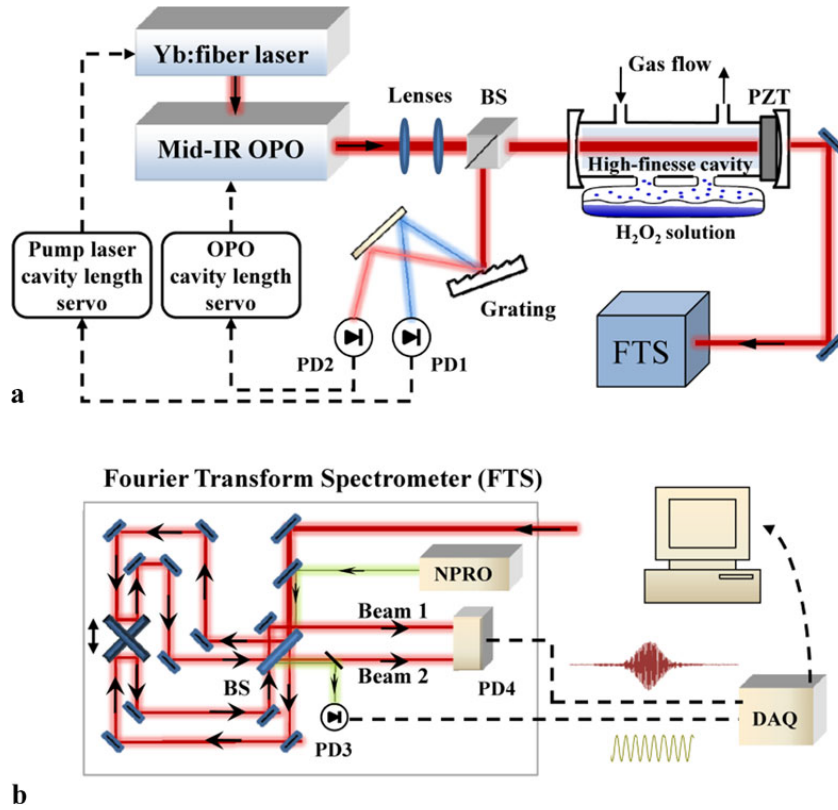


FIGURE III.6 – Figure reproduite d'après [110]. Schéma de principe de l'expérience, basée sur un peigne de fréquences émettant dans l'infrarouge moyen couplé à une cavité de haute finesse et utilisant un spectromètre par transformation de Fourier. **a.** Un oscillateur paramétrique optique fonctionnant dans l'infrarouge moyen (Mid-IR OPO) est pompé de manière synchrone avec un laser femtoseconde à fibre dopée à l'ytterbium (Yb :fiber laser). Le faisceau transmis à travers la cavité, dont la longueur est asservie à l'aide d'un piézo (PZT), est couplé dans un spectromètre de Fourier (FTS). **b.** Détail du spectromètre de Fourier. Les deux faisceaux de sortie de l'interféromètre sont observés à l'aide d'un photodétecteur (PD). Un oscillateur en anneau (NPRO), dont le faisceau se propage parallèlement au faisceau dans l'infrarouge moyen, est utilisé pour calibrer l'échelle des fréquences. Les deux interférogrammes sont enregistrés grâce à une carte d'acquisition rapide (DAQ).

caractéristiques inhérentes, à savoir un large domaine spectral d'émission, une structure discrète et une forte luminance spectrale, et permettant des mesures à la fois très sensibles et avec une haute limite de résolution sur un large domaine spectral.

Ces techniques peuvent mettre en œuvre une cavité de haute finesse, elles peuvent alors atteindre une très grande sensibilité, mais l'utilisation de spectromètres dispersifs leur confère un très faible domaine spectral d'analyse simultanée et une résolution ultimement limitée au GHz. Une autre méthode est d'utiliser en même temps le peigne de fréquence avec l'interféromètre par transformation de Fourier afin d'accroître les performances de ce dernier, au moyen de techniques de multi-passage et de détection synchrone.

Une nouvelle approche plus récente est en train de se développer, qui a les moyens de surpasser les méthodes précédemment mentionnées. Basée sur les interférences qui s'opèrent entre deux peignes de fréquences, elle s'inspire de la spectroscopie par transformation de Fourier, mais tout en étant libérée des contraintes liées à l'utilisation d'un interféromètre de Michelson.

Cette technique, la spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences (*Dual Comb Spectroscopy*), atteint déjà des performances exceptionnelles en terme de rapidité d'analyse et de sensibilité. Le fonctionnement, ainsi que les avantages et les limitations de cette nouvelle technique feront l'objet du chapitre suivant.

· IV ·

SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES DE FRÉQUENCES

UTILISER non plus un seul peigne de fréquences avec un interféromètre de Michelson, mais les interférences entre deux peignes de fréquences permet d'obtenir un outil très puissant de diagnostic optique en temps réel. Se basant sur un principe très simple, cette nouvelle méthode, qui a commencé à se développer au cours des dernières années, pourrait potentiellement aboutir à une grande amélioration des instruments de spectroscopie, comme l'a été l'apparition du spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson. Cependant, certains aspects, notamment la stabilité des degrés de liberté des sources lumineuses, empêchent son expansion et font d'elle une technique encore au stade de maturation. Nous décrivons dans ce chapitre en détail comment cette méthode fonctionne, en soulignant les points de vue temporel et fréquentiel, suivi d'un état de l'art de différentes expériences la mettant à profit à travers le monde.

IV.1 Contexte

L'utilisation d'une source incohérente est à l'origine d'une partie des limitations rencontrées par la spectroscopie par transformation de Fourier classique. Il a été dit par ailleurs (III.3.3) que le remplacement de cette source par une source laser femto-seconde permet d'améliorer la mesure en termes de temps d'acquisition, de rapport signal à bruit ou encore de sensibilité.

Mais les autres limitations sont toujours présentes, notamment la limite de résolution et le temps de mesure, qui ont pour origine l'utilisation d'un miroir mobile au sein de l'interféromètre, dont la vitesse et la distance de déplacement maximales sont limitées par des contraintes mécaniques et d'encombrement.

En 2001, Lee et al. proposent une nouvelle technique de spectroscopie utilisant deux

peignes de fréquences [5], suivi peu après par Schiller, en 2002 [4]. L'idée consiste à faire battre ensemble deux sources peignes de fréquences dont les cadences d'impulsions sont légèrement différentes, ce qui permet d'effectuer une démultiplication du signal optique vers un domaine de fréquences plus basses qu'il est alors possible de facilement mesurer. Cette technique est en cela similaire à l'interféromètre de Michelson, à la différence qu'ici aucune partie mobile n'est employée. Rapidement, quelques équipes de recherche à travers le monde s'intéressent à cette nouvelle technique. Car, en effet, cette approche multihétérodyne permet en théorie à la fois une très grande rapidité d'acquisition, une grande sensibilité, une très bonne limite de résolution et un domaine spectral enregistré seulement limité par l'étendue des sources laser utilisées. En enregistrant le signal de battement dans certaines conditions, il est possible d'acquérir un spectre dans le domaine des radio-fréquences qui contient toute l'information spectrale relative aux deux peignes de fréquences.

La première démonstration expérimentale de cette méthode est publiée par Lee et al. [5]. Une autre démonstration expérimentale de cette méthode est ensuite réalisée par Keilmann et al. en 2004 [111]. Plusieurs expériences basées sur ces interféromètres à deux peignes suivent alors, et de nouvelles démonstrations expérimentales sont rapportées [112, 113, 114]. En 2008 est rapportée une démonstration expérimentale utilisant des lasers femtosecondes ayant leurs degrés de liberté stabilisés, qui permet d'atteindre une limite de résolution instrumentale suffisamment élevée pour résoudre la structure en dents du peigne de fréquences [115].

Seulement, nous le verrons par la suite, avec l'utilisation de cette méthode, nous perdons la capacité à enregistrer simultanément et très rapidement la totalité du domaine spectral de la source qui sonde l'échantillon. De plus, le système d'asservissement des peignes de fréquences qui doit être mis en œuvre pour s'assurer de leur stabilité rend l'utilisation d'un tel montage difficile en dehors d'un laboratoire de métrologie.

Pour éviter d'avoir à asservir les sources lasers femtosecondes, une approche alternative est proposée la même année, qui consiste en l'utilisation d'une correction *a posteriori* du signal interférométrique enregistré [116].

Le travail rapporté dans cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de thèses effectués par Julien Mandon (2006 – 2009) [6] et Patrick Jacquet (2007 – 2010) [7] à l'**ISMO**, et des travaux de thèse de Birgitta Bernhardt (2006 – 2011) [8] au **MPQ**.

La thèse de Julien Mandon [6] rapporte le développement expérimental de deux méthodes de spectroscopie optique par transformation de Fourier basées sur des peignes de fréquences. La première d'entre elles décrit l'association entre une source peigne de fréquences et un spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson. Elle permet alors l'acquisition, en un unique enregistrement, de la totalité du domaine d'émission du peigne de fréquences, et ce à haute limite de résolution et avec un temps de mesure réduit par rapport à l'utilisation de sources incohérentes. La seconde méthode présentée est basée sur la mesure du battement entre deux peignes de fréquences,

pour une spectroscopie à large bande spectrale, qui permet de réduire le temps d'acquisition d'un facteur un million et n'utilise plus l'interféromètre de Michelson.

Dans sa thèse, Patrick Jacquet [7] décrit la mise en œuvre expérimentale de trois dispositifs basés sur des lasers femtosecondes à fibre ($1\ \mu\text{m}$ et $1,5\ \mu\text{m}$) et à solide ($2,4\ \mu\text{m}$) qui illustrent les performances de la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences. La sensibilité atteinte rejoint alors celle des spectromètres par laser accordables les plus performants grâce à des techniques de détection différentielle ou d'utilisation de cuve multipassages. Il montre également que l'augmentation du temps de mesure et ainsi résoudre les raies individuelles du peigne permet potentiellement une spectroscopie de précision à large bande spectrale.

Enfin, la thèse de Birgitta Bernhardt [8] explore plus avant la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences, et révèle son potentiel pour différentes régions spectrales d'émission. Une première expérience est menée à l'aide d'un spectromètre à deux peignes constitué de deux lasers femtosecondes à fibres dopées à l'ytterbium, associé à une cavité de haute finesse permettant d'améliorer considérablement la sensibilité, ce qui permet de résoudre pour la première fois la région dense de la bande harmonique $3\nu_1$ du spectre d'ammoniac. La réalisation d'un spectromètre à deux peignes de fréquences émettant directement dans le moyen infrarouge ($2,4\ \mu\text{m}$) est aussi décrite. Enfin, l'extension de la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences vers le domaine de l'ultra-violet est discutée. Pour cela, un peigne de fréquences ultra-violet a été réalisé en utilisant la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

Le travail réalisé au cours de cette thèse porte sur la réalisation d'un dispositif de spectroscopie à deux peignes de fréquences et particulièrement de la mise au point d'une méthode innovante permettant de pallier les variations des degrés de liberté des peignes de fréquences optiques, consistant en une correction électronique du signal d'interférogramme en temps réel lors de l'acquisition. Cette technique fera l'objet d'un chapitre ultérieur de ce manuscrit.

Cette nouvelle technique de spectroscopie à deux peignes de fréquences s'inscrit donc dans une évolution de la technique de spectroscopie par transformation de Fourier classique basée sur l'interféromètre de Michelson, en améliorant d'un facteur un million le temps d'acquisition, et tout en ayant une excellente limite de résolution et un domaine spectral d'analyse ne dépendant que de la largeur d'émission des sources employées.

IV.2 Avantage sur les autres méthodes

Comme nous l'avons dit précédemment, la spectroscopie de Fourier basée sur l'interféromètre de Michelson présente deux majeures limitations provenant de l'utilisation de sources lumineuses incohérentes d'une part et de la présence d'un miroir mobile d'autre part. La spectroscopie à deux peignes de fréquences permet de s'affranchir de ces limitations et possède donc des avantages conséquents sur les autres techniques de spectroscopie.

Premièrement, la disparition de toute partie mobile signifie une absence des contraintes mécaniques associées et la possibilité d'un instrument de conception plus robuste et compact.

Deuxièmement, la démultiplication des fréquences optiques ne se fait plus à l'aide du déplacement d'un miroir, comme dans l'interféromètre de Michelson, mais grâce à la légère différence entre les fréquences de répétition des impulsions de deux sources lasers. De ce fait, cette démultiplication peut être réalisée vers des fréquences plus hautes. Typiquement, un interféromètre de Fourier classique génère des fréquences de l'ordre de quelques kHz, la vitesse du miroir étant de quelques cm.s^{-1} . Le spectromètre à deux peignes produit, lui, des fréquences de quelques dizaines de MHz, soit 3 à 4 ordres de grandeur plus élevées. Donc, pour une limite de résolution équivalente, l'interféromètre à deux peignes est beaucoup plus rapide.

De plus, la luminance spectrale des sources peigne de fréquences est plus élevée que celle des lampes blanches. Cela implique que le temps nécessaire pour atteindre un même rapport signal sur bruit peut être diminué (le bruit évoluant en $1/f$).

Ainsi, au total, le gain en terme de vitesse d'expérience peut ainsi s'élever à plus d'un million. Il devient alors possible d'acquérir des spectres à limite de résolution Doppler en quelques dizaines de microsecondes contre plusieurs minutes auparavant.

Troisièmement, l'utilisation de sources de lumière de grande luminance spectrale et de grande cohérence, permet d'augmenter de manière considérable les longueurs effectives d'interaction avec l'échantillon gazeux en utilisant des cuves à passages multiples ou bien des cavités de haute finesse. Contrairement aux sources étendues incohérentes, ces lasers peuvent également être focalisés de manière à atteindre une très grande résolution spatiale. La structure en peigne s'avère quant à elle un excellent moyen d'étalonnage en fréquence des spectres. Les positions des dents d'un peigne de fréquences peuvent être connues avec une exactitude qui dépend de la fréquence de référence utilisée pour leur stabilisation.

IV.3 Principe de fonctionnement

Dans cette partie, nous allons détailler le principe de fonctionnement de la méthode de spectroscopie d'absorption à deux peignes de fréquences. Après une description globale du dispositif, nous allons aborder l'explication de son fonctionnement à travers deux points de vue : dans le domaine du temps et dans celui des fréquences.

IV.3.1 Vue globale

Le dispositif de la spectroscopie à deux peignes est décrit dans la figure IV.1. Il utilise deux peignes de fréquences optiques ayant des fréquences de répétition différentes. Les deux faisceaux en sortie de ces peignes de fréquences sont superposés. Nous enregistrons alors un signal radio-fréquence, issu du battement de chacun des modes d'un peigne avec ceux de l'autre peigne, à l'aide d'un unique photodétecteur rapide et après un filtrage électronique adéquat. La transformation de Fourier de ce signal permet d'obtenir le spectre dans le domaine radio-fréquence, qui est la démultiplication du spectre optique issu des deux sources lumineuses.

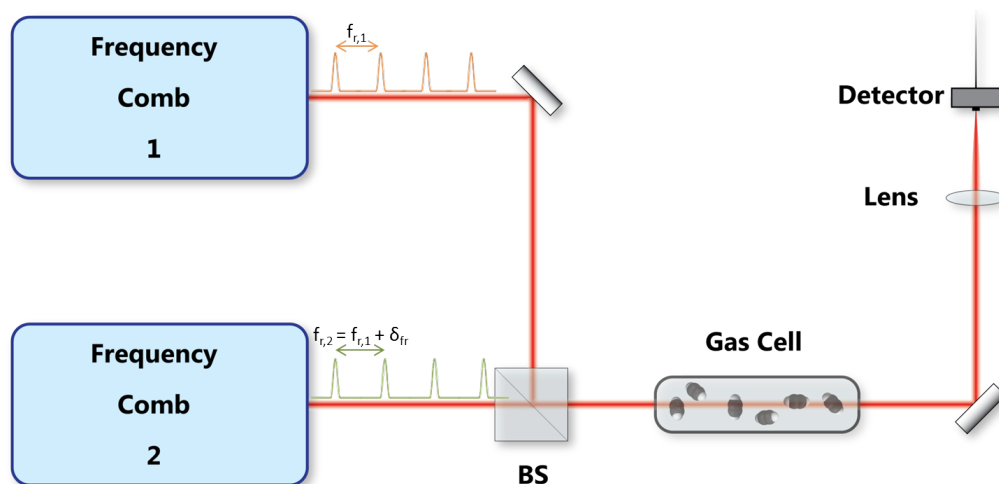


FIGURE IV.1 – Schéma de principe global de la spectroscopie à deux peignes.

Il suffit alors de placer l'échantillon que nous souhaitons analyser sur le trajet des sources lumineuses (qui peut également être placé avant la superposition des faisceaux, sur l'un des deux bras) pour observer le spectre d'absorption obtenu. Les impulsions des lasers femtosecondes traversent alors le milieu contenant les espèces moléculaires que nous souhaitons étudier.

IV.3.2 Point de vue temporel

Il s'agit ici de faire la description de la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences d'un point de vue temporel.

Si les molécules sondées par les deux peignes de fréquences possèdent des transitions rovibrationnelles dont les énergies sont situées dans le domaine spectral d'émission des sources lumineuses, alors ces molécules sont excitées à intervalle régulier par le train d'impulsions provenant d'un laser, et à un intervalle régulier différent provenant de l'autre peigne de fréquences. Les molécules reviennent alors à leur état initial et une traînée apparaît alors en arrière des impulsions. Ce signal est modulé à une fréquence de l'ordre de la centaine de térahertz (pour le domaine de l'infrarouge proche) et ne peut donc pas être observé directement.

Les deux faisceaux provenant des sources lasers femtosecondes interagissent avec l'échantillon sondé. Ensuite, les deux lasers, ayant des fréquences de répétition légèrement différentes, battent ensemble sur un photo-détecteur rapide de manière asynchrone. Les impulsions du second peigne de fréquences viennent alors échantillonner l'information contenue dans les impulsions du premier peigne de fréquences avec un déphasage (retard optique) qui varie linéairement avec le temps, construisant ainsi l'interférogramme. Ce dispositif est ainsi analogue à la spectroscopie de Fourier basée sur l'interféromètre de Michelson car la différence entre les deux fréquences de répétitions des lasers crée un retard optique similaire à celui introduit par le bras contenant le miroir mobile.

Dans le domaine temporel, le champ électrique $E_1(t)$ émis par un peigne de fréquences optiques, dont la cadence des impulsions est donnée par $f_{rep,1}$, et dont le déphasage de la porteuse par rapport à l'enveloppe est défini par $f_{0,1}$, peut se noter comme la somme des composantes de Fourier qui le forment en raison de sa nature périodique.

$$E_1(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{1,n} e^{2\pi i(f_{0,1} + n f_{rep,1})t}$$

Où $A_{1,n}$ représente l'amplitude de la dent n , de fréquence $\nu_n = f_{0,1} + n f_{rep,1}$.

Le champ électrique est modifié lorsque le faisceau laser passe dans le milieu à analyser. Ceci se traduit par le fait que chacune de ses fréquences subit un déphasage $\phi(\nu_n)$ et une atténuation $\delta(\nu_n)$ chromatiques, c'est à dire dépendant de la fréquence, dus à la dispersion et l'absorption induites par l'échantillon. L'expression du champ devient alors :

$$E'_1(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{1,n} e^{2\pi i(f_{0,1} + n f_{rep,1})t} e^{-\delta(\nu_n) - i\phi(\nu_n)}$$

Nous nous intéressons seulement au cas où les deux faisceaux sont superposés avant de sonder l'échantillon. Dans ce cas, les deux trains d'impulsions interagissent avec les

molécules, et l'expression des deux champs électriques est de la même forme que celle donnée par la formule ci-avant.

Dans ce cas de figure, le signal d'interférogramme qui va résulter de l'interaction entre les deux lasers femtosecondes contient la signature moléculaire de l'échantillon d'un côté comme de l'autre du pic d'intensité maximale (figure IV.2).

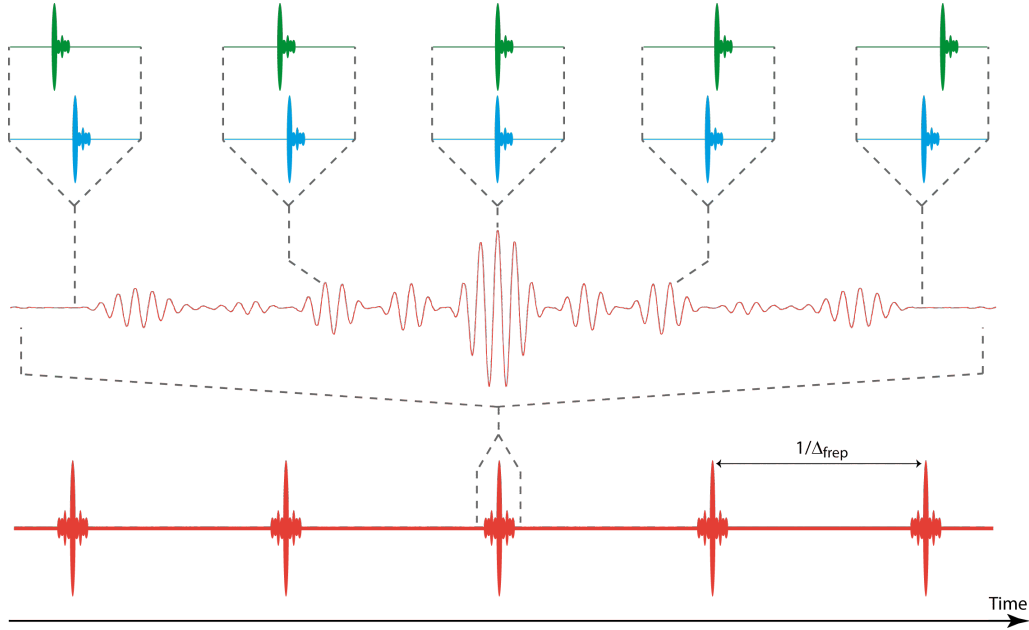


FIGURE IV.2 – Schéma de principe de la méthode de spectroscopie à deux peignes dans le domaine temporel dans le cas de la configuration où les deux peignes sondent l'échantillon. En haut, les deux trains d'impulsions temporels des lasers femtosecondes : les deux peignes ont subi un déphasage et une atténuation en traversant l'échantillon, et une traînée en arrière des impulsions apparaît. Le second peigne (en bleu) possède une fréquence de répétition légèrement différente du premier peigne (en vert). Au milieu, l'interférogramme résultant. Notons l'apparition d'un fort signal d'interférence lorsque les maxima des impulsions des deux peignes se superposent. En bas, le signal interférométrique. Les impulsions des deux lasers femtosecondes se superposent de manière périodique à une fréquence de Δf_{rep} .

Le champ électrique résultant de la superposition des deux faisceaux s'écrit alors :

$$E'_1(t) + E'_2(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{1,n} e^{2\pi i(f_{0,1} + n f_{rep,1})t} e^{-\delta(\nu_{1,n}) - i\phi(\nu_{1,n})} + A_{2,n} e^{2\pi i(f_{0,2} + n f_{rep,2})t} e^{-\delta(\nu_{2,n}) - i\phi(\nu_{2,n})}$$

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

Le photodétecteur délivre un courant idéalement proportionnel à l'intensité des lasers. Le signal d'interférence résultant du battement de chacun des modes d'un peigne avec chacun des modes de l'autre peigne, est constitué de la superposition d'une multitude de signaux sinusoïdaux modulant son intensité.

Ainsi, chacune des dents données du premier peigne de fréquences est susceptible d'in-

teragir avec n'importe quelle dent du deuxième peigne de fréquences. Le signal recueilli par le détecteur s'écrit :

$$I(t) \propto [E'_1(t) + E'_2(t)][\overline{E'_1(t) + E'_2(t)}]$$

Ce signal d'interférence peut se décomposer de la manière suivante :

$$I(t) \propto \sum_n \left[A_{1,n} e^{2\pi i(f_{0,1} + n f_{rep,1})t - \delta(\nu_{1,n}) - i\phi(\nu_{1,n})} + A_{2,n} e^{2\pi i(f_{0,2} + n f_{rep,2})t - \delta(\nu_{2,n}) - i\phi(\nu_{2,n})} \right. \\ \left. \times [A_{1,n} e^{-2\pi i(f_{0,1} + n f_{rep,1})t - \delta(\nu_{1,n}) + i\phi(\nu_{1,n})} + A_{2,n} e^{-2\pi i(f_{0,2} + n f_{rep,2})t - \delta(\nu_{2,n}) + i\phi(\nu_{2,n})}] \right. \\ \left. + \text{termes de modulation de plus grandes fréquences} \right]$$

En écrivant alors :

$$\Delta f_0 = f_{0,1} - f_{0,2} \quad \text{et} \quad \Delta f_{rep} = f_{rep,1} - f_{rep,2}$$

On obtient :

$$I(t) \propto \sum_n \left[A_{1,n}^2 e^{-2\delta(\nu_{1,n})} + A_{2,n}^2 e^{-2\delta(\nu_{2,n})} \right. \\ + A_{1,n} A_{2,n} e^{-\delta(\nu_{1,n}) - \delta(\nu_{2,n})} 2 \cos[2\pi(\Delta f_0 + n \Delta f_{rep})t - (\phi(\nu_{1,n}) - \phi(\nu_{2,n}))] \\ + A_{1,n} A_{2,n-1} e^{-\delta(\nu_{1,n}) - \delta(\nu_{2,n-1})} 2 \cos[2\pi(\Delta f_0 + n \Delta f_{rep} + f_{rep,2})t - \\ (\phi(\nu_{1,n}) - \phi(\nu_{2,n-1}))] \\ + A_{1,n} A_{2,n+1} e^{-\delta(\nu_{1,n}) - \delta(\nu_{2,n+1})} 2 \cos[2\pi(-\Delta f_0 - n \Delta f_{rep} + f_{rep,2})t + \\ (\phi(\nu_{1,n}) - \phi(\nu_{2,n+1}))] \\ \left. + \text{termes de modulation de plus grandes fréquences} \right]$$

Dans cette expression, seul le premier terme modulé par le cosinus est intéressant car il contient l'information spectral de l'échantillon étudié. C'est la somme sur n de ce terme qui donne l'interférogramme. Les autres termes sont le résultat des battements entre les dents d'ordres différents des deux peignes.

Le signal interférométrique obtenu peut alors s'écrire, en ne considérant que le terme modulé par le cosinus :

$$I(t) \propto \sum_n 2A_{1,n} A_{2,n} e^{-\delta(\nu_{1,n}) - \delta(\nu_{2,n})} \cdot \cos\left(2\pi(\Delta f_0 + n \Delta f_{rep})t - (\phi(\nu_{1,n}) - \phi(\nu_{2,n}))\right)$$

C'est ce signal qui est alors échantillonné par la carte d'acquisition, nous permettant d'enregistrer l'interférogramme.

Il est intéressant de noter que dans le cas d'une configuration dite « symétrique », telle que décrite ici, les dents des deux lasers sont affectés par une atténuation et une phase qui leur est propre, $\delta(\nu_{1,n})$ ou $\delta(\nu_{2,n})$ et $\phi(\nu_{1,n})$ ou $\phi(\nu_{2,n})$. Donc, en sondant des transitions larges par rapport à la différence de fréquence entre dents du même ordre des deux peignes de fréquences, les dents provenant des deux peignes qui battent ensemble vont être affectées de la même manière par l'échantillon. Nous pouvons supposer $\delta(\nu_{1,n}) = \delta(\nu_{2,n}) = \delta(\nu_n)$ et $\phi(\nu_{1,n}) = \phi(\nu_{2,n}) = \phi(\nu_n)$. La sensibilité est alors deux

fois plus importante en utilisant cette configuration symétrique qu'avec la configuration asymétrique, où un seul des lasers femtosecondes interagit avec l'échantillon.

Comme nous le voyons sur la figure IV.2, l'interférogramme a une allure symétrique par rapport au pic d'intensité maximale dans le cas d'une configuration symétrique, alors que l'interférogramme enregistré avec une configuration asymétrique serait asymétrique par rapport à ce même maximum. Le spectre d'absorption peut être retrouvé de la même manière en effectuant la transformation de Fourier de l'interférogramme dans les deux cas de figure.

IV.3.3 Point de vue fréquentiel

Nous décrivons maintenant le principe de la méthode de spectroscopie par transformation de Fourier à deux peignes d'un point de vue fréquentiel. Chacun des deux lasers femtosecondes peignes de fréquences peut se représenter dans le domaine des fréquences comme une suite de raies (dents) fréquentielles discrètes réparties uniformément sur le domaine spectral d'émission de la source. Cette méthode est une technique multi-hétérodyne (voir figure IV.3).

Les dents du premier peigne de fréquences battent avec les dents adjacentes de l'autre peigne de fréquences, pour former un signal radio-fréquence à une fréquence donnée. Un nouveau peigne de fréquences est alors formé dans le domaine radio-fréquence (en rouge sur la figure IV.3). Bien sûr, chaque dent du premier peigne est susceptible de battre avec n'importe quelle dent du second peigne. Il se forme donc en réalité plusieurs peignes hétérodynes dans le domaine radio-fréquence, qui vont se situer aux fréquences $f_{rep} + [n\Delta f_{rep} + \Delta f_0]$ (en vert sur la figure IV.3), $f_{rep} - [n\Delta f_{rep} + \Delta f_0]$ (en violet sur la figure IV.3), et ainsi de suite. Par soucis de simplification, comme $f_{rep,1}$ est très proche de $f_{rep,2}$, l'on notera par la suite $f_{rep} = f_{rep,1} = f_{rep,2}$. Il suffit alors de filtrer fréquemment le signal pour ne garder que celui correspondant aux battements entre les dents les plus proches des deux peignes de fréquences (On utilise un filtre passe-bas, dont la fréquence de coupure se situe à la fréquence $f_{rep}/2$).

IV.4 Mise en œuvre expérimentale

IV.4.1 Montage expérimental

Le montage expérimental de la spectroscopie à deux peignes de fréquences est donc très simple à réaliser. Il s'agit en réalité simplement de faire se superposer spatialement deux faisceaux laser, et d'observer leur battement à l'aide d'un photo-détecteur suffisamment rapide. Le schéma présentant le montage expérimental ainsi que sa description ont déjà été données en IV.3.1. La simplicité du dispositif, et l'absence de partie mobile, en fait un candidat extrêmement intéressant pour un large panel d'applications. De plus, il est possible d'avoir un interféromètre en espace libre aussi bien qu'un

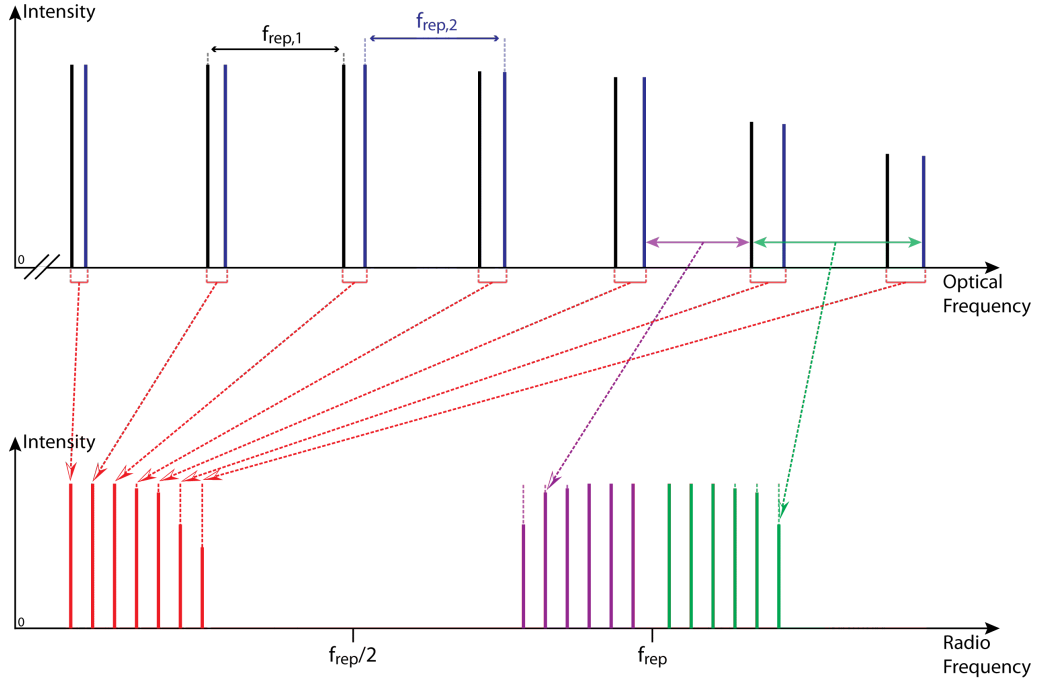


FIGURE IV.3 – Schéma de principe de la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences dans le domaine fréquentiel. En haut, les deux peignes de fréquences sont représentés dans le domaine optique. Le battement des deux peignes crée plusieurs peignes de fréquences dans le domaine des fréquences radios (en bas). En rouge, les battements entre dents de même ordre des deux peignes. En violet, les battements entre les dents d'ordre n d'un peigne et les dents d'ordre $n+1$ de l'autre peigne. En vert, les battements entre les dents d'ordre n d'un peigne et les dents d'ordre $n-1$ de l'autre peigne.

interféromètre tout-fibré.

IV.4.2 Choix des paramètres expérimentaux

Choix de la différence de fréquence de répétition

La différence du taux de répétition entre les deux lasers femtosecondes Δf_{rep} est directement liée au facteur de démultiplication des fréquences, qui opère le passage du domaine des fréquences optiques au domaine des radiofréquences.

En effet, chaque fréquence optique composant le premier peigne de fréquence $\nu_n = n f_{rep,1} + f_{0,1}$ se voit créer par battement avec le second peigne une image dans le domaine radiofréquence, $f_n = \alpha n f_{rep,2} + \Delta f_0$, où α est le facteur de démultiplication. Il s'exprime de la manière suivante :

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

La largeur du spectre obtenu dans le domaine radiofréquence, Δf_{RF} correspond donc à la largeur spectrale des peignes de fréquences, $\Delta \nu$ multipliée par le facteur de démul-

tiplication :

$$\Delta f_{RF} = \alpha \Delta \nu = \frac{\Delta f_{rep} \Delta \nu}{f_{rep,2}}$$

Cela implique une limite imposée à la valeur que peut prendre la différence de fréquence de répétition. En effet, si cette valeur est trop importante, il peut alors en résulter un phénomène de repliement spectral, pouvant brouiller l'information. En effet, si la valeur de Δf_{rep} dépasse une certaine valeur, la largeur du spectre démultiplié devient supérieure à $f_{rep,2}/2$ et un recouvrement, entre le spectre résultant des battements entre dents de même ordre des deux peignes et le spectre constitué des battements entre les dents d'ordre n d'un peigne et les dents d'ordre $n+1$ de l'autre peigne, survient.

On peut alors dire qu'il existe une valeur optimale pour la différence de taux de répétition, en dessous de laquelle il est possible d'enregistrer le spectre correctement, et au dessus de laquelle apparaît un recouvrement spectral entre les battements de différents ordres autour de $f_{rep,2}/2$. Ce phénomène est montré sur la figure IV.4.

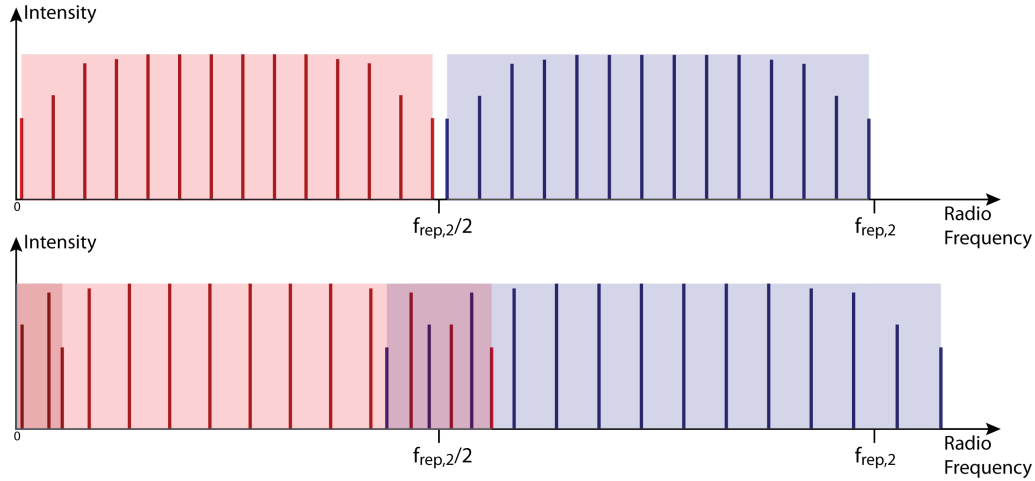


FIGURE IV.4 – Illustration du phénomène de repliement spectral qui a lieu si la différence de fréquence de répétition est trop grande. Le spectre correspondant aux battements entre dents du même ordre est représenté en rouge, et le spectre correspondant aux battements entre dents d'ordre n du premier peigne et d'ordre $n+1$ du second peigne est représenté en bleu. En haut, le choix de Δf_{rep} est optimal et le domaine spectral couvre tout l'intervalle spectral libre. En bas en revanche, le choix de Δf_{rep} est inapproprié et nous observons un recouvrement de spectre.

La valeur optimale de Δf_{rep} est obtenue lorsque le spectre démultiplié recouvre l'intervalle de fréquences RF $]0, f_{rep,2}/2[$. Elle s'exprime alors de la sorte :

$$(\Delta f_{rep})_{opt} = \frac{f_{rep,2}^2}{2\Delta \nu}$$

Donc si la valeur choisie pour Δf_{rep} dépasse celle-ci, les informations spectrales sont brouillées à cause du recouvrement de spectre. Il reste toutefois possible que l'information spectrale ne soit pas brouillée si les dents du peigne hétérodyne sont résolues [6].

Choix de la fréquence d'échantillonnage

Afin de respecter le critère de Nyquist-Shannon, il est nécessaire que la fréquence à laquelle nous échantillonnons le signal soit au moins deux fois supérieure à la fréquence maximale générée par le battement entre les deux peignes de fréquences, c'est à dire :

$$f_{ech} \geq 2 \times \frac{f_{rep,2}}{2}$$

L'intervalle spectral libre radiofréquence ISL_{RF} , soit l'intervalle de fréquence maximal qu'il est possible d'acquérir sans repliement de spectre s'écrit donc :

$$ISL_{RF} = \frac{f_{rep,2}}{2}$$

On en déduit que l'intervalle spectral libre optique ISL_O , c'est à dire le domaine d'analyse optique donné par le spectromètre est :

$$ISL_O = \frac{ISL_{RF}}{\alpha} = \frac{f_{rep,2}^2}{2\Delta f_{rep}}$$

Au final, la valeur de ISL_O doit se rapprocher le plus possible de la largeur spectrale des peignes de fréquences $\Delta\nu$.

Choix du temps d'acquisition

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

$$M = T \times f_{ech}$$

Dans le cas où c'est la fréquence d'échantillonnage qui limite l'intervalle spectral libre, c'est à dire si la fréquence d'échantillonnage est inférieure à la fréquence de répétition du peigne $f_{rep,2}$.

Dans le cas contraire, l'interférogramme est alors suréchantillonné, et tous les points du spectre ne participent pas à l'amélioration de la limite de résolution. Le nombre de points maximal contenus dans l'intervalle spectral libre s'exprime alors :

$$M_{max} = T \times f_{rep,2}$$

La limite de résolution dans le domaine des radiofréquences s'exprime alors de la façon suivante :

$$\delta f = \frac{ISL_{RF}}{M} = \frac{1}{2T}$$

La limite de résolution dans le domaine optique se retrouve donc facilement en utilisant le facteur de démultiplication :

$$\delta\nu = \frac{\delta f}{\alpha} = \frac{f_{rep,2}}{2T\Delta f_{rep}}$$

De la différence de fréquence de répétition dépend donc la durée de l'expérience. En effet, si nous regardons du point de vue temporel, plus la différence de fréquence de répétition est grande et plus l'incrément du retard d'une impulsion sur l'autre est important, et donc l'intervalle de temps entre deux pics de retard optique nul dans l'interférogramme en sera d'autant plus court.

Comme en spectroscopie de Fourier traditionnelle, plus le maximum de retard optique est grand, plus la limite de résolution instrumentale est grande. Donc, plus la différence entre les fréquences de répétition des deux lasers femtosecondes sera grande, plus le temps d'analyse pour une limite de résolution identique sera court.

Ainsi, pour une différence de fréquence de répétition donnée entre les deux peignes, plus le temps d'acquisition sera long et plus la limite de résolution augmentera. Cependant, dans le cas d'un spectromètre à deux peignes de fréquences, l'échantillonnage est double : il est dû à la digitalisation mais aussi à la nature discrète des raies du peigne. Cela signifie que même si la limite de résolution dans le domaine des radio-fréquences dépasse Δf_{rep} , les raies d'absorption de l'échantillon sondé seront toujours échantillonnées dans le domaine optique à une fréquence $f_{rep,2}$.

Cela implique que pour que la fréquence de répétition des peignes de fréquences utilisés pour sonder l'échantillon soit suffisante pour échantillonner correctement les raies d'absorption moléculaires, il faut qu'elle soit inférieure à la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption.

En spectroscopie de Fourier classique, la largeur de raie instrumentale, qui est la fonction d'appareil qui convolue les profils de raies d'absorption observés, δ_{inst} , dépend de la différence de marche maximale qui puisse être atteinte avec l'interféromètre de Michelson :

$$\delta_{inst}(\Delta_{max}) = \frac{c}{2 \times \Delta_{max}}$$

Cette différence de marche maximale est limitée par la course du miroir mobile, qui peut atteindre une dizaine de mètres pour les instruments les plus performants, ce qui correspond à une largeur de raie instrumental d'une dizaine de MHz au minimum ([16]).

Cependant, en spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences, la largeur de raie instrumentale minimale n'est limitée que par le temps d'acquisition de l'interférogramme T , dont la transformation de Fourier donne le spectre :

$$\delta_{inst}(T) = \frac{f_{rep}}{\Delta f_{rep} \times T}$$

Lorsque la largeur de la raie instrumentale devient plus petite que l'écart entre deux dents du peigne consécutives, donc plus petite que f_{rep} , c'est-à-dire pour un temps d'enregistrement :

$$T \geq \frac{1}{\Delta f_{rep}}$$

alors nous commençons à résoudre la structure en dents de peigne du spectre apparaître (voir figure IV.5).

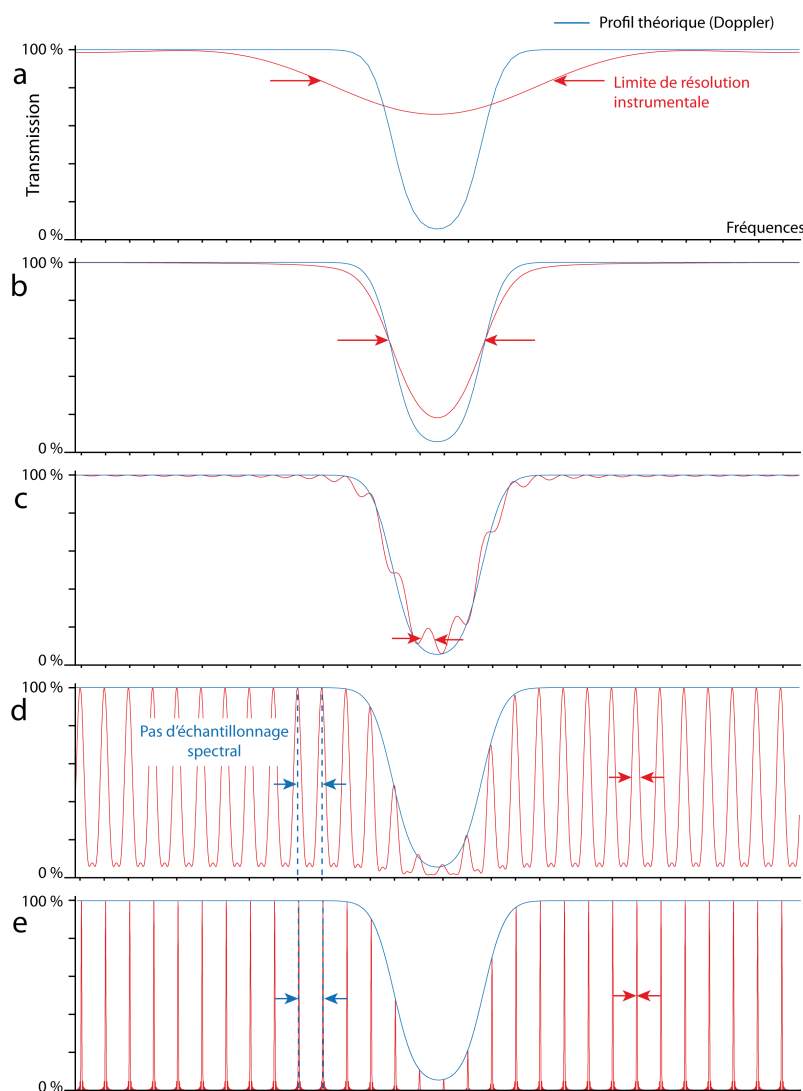


FIGURE IV.5 – Figure reproduite d'après [7]. Simulation de l'évolution de l'allure d'un profil spectral en fonction de la résolution en spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquence. **a.** La limite de résolution est supérieure à la largeur de la transition observée. **b.** La limite de résolution est de l'ordre de la largeur de la transition observée, néanmoins la fonction d'appareil déforme le profil enregistré par rapport au profil réel. **c.** La résolution devient suffisante pour deviner la structure en peigne. **d.** Les dents de peigne sont résolues et apparaissent clairement. **e.** Le sommet des dents du peigne décrit parfaitement le profil réel : la largeur de raie instrumentale est beaucoup plus étroite que l'écart entre deux dents du peigne consécutives.

IV.4.3 Stabilité des sources femtosecondes

La spectroscopie à deux peignes de fréquences présente des contraintes particulières en terme de stabilité relative des peignes de fréquences.

Lorsque les oscillateurs sont laissés en fonctionnement libre, de fortes variations peuvent apparaître sur les deux degrés de libertés des sources. Ainsi, des fluctuations apparaissent sur la fréquence de répétition f_{rep} et la fréquence d'offset entre porteuse et enveloppe f_0 pendant la durée de la mesure. Ces fluctuations peuvent être dues aux variations de la longueur ou des pertes de la cavité, au bruit introduit par le laser de pompe, ou encore au bruit provenant de l'émission spontanée amplifiée.

Ces contraintes sont significativement plus exigeantes que celles imposées en métrologie des fréquences car elles requièrent une stabilité pour les deux degrés de liberté des sources beaucoup plus importante et nécessitent la mise en œuvre de moyens originaux, tels que celui développé dans le cadre de cette thèse de doctorat.

Conséquence en spectroscopie à deux peignes

Dans le cas de la spectroscopie à deux peignes de fréquences, l'interférogramme enregistré, issu du battement entre les deux lasers femtosecondes, est alors fortement affecté par ce phénomène d'instabilité. Il en résulte alors d'importants artefacts dans le spectre d'absorption, baptisés « erreurs de phase » par analogie avec le spectromètre de Michelson, qui dépendent de la fréquence et ne peuvent pas être pris en compte par un traitement numérique *a posteriori* sans l'aide de signaux de références supplémentaires.

La spectroscopie à deux peignes de fréquences peut être vue fonctionnant sur le principe d'un oscilloscope à échantillonnage optique. Le train d'impulsions du premier peigne (peigne interrogateur) excite l'échantillon absorbant à intervalles de temps réguliers. Le second train d'impulsions, de fréquence de répétition différente, provient du second peigne (peigne sondeur), et échantillonnent interférométriquement la réponse transitoire du milieu. Au mieux, les échantillons interférométriques sont pris à des intervalles de temps $\frac{1}{f_{rep}}$ (typiquement 10^{-8} secondes) où f_{rep} est la fréquence de répétition du second peigne (typiquement 100 MHz). Si Δf_{rep} est la différence entre les fréquences de répétition des deux peignes (typiquement $\Delta f_{rep} = 100$ Hz), des échantillons d'interférogramme consécutifs résultent de paires d'impulsions dont la séparation s'incrémente d'une quantité $\Delta\tau = \frac{\Delta f_{rep}}{f_{rep}^2}$ (typiquement 10^{-14} secondes). L'oscilloscope à échantillonnage optique, en pratique, élargit la forme d'onde de correspondant à la décroissance d'induction libre par un facteur $\gamma = \frac{f_{rep}}{\Delta f_{rep}}$ (typiquement 10^6).

Les instabilités résiduelles qui prennent place dans les peignes de fréquences, même lorsque ceux-ci bénéficient des meilleures stabilisations, sont à l'origine des difficultés de la technique. Les intervalles de temps entre les impulsions des deux peignes sont alors sujets à des variations δt qui apparaissent également magnifiées en temps par le facteur γ .

Le déphasage entre la porteuse et l'enveloppe de l'impulsion est également sujet à des fluctuations. Si la différence des fréquences de décalage à l'origine entre les deux peignes diffère de Δf_0 , la phase relative entre les paires d'impulsions change de la quantité $2\pi \frac{\Delta f_0}{f_{rep}}$ entre deux échantillons interférométriques et les fréquences du spectre sont

translatées de f_0 . Si ce facteur f_0 est constant, cette translation spectrale peut être prise en compte.

En pratique, les fluctuations temporelles entre paires successives d'impulsions doivent être maintenues inférieures à 10 attosecondes. Cette valeur est bien meilleure que les stabilités atteintes en pratique par des peignes, stabilisés ou non.

Pour un spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson, des erreurs de phases commence à apparaître si les variations du déplacement du miroir mobile sont de $0,1\lambda$, avec λ la longueur d'onde du faisceau rentrant dans l'appareil [117]. Dans le cas d'une source de lumière émettant dans l'infrarouge proche ($1 - 1,5 \mu\text{m}$) la précision nécessaire sur la différence de marche est alors de 1 nm. Par analogie, en spectroscopie à deux peignes, les fluctuations temporelles doivent rester de l'ordre de $0,1T$, où T est la période de l'onde lumineuse rentrant dans l'interféromètre. Pour une source émettant dans l'infrarouge proche, T est de 3 – 5 fs, et donc les fluctuations temporelles doivent rester inférieures à 10 as.

De la même manière, en spectroscopie de Fourier traditionnelle basée sur l'interféromètre de Michelson, des erreurs de phases apparaissent si la vitesse de déplacement du miroir mobile varie de 0,1 % [118], donc, lorsque le facteur de démultiplication présente des variations de 0,1 %. Par analogie encore, en spectroscopie à deux peignes, des erreurs de phase peuvent apparaître si les variations de $\Delta\tau$ sont supérieures à 0,1 %. La valeur de $\Delta\tau$ étant typiquement de 10^{-14} s, on retrouve bien une valeur de 10 as pour les fluctuations temporelles.

Dans le domaine des fréquences, il est possible d'exprimer la même contrainte de façon plus parlante. Pour cela, nous pouvons considérer la largeur des raies du peigne hétérodyne obtenu. Le peigne hétérodyne consiste en des fréquences discrètes dans le domaine radiofréquence correspondant aux battements entre deux fréquences optiques. Les fluctuations de ces fréquences optiques se retrouvent donc transférées sur la largeur de la fréquence radio.

Pour que la méthode de spectroscopie à deux peignes fonctionne, il faut que le peigne radiofréquence soit résolu. En effet, si les dents du peigne hétérodyne se chevauchent, on perd alors en résolution. Or les raies discrètes du peigne dans le domaine des radiofréquences sont espacées théoriquement de la valeur Δf_{rep} . Soit, en reprenant l'exemple ci-dessus, 100 Hz.

Il faut donc que les battements entre les deux raies optiques des deux peignes de fréquences aient une largeur qui reste inférieure à Δf_{rep} sur la durée de l'enregistrement. Pour avoir un bon rapport signal sur bruit, la condition est encore plus contraignante, car en effet, la durée de cohérence entre les deux peignes doit être d'autant plus supérieure au temps de mesure.

Systèmes d'asservissement

Les techniques de stabilisation des peignes de fréquences sont, dans la grande majorité des situations, basées sur une référence de fréquences (maser à hydrogène, horloge à césium ou rubidium) dans le domaine radio ou micro-ondes. Ce type de stabilisation est parfaitement approprié pour les peignes utilisés comme règle de mesure en métrologie des fréquences, mais ne peut, dans le cas de la spectroscopie à deux peignes, fournir qu'une stabilisation à long terme, évitant les dérives des peignes et améliorant donc l'exactitude de la mesure. Néanmoins, elle ne permet pas de maintenir la cohérence entre les peignes pour la mesure d'un interférogramme de qualité.

En effet, un peigne de fréquences relie les fréquences optiques aux fréquences radio par la relation donnant la fréquence de chacune de ses raies : $f_n = n f_{rep} + f_0$, où n est un entier de l'ordre de 10^6 . Il devient alors aisé de comparer et d'asservir f_{rep} sur un oscillateur radio-fréquence de référence. Ceci doit néanmoins être fait avec précaution.

Le facteur multiplicatif n peut aussi multiplier le bruit de l'oscillateur de référence. Le bruit de phase pour une multiplication directe par un facteur n augmente proportionnellement à n^2 . Pour donner un exemple, la multiplication d'un signal de fréquence 100 MHz en un signal de 100 THz ($n = 10^6$) augmente le bruit de 120 dB. Le bruit des meilleurs oscillateurs radio-fréquences est loin de rendre exploitable une telle multiplication.

Le peigne de fréquences, tel qu'utilisé en métrologie, permet néanmoins de faire cette opération sans l'affaîssement attendu de la porteuse. En effet, le laser agit comme un volant d'inertie qui ne transmet pas les rapides fluctuations de phase de l'oscillateur de référence, mais les moyenne. Dans ce sens, la loi multiplicative en n^2 ne s'applique pas car elle supposerait une boucle d'asservissement de bande passante infinie. Un laser à mode verrouillé en phase a généralement une stabilité de phase correcte aux temps courts, souvent meilleure qu'un synthétiseur pour des temps inférieurs à la milliseconde. Il est donc nécessaire d'utiliser une boucle d'asservissement avec une bande passante modérée (au plus de quelques centaines de Hz) pour asservir la fréquence de répétition d'un peigne de fréquences. L'utilisation de bandes passantes plus élevées transférerait simplement le bruit de l'oscillateur à f_{rep} , et ce bruit serait multiplié dans son transfert aux raies optiques du peigne. Bien que les largeurs de raie optique soient en général de l'ordre de 1 MHz, la stabilité relative de la position des raies – lorsque la bande passante d'asservissement est bien choisie – peut être égale à la stabilité relative de la référence micro-ondes pour de long temps d'intégration.

Dans ce cas, si la stabilité de phase intrinsèque du laser à modes verrouillés est suffisante pour les applications de métrologies de fréquences, où la fréquence du battement d'une raie de peigne avec le laser dont la mesure de fréquence est désirée est intégrée sur plusieurs secondes, elle ne l'est pas pour la spectroscopie à deux peignes de fréquences où chaque échantillon optique (interférence entre deux impulsions provenant des deux peignes) doit être mesuré avec des giges très faibles, appropriées à l'interférométrie.

Pour une meilleure stabilité, il est possible d'utiliser comme oscillateur une référence optique, par exemple un laser continu stabilisé sur une cavité de Fabry-Pérot de très

haute finesse. Dans ce cas, une raie du peigne est asservie en phase sur le laser continu. Dans ce cas, les fluctuations de la fréquence de référence sont divisées par N dans leur transfert sur f_{rep} (la densité spectrale des fluctuations de phase est divisée par N^2). Le très faible bruit de phase des références de fréquence optique offre de très grandes opportunités pour réaliser un peigne à très faible largeur de raie approprié pour la spectroscopie à deux peignes, mais les contraintes liées au fonctionnement d'un laser continu avec une largeur de raie inférieure au Hertz restreignent alors la flexibilité d'utilisation de la technique.

Aucun système d'asservissement n'a été employé lors des expériences menées durant cette thèse, cependant, le fonctionnement de ces asservissements est décrit en détail dans les thèses de Birgitta Bernhardt [8] et Patrick Jacquet [7].

Deux types d'asservissement sont utilisés pour chacune des sources. Le premier est l'asservissement du taux de répétition, pour lequel la boucle de rétroaction agit sur la longueur de la cavité. Ceci est réalisé grâce à une boucle à verrouillage de phase entre une harmonique de la fréquence de répétition et une référence radiofréquence externe (par exemple un signal de 10 MHz délivré par un MASER à hydrogène). La longueur de la cavité est alors modifiée à l'aide d'un miroir monté sur une céramique piézo, dont la vitesse de réponse limite la bande passante de la rétroaction à une dizaine de kHz. Le second asservissement est effectué sur la fréquence de décalage porteuse-enveloppe. Cet asservissement peut passer par l'utilisation d'un interféromètre « $f - 2f$ », mais il est aussi possible d'asservir une dent du peigne de fréquences sur un laser monochromatique de référence, ce qui a pour avantage de transférer directement la stabilité optique (et est donc potentiellement plus stable qu'un référencement radiofréquence). La boucle de rétroaction se fait alors en agissant sur le courant d'alimentation des diodes de pompage optique de l'oscillateur femtoseconde, et sa bande passante est là aussi de quelques dizaines de kHz. De plus, la modification d'un degré de liberté d'un peigne de fréquences indépendamment de l'autre degré de liberté est impossible à réaliser en pratique. En effet, chacun des mécanismes de contrôle affecte les deux degrés de liberté par différents biais, et ils ne peuvent pas être découplés. Il est donc très difficile d'asservir les deux degrés de liberté simultanément.

Les asservissements mentionnés ne sont donc pas suffisamment rapides pour pouvoir les utiliser en spectroscopie à deux peignes de fréquences et mesurer des spectres sans distorsions en temps réel.

IV.5 État de l'art de la spectroscopie à deux peignes de fréquences

Nous allons décrire dans cette partie quelques unes des principales expériences de spectroscopie à deux peignes de fréquences menées au sein de différentes équipes à travers le monde. La première expérience détaillée ici est en réalité la première mise en œuvre expérimentale de cette technique nouvelle de spectroscopie d'absorption. Seront expliquées ensuite deux méthodes mises au point pour minimiser les effets des fluctuations des deux degrés de liberté des peignes de fréquences. La première utilise des lasers femtosecondes complètement stabilisés à l'aide d'asservissements ultra performants, alors que la deuxième préfère se consacrer à la correction des différentes fluctuations *a posteriori*. Ces deux techniques seront aussi discutées dans le chapitre prochain, consacré à la nouvelle méthode de correction développée au cours de cette thèse, et qui a pour but de s'affranchir des désavantages de celles-ci. Nous décrirons également les expériences couplant cette méthode avec une cavité de haute finesse ou une cuve multi-passage. Nous verrons enfin que la technique de spectroscopie à deux peignes peut-être appliquée à la spectroscopie non-linéaire, avec des expériences mises en œuvre au MPQ.

IV.5.1 Premières mises en œuvre expérimentales de la spectroscopie à deux peignes de fréquences

Le premier article décrivant les bases théoriques et rapportant une première démonstration expérimentale de la méthode de spectrométrie de Fourier à deux peignes est publié en 2001 par Lee et al. [5]. Dans cette expérience, deux générateurs de peignes de fréquences sont utilisés pour réaliser un système de tomographie par cohérence optique (**O**ptical **C**oherence **T**omography) très rapide. Les générateurs de peignes de fréquences consistent en un modulateur électro-optique inséré dans une cavité de Fabry-Pérot (finesse de 400), l'oscillateur étant un laser Nd-YAG avec une longueur d'onde de 1319 nm. Les fréquences de répétition obtenues sont d'environ 6.2 GHz, et leur différence varie de 1 kHz à 500 kHz correspondant à une vitesse de balayage entre 25 m.s⁻¹ et 12,5 km.s⁻¹.

Plus tard, en 2002, S. Schiller [4] publie un article présentant la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences. C'est deux ans plus tard, en 2004, qu'une autre réalisation expérimentale a lieu, par F. Keilmann et al. [111]. Cette expérience repose sur l'utilisation de deux lasers femtosecondes Ti :Sa dont la cadence d'impulsions, $f_{rep} \simeq 87$ MHz, diffère légèrement de l'un à l'autre, de $\Delta \simeq 2$ Hz. Deux faisceaux dans le moyen infrarouge, dérivés de ces lasers par rectification optique dans une lame de GaSe, sont superposés sur une lame de ZnSe et produisent sur le détecteur en HgCdTe un interférogramme contenant l'information spectrale.

L'avantage ici d'utiliser le processus de rectification optique sur une lame de GaSe est double : D'abord, l'infrarouge moyen est un domaine spectral qui présente beaucoup

d'intérêt en spectroscopie moléculaire à cause de la présence de nombreuses transitions fondamentales. Ensuite, cela permet d'obtenir des peignes harmoniques, c'est à dire sans fréquence d'offset f_0 . En effet, ce processus génère par différence de fréquence les fréquences $n f_{rep} + f_0 - m f_{rep} - f_0 = (n - m) f_{rep}$ pour un peigne et $n(f_{rep} - \Delta) + f'_0 - m(f_{rep} - \Delta) - f'_0 = (n - m)(f_{rep} - \Delta)$ pour l'autre.

Ce dispositif a permis l'acquisition en 100 μ s de spectres s'étendant sur 18 THz (600 cm^{-1}) autour de 30 THz ($1\,000 \text{ cm}^{-1}$), et avec une limite de résolution de 390 GHz (13 cm^{-1}). Une illustration de la faisabilité du spectromètre est réalisée en déposant quelques gouttes de trichloroéthylène à proximité du détecteur. Le gaz produit par évaporation est alors absorbé par les faisceaux lumineux (il possède des bandes d'absorption centrées autour de 850 cm^{-1} et 940 cm^{-1}), et modifie le spectre enregistré (voir figure IV.6).

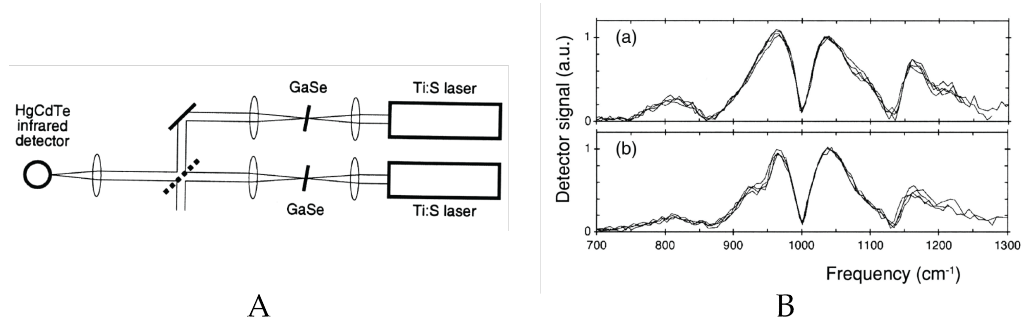


FIGURE IV.6 – Figure reproduite d'après [111]. **A.** Schéma du montage expérimental. **B.** Quatre spectres obtenus consécutivement. (a) sans et (b) avec l'absorbant placé sur le chemin optique devant le détecteur. Nous remarquons une modification du spectre au alentours de 940 cm^{-1} due au trichloroéthylène.

IV.5.2 Spectroscopie à deux peignes avec des sources entièrement stabilisées

En 2008, I. Coddington et al. proposent un dispositif de spectroscopie multi-hétérodyne avec deux peignes de fréquences dont les deux degrés de liberté sont stabilisés [115]. Les deux lasers femtosecondes à fibres dopées à l'erbium émettent des impulsions à une cadence d'environ 100 MHz, sur un domaine spectral s'étendant de 1 495 nm à 1 620 nm. Un schéma simplifié du montage utilisé est rapporté dans la figure IV.7. Les deux lasers fibrés à verrouillage de modes ont une fréquence de répétition qui diffère de 1 kHz, et leurs sorties sont amplifiées et étendues spectralement à l'aide d'une fibre non-linéaire.

Ces deux peignes de fréquences sont référencés à deux lasers continus (respectivement à 1 550 nm et 1 535 nm) pour assurer leur stabilité. Le laser continu utilisé émettant à 1 550 nm est un laser monochromatique ultra-stable avec une largeur spectrale de l'ordre du Hertz, et une dérive de quelques Hertz par seconde. Ce laser de référence est un laser continu fibré, stabilisé à l'aide d'une cavité externe. De plus, sa fréquence est constamment contrôlée durant la mesure par un troisième peigne de fréquence auto-référencé, lui-même contrôlé par le maser à hydrogène du NIST. Quant au second laser

continu, il est verrouillé à une dent de ce peigne auto-référencé, générant ainsi un signal à 1 535 nm cohérent en phase avec le précédent.

Pour chacun des deux peignes, la fréquence d'offset est stabilisée grâce au verrouillage en phase d'une des dents avec le laser continu émettant à 1 550 nm au travers d'une rétro-action sur un système piézoélectrique étirant la fibre et sur un modulateur acousto-optique externe avec une bande passante de 100 kHz. Le taux de répétition des deux lasers est stabilisé grâce au verrouillage en phase d'une seconde dent du peigne avec le deuxième laser continu, émettant à 1 535 nm, au travers d'une rétro-action sur la puissance de pompe. Ces quatre verrouillages en phase ont une gigue temporelle de 0,22 à 0,38 fs.

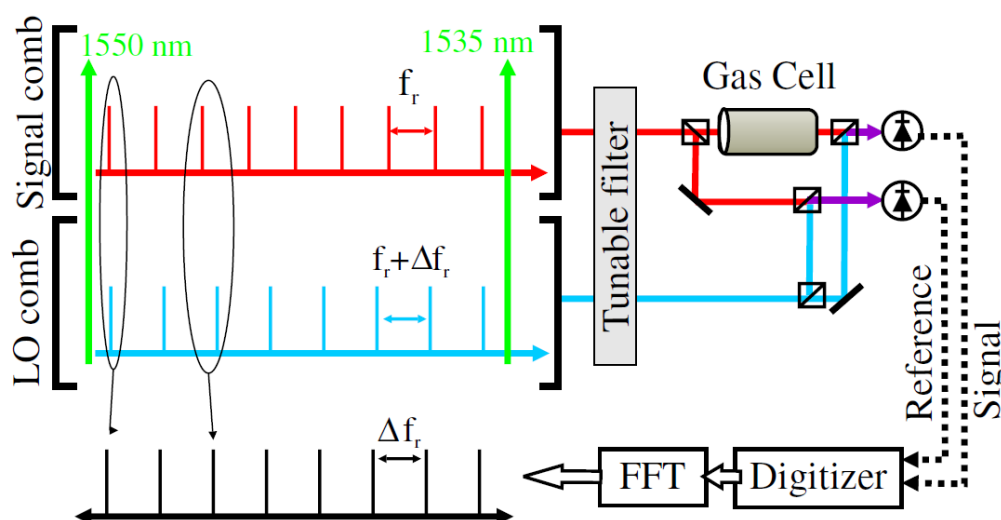


FIGURE IV.7 – Figure reproduite d'après [115]. Schéma simplifié de l'expérience. L'écart fréquentiel entre les dents des deux peignes de fréquences varie légèrement de l'un à l'autre. Les deux peignes sont envoyés dans deux interféromètres, l'un d'entre eux incorporant un échantillon de cyanure d'hydrogène sur l'un de ses bras.

Le faisceau de sortie de chaque peigne est envoyé au travers d'un filtre optique à réseaux variable d'une largeur de 3 nm, puis dans deux interféromètres. L'un mesure le signal, après que l'un des deux peignes soit passé dans une cuve de 15 cm contenant 25 Torr de $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, tandis que l'autre, sans échantillon, produit un signal de référence.

La figure IV.8 nous montre le résultat d'une mesure du spectre d'absorption de HCN. Le filtre optique scanne le spectre d'émission des sources par segments de 2 nm, et pour chaque scan, 3 à 5 signaux, obtenus chacun en 1 s, sont moyennés. Le spectre d'absorption final de 125 nm est obtenu de façon séquentielle en assemblant les enregistrements consécutifs. Le temps total d'acquisition est donc d'une durée de 3 à 5 minutes. I. Codrington et al. montrent avec ce dispositif qu'il peuvent résoudre les dents individuelles du peigne radiofréquence hétérodyne résultant de l'interaction entre les deux peignes de fréquences (figure IV.8).

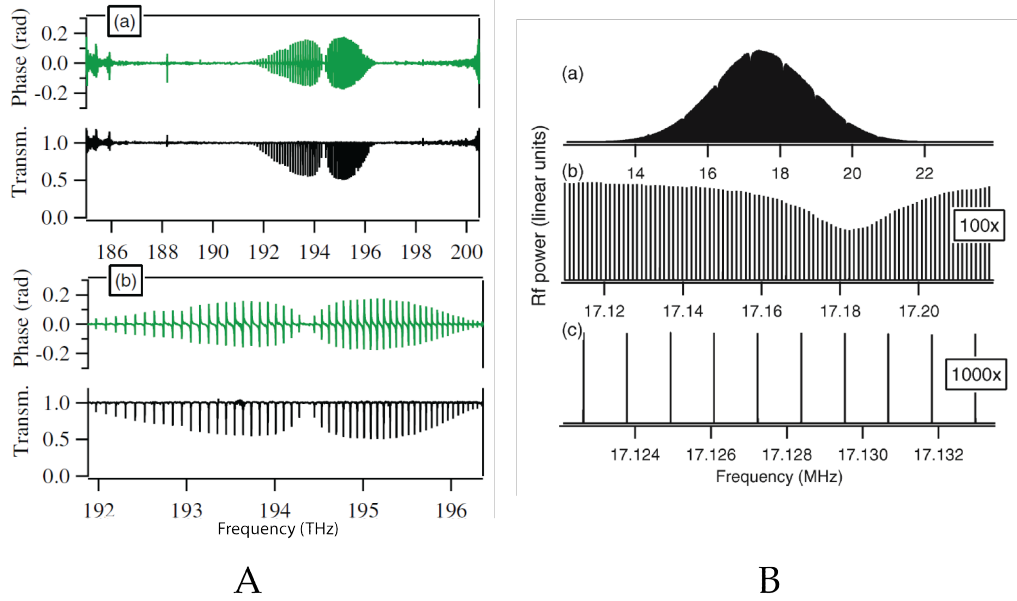


FIGURE IV.8 – Figure reproduite d'après [115]. **A.** (a) Transmission (en noir) et phase (en vert) du spectre d'absorption de HCN mesuré. (b) Zoom sur les 4,5 THz contenant les raies d'absorption. **B.** (a) Spectre hétérodyne dans le domaine RF pour une mesure d'une seconde correspondant à une position du filtre optique donnée. A cette échelle, les modes du peigne sont trop denses pour résoudre visuellement les 9 000 dents présentes. (b) Zoom $\times 100$ autour d'une raie d'absorption. (c) Zoom $\times 1000$ montrant les battements RF résolus, d'une largeur à mi-hauteur de 1 Hz et espacés de $\Delta f_{rep} = 1,1$ kHz.

Plus récemment, la même équipe a réalisé une autre expérience de spectroscopie basée sur le même montage expérimental, avec cette fois des lasers femtosecondes ayant une cadence de 220 MHz et une différence de taux de répétition $\Delta f_{rep} = 3,14$ kHz [119]. Dans ce cas, le long temps d'acquisition (60 s) est mis à profit pour moyenner le signal et augmenter le rapport signal à bruit. Ainsi, le spectre total, obtenu en 45 min, possède un rapport signal à bruit maximum de 4000 pour une limite de résolution spectrale de 220 MHz.

Malgré des résultats qui montrent un peigne hétérodyne dont les raies discrètes sont résolues et avec un rapport signal sur bruit élevé (ce qui signifie que la durée sur laquelle les deux peignes restent cohérent entre eux est plus grande que la durée de l'acquisition), ces deux expériences ne tirent pas le bénéfice des principaux avantages de la spectroscopie à deux peignes qui sont le temps d'acquisition très rapide et la possibilité d'enregistrer simultanément un très large domaine spectral. De plus, dans les deux cas, le système d'asservissement et de référencement des sources peignes de fréquences sont lourds et complexes, empêchant la méthode employée d'être aisément exportée et reproduite autre part que dans un laboratoire de métrologie.

Les résultats présentés dans les travaux de thèse de Julien Mandon [6] et Patrick

Jacquet [7] montrent également des spectres obtenus à très faible limite de résolution instrumentale, dont les raies discrètes sont résolues, mais sur un domaine spectral restreint par rapport au domaine total d'émission des sources. Dans ces expériences, les deux sources lasers sont des lasers femtosecondes à fibre dopée à l'erbium, dont la cadence d'impulsions est d'environ 100 MHz. Le taux de répétition des deux lasers est asservi sur une référence radiofréquence et la fréquence de décalage entre porteuse et enveloppe est asservie sur une référence optique. En optimisant la différence entre les fréquences de répétition et le domaine spectral observé (à l'aide d'un filtre de Bragg), Jacquet et al. obtient un spectre avec une limite de résolution instrumentale de 2,3 kHz, pour un temps de mesure de 6 s [120]. La limite de résolution étant alors limitée par le système d'acquisition.

L'échantillonnage des raies d'absorptions observées est limité par les dents du peigne discrètes, qui sont espacées de f_{rep} , le taux de répétition. Cependant, dans les thèses de Julien Mandon [6] et de Patrick Jacquet [7], une méthode d'entrelacement de plusieurs spectres acquis consécutivement et de reconstruction *a posteriori* est explorée, qui permet d'augmenter la limite de résolution du spectre final potentiellement jusqu'à une limite due à la largeur des dents du peigne elle-même.

IV.5.3 Spectroscopie à deux peignes avec une correction du signal *a posteriori*

Une autre façon de s'affranchir des instabilités provenant des deux sources peigne de fréquences est imaginée par P. Giaccari et al. en 2008 [116]. Cette technique consiste à enregistrer, durant le même temps que l'acquisition de l'interférogramme, le battement entre les deux peignes pour deux fréquences optiques différentes. Pour cela, deux filtres de Bragg sont utilisés pour sélectionner une partie du spectre des sources à chaque fois, dont le battement est enregistré. Cette méthode permet d'extraire les fluctuations mutuelles des lasers femtosecondes dues aux variations de la différence du taux de répétition et de la différence de décalage porteuse-enveloppe. Avec ces informations supplémentaires, il est alors possible de déterminer une correction de la phase et un nouvel échantillonnage temporel pour l'interférogramme. Une démonstration de cette méthode est réalisée avec des lasers fibrés, conduisant à un spectre s'étendant sur 70 nm (après amplification), ayant une résolution de 2 GHz et enregistré en 17 ms.

Cette méthode sera par la suite améliorée par la même équipe. Effectivement, en 2010, Deschênes et al. proposent un nouveau montage expérimental, similaire au précédent, mais utilisant cette fois-ci deux lasers continus comme oscillateurs intermédiaires pour référencer les variations de la différence de fréquence de répétition et la différence de décalage porteuse-enveloppe entre les deux lasers femtosecondes fibrés [121].

Le montage expérimental, décrit dans la figure IV.9, est constitué de deux laser femtosecondes définis par $f_{rep} = 100$ MHz et $\Delta f_{rep} = 100$ Hz stabilisés par une boucle de retro-action lente. Les deux lasers continus ont une largeur spectrale de 30 kHz. Le signal de battement de ces deux lasers continus avec chacun des deux lasers femtose-

condes est enregistré par un détecteur différentiel. Quatre signaux de battement différents sont donc enregistrés en même temps que l'acquisition de l'interférogramme. Ces signaux de référence sont ensuite utilisés pour calculer les corrections à appliquer au signal d'interférence entre les deux lasers femtosecondes, après que l'un soit passé à travers un échantillon de HCN.

Avec cette technique, Deschênes et al. enregistrent un spectre couvrant tout le domaine spectral des sources femtosecondes en une seule acquisition de 2 s. La largeur à mi-hauteur des modes du peigne hétérodyne dans le domaine radio-fréquence, une fois corrigé est de 0,6 Hz. Le spectre obtenu est représenté dans la figure IV.9.

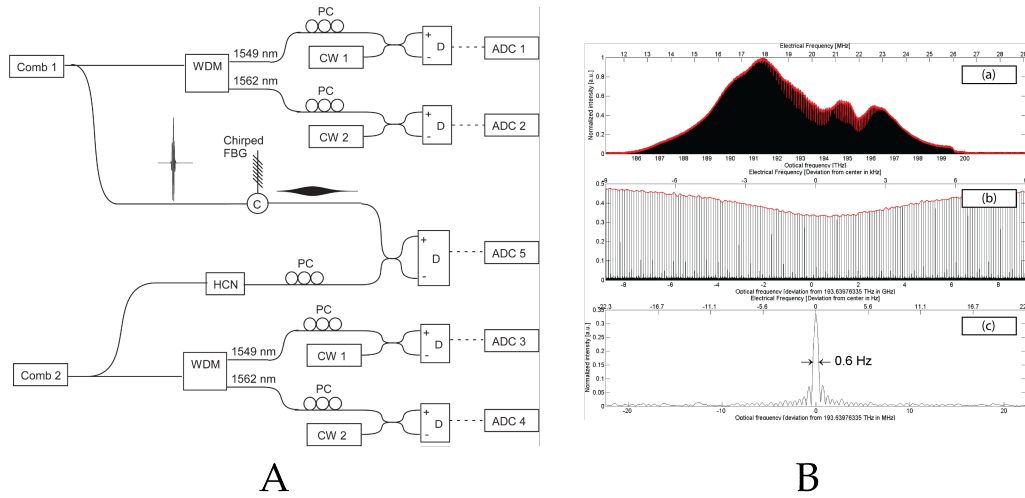


FIGURE IV.9 – Figure reproduite d'après [121]. **A.** Schéma expérimental utilisé. Les variations des deux peignes de fréquence (Comb1, Comb2) sont référencées grâce à deux laser continus (CW1, CW2) grâce à plusieurs détecteurs (ADC 1 à 4). Le signal interférométrique est enregistré avec le détecteur ADC5 (le chirp est ajouté pour augmenter le rapport signal à bruit). WDM : Démultiplexeur (Wavelength division multiplexing), FBG : Réseau de Bragg fibré (Fiber Bragg Grating), HCN : Échantillon de HCN. **B.** (a) Spectre obtenu en 2 secondes de temps de mesure (en noir) et moyennage des spectres individuel issus de la même mesure (en rouge). (b) Zoom $\times 1\,000$ faisant apparaître chaque mode du peigne hétérodyne. (c) Zoom $\times 400\,000$ montrant un unique mode.

Bien que cette méthode permette d'obtenir de très bon résultats sans utiliser d'asservissement et de référencement complexes, elle nécessite cinq voies d'acquisitions pour un enregistrement simultané des signaux de référence et du signal de l'interféromètre. De plus, même si le signal d'intérêt est enregistré dans un temps très court, il nécessite un traitement numérique ultérieur pour être corrigé et donc exploitable, ce qui demande nécessairement un temps supplémentaire. Il est également difficile ici de se rendre compte de la sensibilité ou de l'exactitude de la méthode proposée du fait du manque d'informations sur l'échantillon de HCN utilisé et de l'absence de comparaison avec un spectre d'absorption de référence issu d'une base de donnée bien connue ou d'une autre technique expérimentale validée.

IV.5.4 Spectroscopie à deux peignes avec une cavité de haute finesse

Une expérience mettant en œuvre une cavité de haute finesse a été réalisée par B. Bernhardt et al. en 2009 [122]. Dans ce type d'expérience, le chemin optique sur lequel a lieu l'interaction avec l'échantillon est amplement augmenté pour améliorer la sensibilité du dispositif. L'association de la spectroscopie à deux peignes avec une cavité de haute finesse permet l'acquisition en quelques microsecondes de spectres ultrasensibles, sur un large domaine spectral et à haute résolution.

Dans l'expérience impliquant une cavité haute finesse réalisée par B. Bernhardt et al., deux oscillateurs femtosecondes basés sur des lasers à fibre dopés à l'ytterbium sont utilisés [122]. L'un des deux est couplé de manière résonante à une cavité de haute finesse contenant l'échantillon gazeux à étudier. Le maintien de la superposition des modes longitudinaux du laser femtoseconde avec ceux de la cavité est assuré par un asservissement de type Pound-Drever-Hall agissant sur la fréquence de répétition du peigne 1 via une céramique piézo-électrique. La cadence d'impulsion des lasers $f_{rep} = 130$ MHz coïncide alors avec l'intervalle spectral libre de la cavité, et leur différence de taux de répétition est fixé entre 200 et 600 Hz. Les deux peignes vont alors battre entre eux sur une photodiode rapide pour produire le signal d'interférence temporel, qui, après transformation de Fourier, donne le spectre d'absorption. Le schéma du montage expérimental est montré dans la figure IV.10.

Dans cette expérience, le spectre d'absorption de l'ammoniac (NH_3) a été mesuré autour de 1 045 nm. Mesuré en seulement 18 μs , ce spectre atteint une limite de résolution non apodisée de 4,5 GHz, avec une sensibilité qui s'élève à $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (voir figure IV.10).

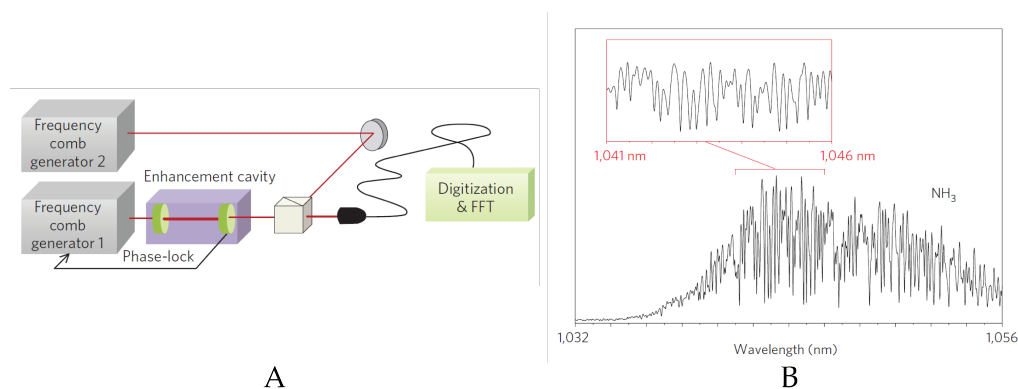


FIGURE IV.10 – Figure reproduite d'après [122]. **A.** Montage expérimental mettant en œuvre les deux peignes de fréquences et la cavité de haute finesse. **B.** Région de la bande harmonique $3\nu_1$ du spectre de NH_3 obtenu grâce à la cavité de haute finesse.

L'infrarouge proche, où cette expérience a été réalisée, est un domaine très intéressant pour une telle méthode possédant une forte sensibilité, en raison de la faible intensité des transitions moléculaire. Ces faibles transitions, qui ont été observées ici à une haute résolution pour la première fois, sont notamment intéressantes pour la modélisation du transfert radiatif dans l'atmosphère de planètes de type géantes Joviennes.

IV.5.5 Spectroscopie non linéaire à deux peignes

Récemment, des réalisations expérimentales se tournant vers la spectroscopie non-linéaire à deux peignes de fréquences ont été conduites au MPQ [123]. Les techniques de spectroscopie Raman non linéaires peuvent faire office de méthodes alternatives pour accéder aux transitions fondamentales des molécules en évitant d'avoir besoin de sources émettant dans l'infrarouge moyen. Ideguchi et al. mettent en œuvre une expérience de spectroscopie à deux peignes de fréquences dite RIKE (*Raman-Induced Kerr-Effect*), dans laquelle un laser de pompe picoseconde, à fibre dopée à l'ytterbium, et un peigne de fréquences sonde (Stokes), à fibre dopée à l'erbium, avec une fréquence de répétition f_{rep} , coïncident temporellement et spatialement au niveau de l'échantillon. Les photons provenant du laser intense de pompe (Raman) sont transférés vers le faisceau de faible intensité Stokes lorsque les dents du peigne Stokes coïncident avec les résonances Raman de l'échantillon. Le peigne de fréquences résultant possède à son tour la trace de transitions Raman stimulées. Celui-ci vient alors battre avec un autre peigne de fréquences similaire, mais possédant une fréquence de répétition légèrement différente $f_{rep} + \Delta f_{rep}$ pour produire un signal hétérodyne qui peut alors être enregistré par une photodiode rapide. Le schéma expérimental est reproduit dans la figure IV.11.

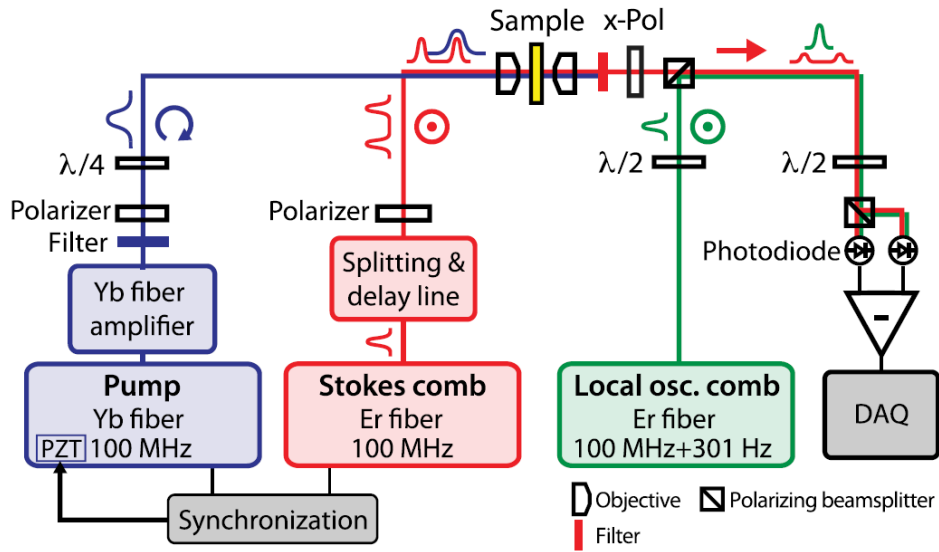


FIGURE IV.11 – Figure reproduite d'après [123]. Schéma expérimental de la spectroscopie RIKE à deux peignes de fréquences. Le laser de pompe ytterbium et le peigne Stokes erbium ont leurs fréquences de répétition synchronisées. Le faisceau est focalisé dans l'échantillon, puis vient battre avec un second oscillateur erbium possédant une fréquence de répétition légèrement différente.

Ce dispositif permet l'acquisition d'un spectre en moins de 3 μ s. Cependant, afin d'obtenir un rapport signal à bruit suffisant, une centaine, voire un millier, selon l'échan-

tillon, d'interférogrammes sont enregistrés consécutivement et moyennés, conduisant à un temps d'acquisition effectif d'environ 300 μ s ou 3,2 ms (et un temps réel expérimental de 330 ms ou 3,5 s). La rapidité de cette méthode pourrait potentiellement permettre la détection de composés chimiques en temps réel.

SPECTROSCOPIE ADAPTATIVE À DEUX PEIGNES

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment l'utilisation de deux peignes de fréquences permet d'obtenir un instrument de spectroscopie avec un formidable potentiel, que ce soit en terme de rapidité, de limite de résolution, de domaine spectral d'analyse ou de sensibilité.

Cependant, les démonstrations expérimentales réalisées jusqu'à présent utilisent soit des systèmes d'asservissement très performants et complexes, soit enregistrent, en plus du signal d'intérêt, plusieurs signaux de référence, pour calculer une correction *a posteriori*.

Dans le but d'apporter une solution plus adaptée à ce problème pour un instrument de spectroscopie d'absorption, une nouvelle méthode a été développée au cours de ma thèse, permettant d'obtenir une correction pour les fluctuations des deux degrés de liberté en temps réel, sans complexifier outre mesure l'instrument.

Cette nouvelle méthode, dénommée « échantillonnage adaptatif », est décrite dans ce chapitre. Dans une première partie, une première méthode de correction est présentée. Tout d'abord, nous expliquons comment fonctionne la nouvelle méthode mise au point au cours de cette thèse dans sa première version, en commençant par une description théorique. Ensuite, le montage expérimental est détaillé, et les variations des deux degrés de liberté des sources sont caractérisées, puis nous expliquons comment la méthode s'insère au sein de l'instrument de spectroscopie à deux peignes, du point de vue du montage optique, du point de vue de la partie électronique, et du point de vue de l'acquisition et du traitement numérique. Nous décrivons ensuite les résultats expérimentaux obtenus.

Dans une deuxième partie, l'extension de la première méthode de correction adaptative dans un autre domaine spectral est rapportée, avec les résultats expérimentaux alors obtenus.

Enfin, une deuxième méthode de correction, permettant de s'affranchir des défauts de la précédente, est présentée, d'abord avec une description théorique, puis d'un point de vue expérimental, avant de montrer les résultats qui en découlent.

V.1 Première méthode adaptative

La première méthode de correction adaptative mise en place consiste à changer l'échantillonnage du signal interférométrique. Le principe est de ne plus échantillonner le signal avec une horloge de fréquence constante, mais d'utiliser une nouvelle horloge (nous verrons comment celle-ci est générée) qui s'adapte aux variations des degrés de liberté des sources lasers femtosecondes pour échantillonner le signal à délai optique constant.

V.1.1 Échantillonnage adaptatif

Description théorique

Soit $E_1(t)$ et $E_2(t)$ les champs électriques des deux lasers femtosecondes.

$$E_1(t) = A_1(t)e^{2\pi i(f_{C1}t + \varphi_1)} \quad \text{et} \quad E_2(t) = A_2(t)e^{2\pi i(f_{C2}t + \varphi_2)}$$

$I_h(t)$, l'interférogramme issu du battement hétérodyne entre les deux lasers femtosecondes, comme décrit dans le chapitre précédent (sans tenir compte cette fois-ci de l'absorption d'un éventuel échantillon), peut se noter, avec $E_1(t)$ et $E_2(t)$:

$$I_h(t) = ||E_1(t) + E_2(t)||^2$$

$$I_h(t) = ||E_1||^2(t) + ||E_2||^2(t) + 2\Re(E_1(t) \times E_2^*(t))$$

Seul le terme intervenant entre les deux champs électriques nous intéresse. Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned} I_h(t) &= 2\Re[E_1(t) \times E_2^*(t)] \\ &= 2\Re[A_1(t)e^{2\pi i(f_{C1}t + \varphi_1)} \times A_2(t)e^{-2\pi i(f_{C2}t + \varphi_2)}] \\ &= 2\Re[A_1(t)A_2(t)e^{i2\pi(f_{C1}t - f_{C2}t + \varphi_1 - \varphi_2)}] \\ &= B(t) \cos(2\pi[\Delta f_C t + \Delta\varphi]) \end{aligned}$$

Avec $\Delta f_C = f_{C1} - f_{C2}$, $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ et $B(t) = 2A_1(t)A_2(t)$.

Dans le cas où les sources lasers ne sont pas stables, nous pouvons introduire des jitters temporels, $\delta t(t)$ et $\delta\Delta\varphi(t)$. L'équation précédente devient alors :

$$I_h(t) = B(t) \cos \left[2\pi[\Delta f_C(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right]$$

L'idée est alors de rééchantillonner ce signal de façon à ce que $t + \delta t(t)$ évolue de façon constante entre un échantillon et le suivant. Nous choisissons alors d'utiliser un signal d'horloge dont la fréquence serait identique à celle du signal interférométrique. Pour ce faire, nous employons le signal $R_1(t)$ correspondant à la raie m du spectre hétérodyne :

$$R_1(t) = B_m(t) \cos \left[2\pi[f_m(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right]$$

Ce signal est utilisé comme horloge externe pour échantillonner l'interférogramme. Il est alors possible de déclencher l'acquisition tout les fronts montants de l'horloge, soit de manière à ce que :

$$2\pi[f_m(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] = \frac{3\pi}{2} + k2\pi$$

avec $k \in \mathbb{N}$.

Signal de référence

Pour employer cette méthode d'échantillonnage adaptatif, nous avons donc besoin de générer le signal $R_1(t)$, correspondant au signal de battement m entre le peigne de fréquences 1 et le peigne de fréquences 2.

Isoler le battement entre deux dents des peignes de fréquences n'est pas aisé à première vue, car il faudrait disposer d'un filtre optique ou bien d'un filtre électronique extrêmement étroit. Nous avons donc recours à un laser continu intermédiaire, dont la fréquence d'émission est située aux alentours de $f_{0,1} + m f_{rep,1}$.

On peut alors mesurer le signal de battement entre la fréquence du laser continu et la dent adjacente des deux peignes de fréquences à la position m . Cette mesure se fait à l'aide d'un dispositif que nous abrégons « BDU » par la suite (*Beat Detection Unit*) permettant la superposition spatial des faisceaux du laser continu et du peigne de fréquences, leur réflexion sur un réseau (pour séparer grossièrement les modes du laser femtoseconde dans un premier temps), puis leur focalisation sur un photodétecteur rapide. Le signal RF reçu par la photo diode est ensuite filtré pour ne conserver que le signal d'intérêt, c'est-à-dire le battement entre le laser continu et la dent du peigne adjacente.

A partir de deux de ces dispositifs, nous pouvons donc isoler les signaux de battement entre un laser continu et une dent de chaque peigne, correspondant aux fréquences :

$$\nu_{B1} = \nu_{FC1_m} - \nu_{CW_m}$$

$$\nu_{B2} = \nu_{FC2_m} - \nu_{CW_m}$$

Où ν_{FC1_m} et ν_{FC2_m} sont les fréquences optiques de la dent m respectivement pour les peignes 1 et 2, et où ν_{CW_m} est la fréquence optique de laser continu.

L'intérêt est aussi qu'il est possible d'utiliser un laser continu qui n'a pas besoin d'être stabilisé, et peut être laissé en fonctionnement libre. En effet, en multipliant les deux signaux de battement obtenus, puis en employant un filtre électronique de manière à ne garder que le signal dont la fréquence correspond à la soustraction de ces deux fréquences, nous obtenons un signal sinusoïdal de fréquence correspondant seulement au signal de battement entre les dents des peignes. Nous obtenons par ailleurs bien le signal de référence décrit plus haut.

$$\nu_{R1} = \nu_{B1} - \nu_{B2} = \nu_{FC1_m} - \nu_{FC2_m}$$

On obtient donc un signal sinusoïdal de la forme :

$$R_1(t) = B_m(t) \cos \left[2\pi [f_m(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right]$$

V.1.2 Montage expérimental

Nous allons dans cette partie décrire de façon détaillée les différents éléments du montage expérimental. Les sources lumineuses utilisées ici sont des lasers femtosecondes à fibre dopée à l'erbium, émettant autour de $1,55 \mu\text{m}$.

Sources utilisées

- *Principe de fonctionnement des oscillateurs*

Une partie des expériences menées impliquant la première méthode de correction adaptative ont été réalisées en employant des lasers femtosecondes à fibre dopée à l'erbium commerciaux de la société MenloSystems GmbH, modèle *C-Fiber-Sync*. Ce type de lasers fibrés présentent plusieurs avantages. Leur pompage est très simple du fait qu'il nécessite seulement des diodes lasers. De plus, ils bénéficient de la disponibilité des composants optiques à ces longueurs d'onde développés pour les télécommunications. Nous pouvons aussi signaler que leur utilisation très simple ne nécessitant ni entretien ni réaligement et leur fiabilité en font des dispositifs qui peuvent être destinés à un large panel d'applications.

L'émission laser est obtenue par un système à trois niveaux, dans lequel l'inversion de population se fait à l'aide d'un pompage par une diode laser émettant à 980 nm, longueur d'onde à laquelle l'ion Er^{3+} possède une forte absorption. Ces ions, lorsqu'ils sont dans l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$, sont amenés par pompage optique vers l'état $^4\text{I}_{11/2}$. Ils quittent ensuite rapidement cet état par transition non-radiative

vers l'état métastable $^4I_{13/2}$. Lorsque l'inversion de population entre $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ est suffisante, l'émission laser se produit par retour à l'état fondamental. Le diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} est représenté dans la figure V.1.

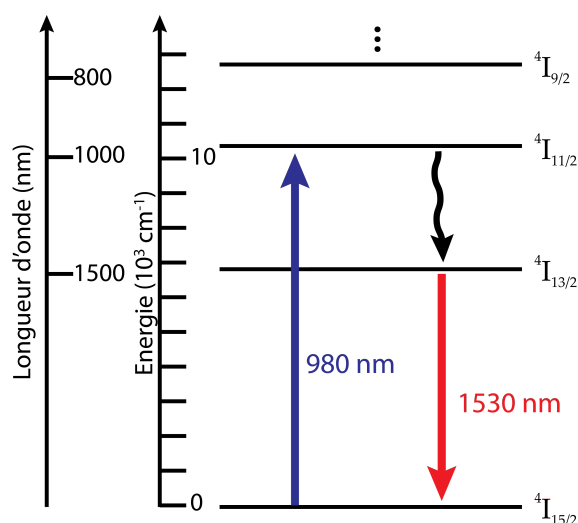


FIGURE V.1 – Diagramme d'énergie simplifié et transitions mises en jeu pour l'ion Erbium (III).
Figure reproduite d'après [124].

Les sources que nous utilisons sont conçues selon une cavité en anneau dont le milieu amplificateur est une fibre de silice dopée aux ions Er^{3+} . La source laser est munie d'un système de verrouillage de modes passif basé sur la sélection de polarisation [125, 126]. Lors de sa propagation dans la partie fibrée de la cavité laser, l'impulsion polarisée elliptiquement subit, par effet Kerr, une rotation de polarisation non linéaire. Le centre de l'impulsion voit sa polarisation tourner relativement à celle de ses ailes. L'association d'une lame quart-d'onde et d'une lame demi-onde permet alors de sélectionner que l'intensité lumineuse la plus importante et de la raccourcir temporellement à chaque tour de cavité. Deux autres lames d'ondes permettent ensuite le retour à une polarisation elliptique. Cette source émet des impulsions femtosecondes dans le domaine du proche infrarouge (la longueur d'onde centrale du spectre est située à 1 550 nm).

Pour les deux sources laser femtosecondes à fibre dopée à l'erbium, la cavité contient quatre lames d'onde dont la rotation peut être changée par le biais d'un programme de contrôle. Ceci permet une automatisation de la recherche d'un point de fonctionnement où les modes sont verrouillés en phase, grâce à une photodiode mesurant les niveaux des signaux continus et impulsionnels provenant du laser.

Les deux sources lasers possèdent également un système permettant d'agir sur leurs deux degrés de liberté. La fréquence de répétition, située autour de 100 MHz, peut être modifiée en faisant varier la longueur de la cavité.

Pour ce faire, l'un des miroirs de celle-ci est monté sur une céramique piézoélectrique et un moteur pas-à-pas. Ce dernier permet un ajustement approximatif de la fréquence

de répétition sur une plage d'environ 400 kHz, tandis que le dispositif piézoélectrique autorise un ajustement plus fin et plus rapide sur une plage de 140 Hz.

Quant à la fréquence d'offset, il est possible de la changer en agissant sur l'intensité du courant des diodes de pompage optique. Nous pouvons noter cependant que les deux degrés de liberté sont liés par définition, et il n'est pas possible par conséquent de faire varier l'un ou l'autre indépendamment en ne rectifiant qu'un seul paramètre. Ainsi, une modification du courant d'alimentation des diodes de pompage modifie la fréquence d'offset, mais affecte également la fréquence de répétition.

Nous verrons néanmoins que cela n'a pas d'importance pour notre méthode d'échantillonnage adaptatif, les degrés de liberté n'ayant pas besoin d'être contrôlés, et où seul un ajustement grossier de la fréquence de répétition de chacun des deux peignes est nécessaire.

- *Performances des oscillateurs*

Les oscillateurs à fibre dopée à l'erbium dont nous disposons délivrent des impulsions à une cadence située aux alentours de 100 MHz. Ces impulsions ont une durée de 74 fs pour l'un des lasers et de 60 fs pour l'autre, et leur domaine spectral s'étend sur plus de 12 THz (une centaine de nanomètres) centré autour de 193,356 THz (1 550 nm). La figure V.2 rapporte le spectre d'émission, ainsi que la trace d'auto-corrélation pour chacune des deux sources utilisées.

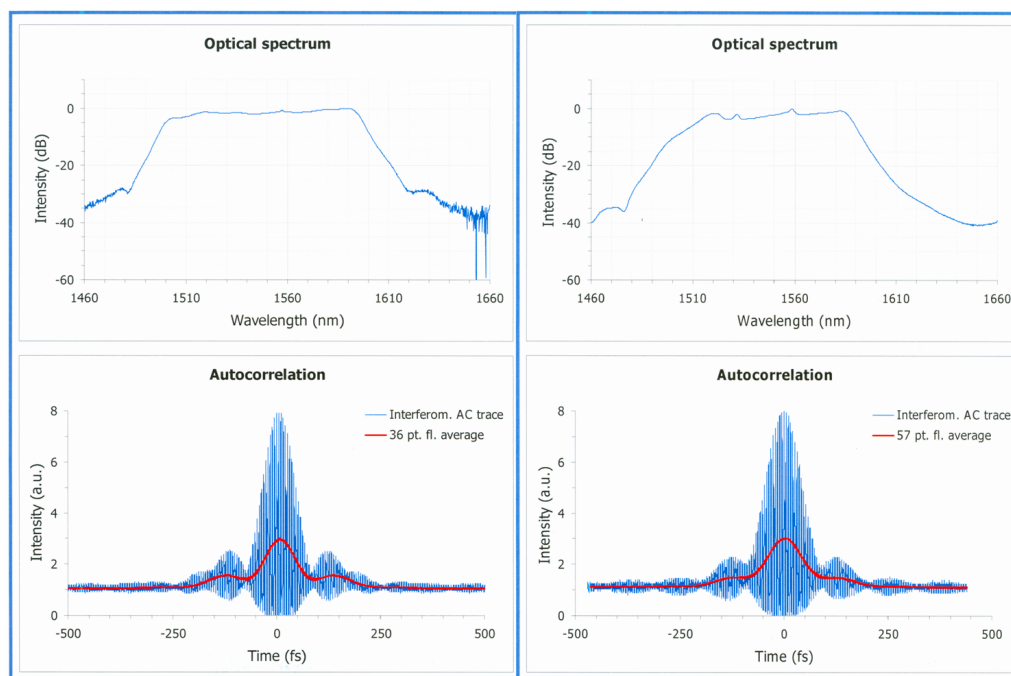


FIGURE V.2 – Figure reproduite d'après [127]. Spectres d'émission à basse résolution et trace d'auto-corrélation des deux oscillateurs C-Fiber-Sync de MenloSystems GmbH.

Les oscillateurs dont nous disposons possèdent trois sorties fibrées différentes. La première, qui délivre le plus de puissance optique, présente aussi l'avantage d'avoir

ses impulsions compensées en dispersion. Selon les spécifications des lasers, elle délivre respectivement 29 mW et 27,3 mW.

Une deuxième sortie, dont les impulsions ne sont pas compensées en dispersion, délivre quant à elle un peu moins de puissance, respectivement 11 mW et 12,7 mW.

Une troisième sortie émet environ 1,7 mW pour les deux sources et sert de contrôle.

Stabilité des degrés de liberté

Les perturbations environnementales externes telles que les vibrations acoustiques ou mécaniques ou les variations de température affectent moins la stabilité des deux degrés de liberté que les perturbations internes telles que les variations de la longueur de la cavité ou les fluctuations du courant de la diode laser de pompe [128].

Cependant, il est possible de minimiser les sources de perturbations extérieures en isolant les oscillateurs. C'est pourquoi nous avons par exemple placé les deux lasers femtosecondes à fibre dopée à l'erbium, utilisés pour les expériences de cette thèse, en suspension sur une base en caoutchouc.

Afin de caractériser les fluctuations des deux degrés de liberté, plusieurs mesures ont été effectuées.

La première mesure concerne le taux de répétition des lasers. La fréquence de répétition des deux lasers, contrôlée par une photodiode rapide placée au sein du système, a été mesurée durant une période prolongée et enregistrée à l'aide d'un compteur de fréquence fonctionnant avec un temps de mesure de 1 seconde. Les compteurs de fréquence utilisés possèdent 12 digits, et sont référencés sur un signal de 10 MHz délivré par un MASER à hydrogène dont la stabilité relative à une seconde de temps de mesure est de l'ordre de 10^{-13} .

La figure V.3 montre que sur une durée de plusieurs heures (la mesure a été effectuée durant près de 60 000 s), la fréquence de répétition varie de quelques centaines de Hz. Celle de l'un des oscillateurs présente un écart type de 68,5 Hz tandis que l'autre présente un écart type de 54 Hz.

Sur la même figure est représenté l'écart type d'Allan pour les deux fréquences de répétitions (l'axe des abscisses montre la durée, et l'axe des ordonnées la fréquence relative à la fréquence de début de mesure). L'écart type d'Allan est d'environ 7×10^{-11} pour les deux oscillateurs à un temps de mesure τ d'une seconde.

Cela signifie qu'il y a une instabilité en fréquence entre deux observations séparées d'une seconde d'une valeur de 7×10^{-11} . La fréquence de répétition des deux lasers étant proche de 100 MHz, cela indique une variation de 7 mHz/s.

L'allure de la courbe montre une variation de l'écart type d'Allan linéaire. Cette dérive en fréquence est certainement due à une variation de la température sur le temps de mesure.

Si nous regardons l'interférogramme obtenu dans le cadre de la spectroscopie à deux peignes, théoriquement, la distance séparant deux maxima d'intensité consécu-

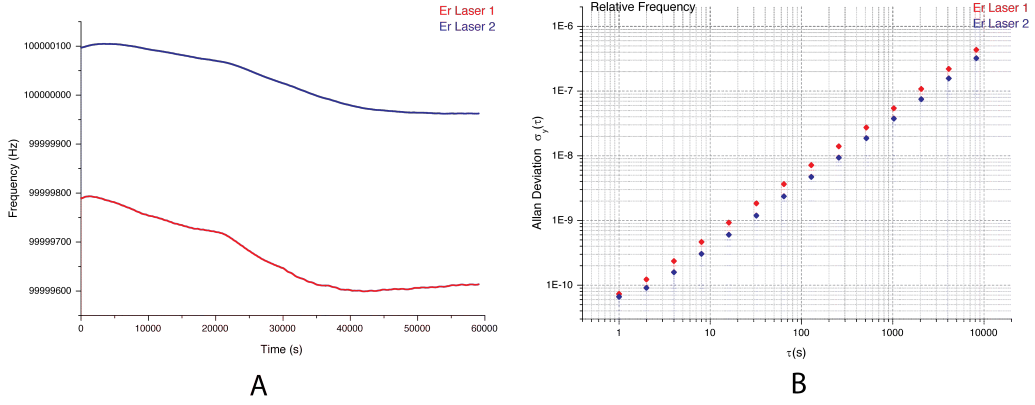


FIGURE V.3 – Évolution de la fréquence de répétition mesurée au cours du temps (A.) et écart type d'Allan correspondant (B.).

tifs devrait être égale à $\frac{1}{\Delta f_{rep}}$. Ce terme devant rester constant si aucune variations n'étaient présentes.

Nous pouvons donc mesurer cette grandeur avec un interférogramme enregistré alors que les degrés de liberté des peignes évoluent librement, ce qui nous donne une information sur les fluctuations dues à la fois à Δf_{rep} et à Δf_0 . La figure V.4 représente l'écart entre deux maximums d'intensité de l'interférogramme consécutifs en fonction du nombre de pics d'intensité maximale enregistrés (plus de 600, ce qui correspond à environ 1,9 s).

Nous observons une variation de l'intervalle entre deux maximums d'intensité pouvant atteindre $0,5 \mu s$, pour un écart type calculé de 93 ns. Ces variations sont à comparer avec l'intervalle de temps moyen entre deux pics d'intensité maximale de l'interférogramme qui est de 3,16474 ms.

Cela représente donc des fluctuations de l'ordre de 3×10^{-5} . Bien que ces variations proviennent à la fois de la fréquence de répétition et de la fréquence d'offset des deux lasers, et qu'il soit impossible de différencier leur contribution respective, cela permet de nous donner une idée de l'amplitude des variations affectant l'interférogramme.

En même temps que la mesure précédente de la fréquence de répétition, la fréquence correspondant au signal de battement entre l'une des dents de chaque peigne avec un laser continu ultra-stable a été mesurée.

Le laser continu utilisé pour ces mesures est un laser émettant dans le domaine spectral d'émission des deux peignes de fréquences. Il s'agit d'un laser stabilisé à l'aide d'une cavité Fabry-Pérot haute finesse. Sa largeur spectrale est de 1,5 Hertz sur la durée de notre mesure (inférieure à 1 s), et sa dérive de 19 mHz/s [129].

L'évolution des deux fréquences de battement, centrées arbitrairement au début de la mesure autour de 20 et 30 MHz, est représentée sur la figure V.5 pour un temps de mesure de 1 000 secondes. Les écart-types de ces fréquences sont de 2,1 et de 2,4 MHz. Comme précédemment, l'écart type d'Allan correspondant à ces fréquences de battement est représentée aussi sur la même figure.

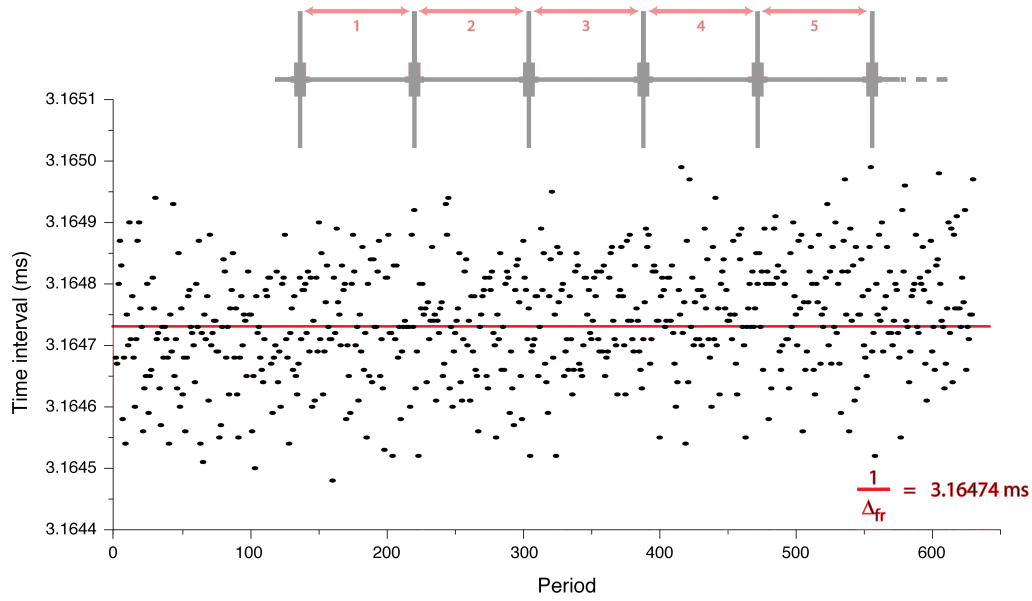


FIGURE V.4 – *Intervalle de temps mesuré entre deux maximums d'intensité consécutifs sur l'interférogramme.*

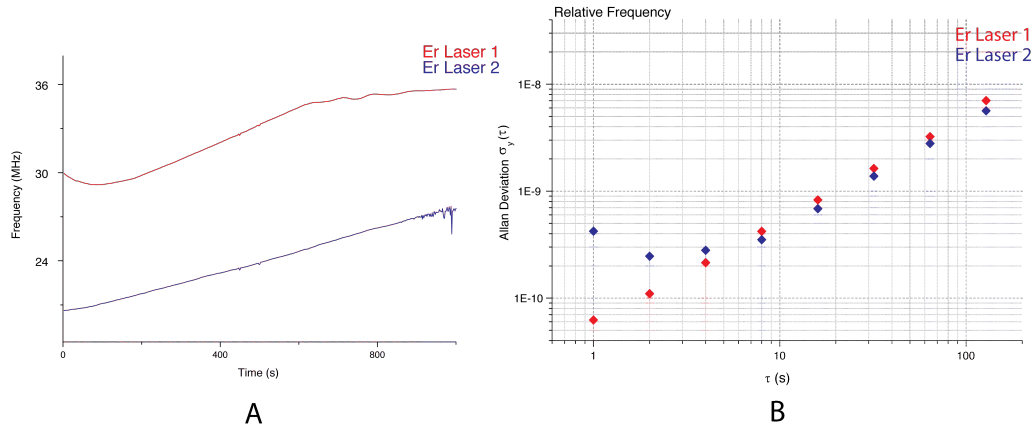


FIGURE V.5 – *Évolution de la fréquence de battement entre une dent des peignes et un laser continu ultra-stable mesurée au cours du temps (A.) et écart type d'Allan correspondant (B.).*

Ce signal de battement, même s'il correspond aux fluctuations engendrées par les deux degrés de liberté des peignes ensemble à une fréquence optique donnée (celle proche du laser continu), nous donne toutefois des informations intéressantes sur la stabilité des sources.

Il est également utile d'observer ce signal de battement pour des temps de mesure beaucoup plus courts, de l'ordre des temps d'acquisitions qui seront utilisés dans les expériences de cette thèse.

La figure V.6 montre le signal de battement obtenu pour chacun des deux peignes pour des temps de mesure plus courts. En haut, pour un temps de mesure de 670 ms, la

largeur à mi-hauteur du signal est respectivement de 302 kHz et de 370 kHz pour les deux lasers femtosecondes. En bas, pour un temps de mesure de 5 ms, les largeurs à mi-hauteur sont de 54 kHz et 53 kHz.

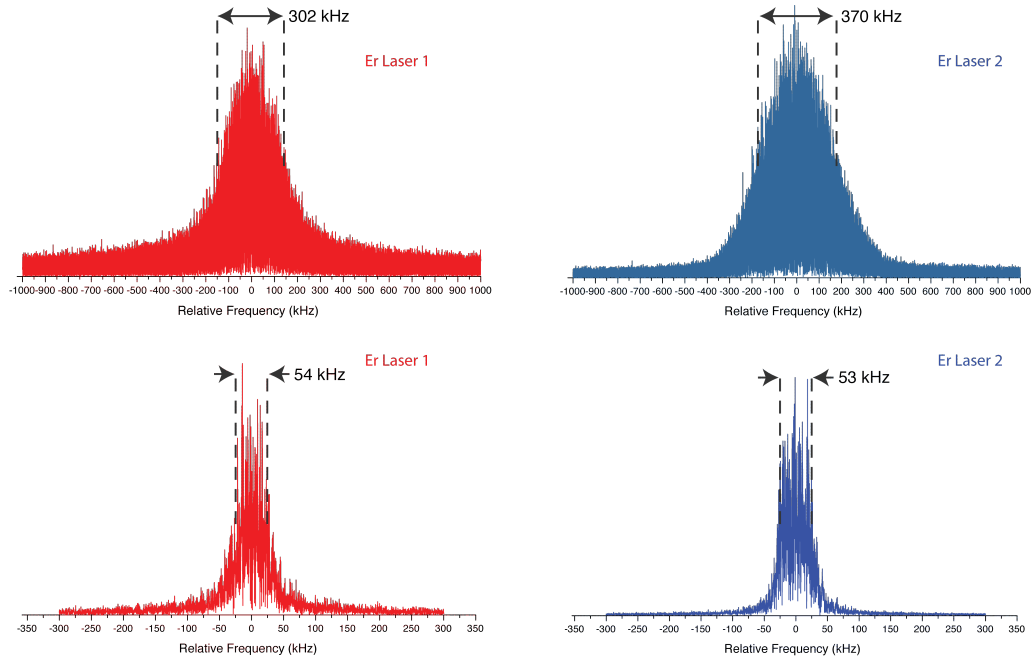


FIGURE V.6 – *Signaux de battement obtenus entre le laser continu et une dent de chaque peigne de fréquences pour un temps de mesure de 670 ms (en haut) et un temps de mesure de 5 ms (en bas).*

Si nous regardons les signaux de battement reportés sur la figure V.6, nous pouvons voir que, déjà pour un temps de mesure de 5 ms, le battement d’une raie optique avec le laser continu (dont nous considérerons les fluctuations comme extrêmement faibles comparées à celle des dents du peigne) a une largeur d’un peu plus de 50 kHz, bien au delà de 100 Hz. La mesure est donc déjà impossible sur un temps de mesure très court (5 ms) avec des peignes de fréquences en fonctionnement libre.

Interféromètre

Intéressons nous dans un premier temps à l’interféromètre optique utilisé. Le montage expérimental de la spectroscopie à deux peignes de fréquences, tel qu’il a été utilisé au cours de ma thèse, est donné par la figure V.7. Les faisceaux des deux sources laser utilisés sont ceux provenant des sorties fibrées compensées, qui émettent des impulsions lumineuses de cadences légèrement différentes. Ils sont collimatés en sortie de fibre à l’aide de collimateurs traités anti-réflexion à $1,5\ \mu\text{m}$, dont la lentille a une focale de 5 mm.

Des optiques de polarisation sont placées sur chacun des chemins optiques pour s’assurer que les deux faisceaux aient la même polarisation et la même intensité dans les

deux bras de l'interféromètre.

Les deux faisceaux sont alors combinés sur un cube séparateur (50 : 50), où ils coïncident spatialement. L'avantage d'utiliser un cube séparateur plutôt qu'une lame est d'avoir une mélangeuse compensée. La même épaisseur de verre est traversée par les deux faisceaux.

Nous avons ensuite placé un filtre spatial, basé sur l'utilisation de deux réseaux et d'un montage 4f, qui permet si besoin de ne sélectionner qu'une portion du spectre et ainsi améliorer le rapport signal à bruit (on peut par exemple filtrer l'intervalle spectral qui nous intéresse où sont situées les raies d'absorption de l'échantillon).

Le faisceau en sortie du filtre spatial est alors ensuite transmis à travers une cuve contenant le gaz que nous souhaitons analyser. Cette cuve est en inox et mesure 70 cm de long. Elle possède deux fenêtres en CaF_2 d'une épaisseur de 1 cm, et orientées à l'angle de Brewster pour diminuer les pertes par réflexion, à chaque extrémité.

Pour ce montage expérimental, nous avons rempli cette cuve avec de l'acétylène en abondance isotopique naturelle, qui présente l'avantage d'avoir une bande de combinaison intense ($\nu_1 + \nu_3$), centrée à 196,485 THz (1 525,32 nm) dans la région spectrale d'émission des lasers femtosecondes que nous utilisons.

De plus, ce gaz est très bien connu à cette longueur d'onde et nous disposons de bases de données spectroscopiques fournies et fiables pour cette molécule [130].

Le faisceau en sortie de cuve est alors focalisé sur le photo-détecteur à l'aide d'une lentille de focale 25,4 mm ou 50 mm. Le signal de sortie du détecteur est alors enregistré, après avoir filtré le domaine radiofréquence d'intérêt, avec une carte d'acquisition suffisamment rapide installée dans un ordinateur de bureau ordinaire. L'interférogramme obtenu peut ensuite être traité par un algorithme de transformation de Fourier rapide pour obtenir le spectre d'absorption.

Une description plus détaillée des systèmes de détections et d'acquisition est faite plus loin, dans la partie V.1.2.

Toutes les sources lasers (les deux lasers femtosecondes ainsi que les lasers continus) sont laissées en fonctionnement libre. C'est-à-dire qu'on n'y applique aucun asservissement. De plus, l'environnement extérieur est une salle de laboratoire normale, sans attention particulière portée à la stabilité des conditions extérieures.

La figure V.8 montre une photographie du montage expérimental utilisé. Les différentes parties du montage optique sont annotées sur cette photo.

Signal d'horloge externe

- *Signaux de battement*

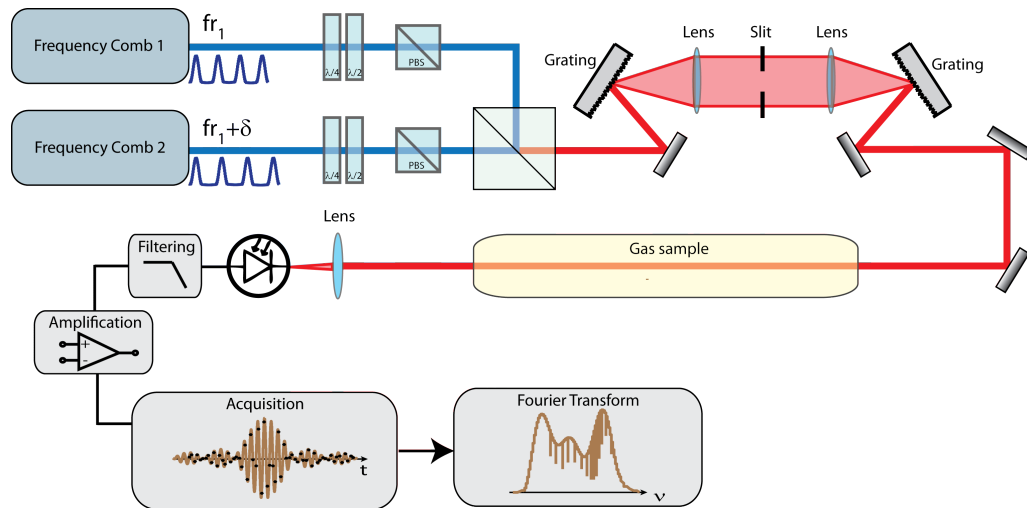


FIGURE V.7 – Schéma de principe détaillé de l'interféromètre optique utilisé pour l'expérience de spectroscopie à deux peignes. Frequency Comb (Peigne de fréquences). $\lambda/4$, $\lambda/2$: Lames quart d'onde et demi-onde. PBS : Polarized Beam Splitter (Cube séparateur polarisé). Grating : Réseau. Slit : Fente permettant de sélectionner une partie du spectre. Gas Sample : Cuve contenant l'échantillon gazeux.

Nous avons vu dans la section V.1.1, qu'il est nécessaire de disposer de deux signaux de battements de référence pour pouvoir générer le signal d'horloge servant à l'échantillonnage adaptatif. Nous disposons à cette fin de deux dispositifs de détection (BDU) qui nous permettent d'isoler le battement entre la fréquence d'un laser continu et une dent du peigne de fréquences.

Ces dispositifs de détection se présentent sous la forme de deux collimateurs traités anti-réflexion à $1,5 \mu\text{m}$ possédant une lentille de focale 5 mm où les fibres optiques correspondant au laser continu et à l'une des sortie du laser femtoseconde sont connectées. Les deux faisceaux sont ensuite superposés et envoyés sur un réseau. Les réseaux utilisés ont un pas de $1/600 \text{ mm} = 1,67 \mu\text{m}$. Nous focalisons ensuite les faisceaux à l'aide d'une lentille de courte focale (25 mm) sur un photo-détecteur rapide. Ce détecteur est un modèle FPD310-F venant aussi de MenloSystems GmbH. Il a une bande passante de 1 GHz et son temps de montée à une impédance de 50Ω est de 0,5 ns. La figure V.9 montre le schéma expérimental d'un de ces dispositifs de détection.

Nous avons la possibilité d'utiliser deux lasers continus différents pour générer ces signaux de battement, ayant tous les deux une fréquence d'émission contenue dans le spectre des peignes de fréquences. Le premier est un modèle *Koheras Adjustik E15* de la société NKT Photonics. Il s'agit d'un laser à fibre dopée à l'erbium, qui émet à $1557,4 \text{ nm}$ pour une puissance maximale de sortie de 24,5 mW, ce qui est largement suffisant pour son utilisation au sein de nos BDU, qui ne nécessitent que quelques mW. Dans les résultats qui seront donnés ci-après, une puissance d'environ 10 mW est utilisée. La largeur de raie, mesurée par le constructeur à l'aide d'une méthode de détection auto-hétérodyne, est de 1 kHz pour un temps de $125 \mu\text{s}$.

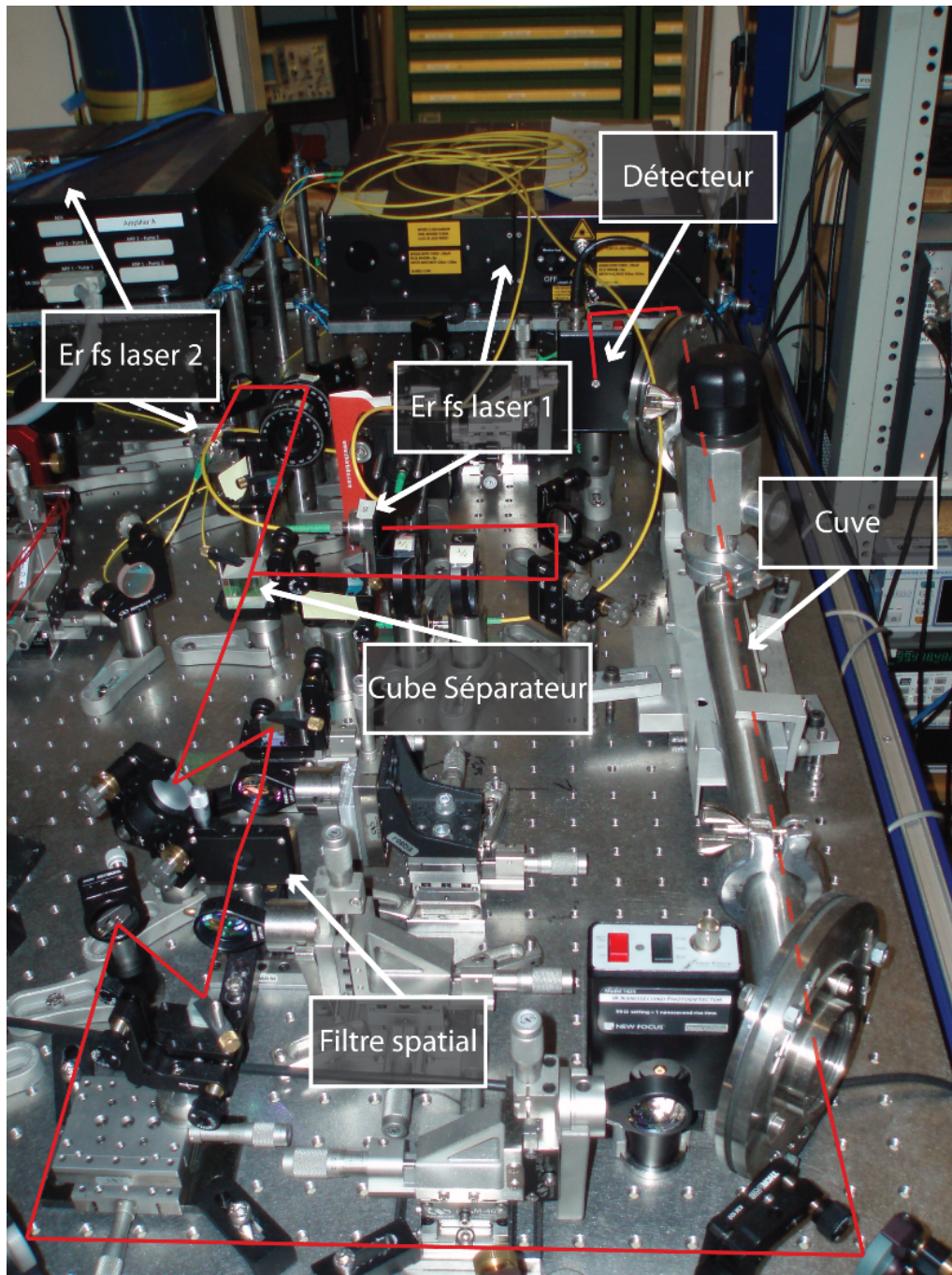


FIGURE V.8 – Photographie du montage expérimental utilisé pour la méthode de spectroscopie adaptative à deux peignes de fréquences. Le trajet optique des faisceaux lasers issus des deux sources est indiqué en trait plein rouge.

Le second laser continu est un modèle *Rock Fiber Laser Source* de la société NP Photonics. Il s'agit également d'un laser à fibre dopée à l'erbium, qui émet à 1534,1 nm pour une puissance maximale de sortie de 56,2 mW. La largeur de raie du laser continu, mesurée par le constructeur à l'aide d'une méthode de détection auto-hétérodyne également, est de 22 kHz pour un temps de 125 μ s. La stabilité en fréquence est donnée par le constructeur comme étant inférieure à 50 MHz pour une heure de temps de mesure.

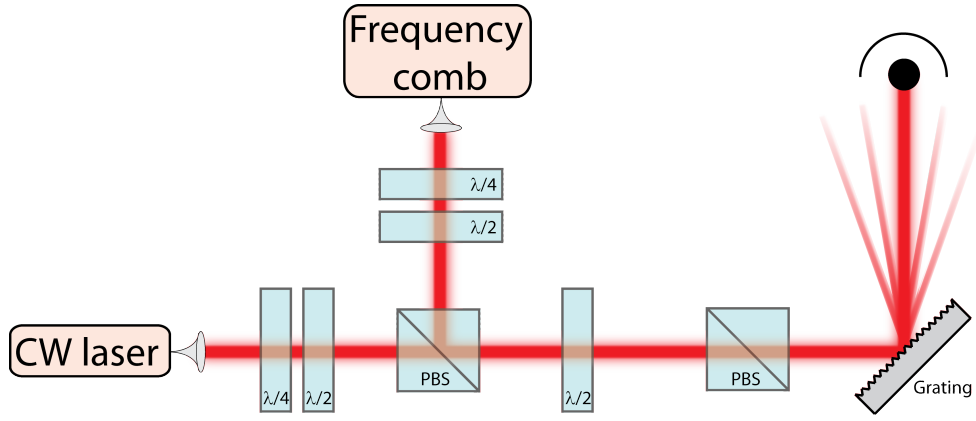


FIGURE V.9 – Schéma expérimental d'une BDU. Les deux faisceaux provenant du peigne et du laser continu sont superposés, puis envoyés sur un réseau avant d'être focalisés sur le détecteur. Les optiques de polarisations permettent une optimisation du signal.

- *Traitement électronique*

À la sortie de chaque « BDU », le signal électronique délivré par la photodiode contient d'autres signaux que le battement entre le laser femtoseconde et le laser continu. Il contient également un fort signal à une fréquence de 100 MHz correspondant au battement entre les dents du peigne, mais également les battements du laser continu avec les dents d'ordres supérieurs et inférieurs par rapport à sa position dans le spectre. Le signal de sortie des photodiodes, qui de plus est assez faible, est donc filtré et amplifié électroniquement pour ne sélectionner que le signal de battement qui nous intéresse. Pour nos expériences, nous avons choisi les composants électroniques tels que les signaux de battements $B_1(t)$ et $B_2(t)$ aient leur fréquence située à 30 MHz et 10 MHz.

Le signal d'horloge externe utilisé pour l'échantillonnage adaptatif s'obtient alors en multipliant les deux signaux de battements. Nous obtenons alors, en le sélectionnant à l'aide d'un filtre passe bande, un signal radio-fréquence $R_1(t)$ dont la fréquence s'exprime :

$$\nu_{R_1} = \nu_{B_1} - \nu_{B_2} = 30 - 10 = 20 \text{ MHz}$$

Cependant, la fréquence d'horloge obtenue ainsi se situe à l'intérieur de l'intervalle spectral libre du peigne hétérodyne qui est mesuré, et il ne peut être utilisé tel quel sous peine d'avoir un effet de repliement du spectre (voir figure V.10).

Afin de respecter le critère de Nyquist-Shannon, il faut que le signal d'échantillonnage soit au moins deux fois supérieur à la fréquence maximale que nous souhaitons échantillonner. Nous avons donc besoin dans notre cas d'un signal d'horloge d'échantillonnage qui ait une fréquence d'au minimum 100 MHz.

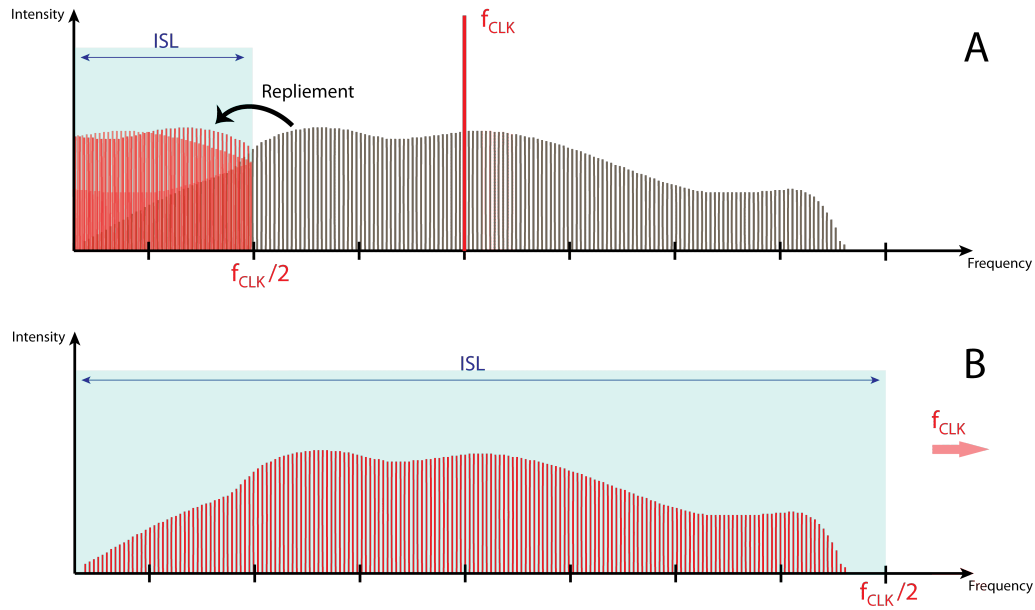


FIGURE V.10 – **A.** Spectre RF mesuré en utilisant une fréquence d'horloge située dans l'intervalle spectral du spectre. La trop faible cadence d'échantillonnage provoque un repliement multiple du spectre, ce qui nuit à la lisibilité de l'information. Seule la partie en rouge est enregistrée. **B.** Même spectre obtenu cette fois en multipliant la fréquence d'horloge précédente pour respecter le critère de Nyquist-Shannon. Le spectre n'est plus replié, et toute la partie en rouge peut être enregistrée.

Pour cela, nous utilisons un multiplicateur de fréquence électronique d'un facteur 5. Un filtre passe bande centré à 100 MHz permet d'obtenir un signal R_{CLK} qui peut alors être utilisé comme signal d'horloge externe dans notre système d'acquisition. En effet, multiplier la fréquence d'acquisition ne change pas le fait que nous échantillonnons toujours le signal interférométrique à délai optique constant.

- *Délais*

Le schéma électronique nécessaire à la génération du signal d'horloge adaptative, s'il reste simple du fait de l'utilisation de composants électroniques courants et faciles à employer, pose néanmoins le problème du délai électronique, inhérent au fonctionnement des filtres pour une fréquence donnée, qui retarde la propagation du signal. Ces délais doivent donc être compensés.

En effet, si nous prenons deux impulsions qui émanent des lasers femtosecondes à un instant t . Ces impulsions vont générer un point sur l'interférogramme à un instant $t + t_1$. Elles vont également provoquer un état donné du signal R_{CLK} à un instant $t + t_2$. Évidemment, pour qu'une correction du signal ait lieu, il est nécessaire que $t_1 = t_2$, ce qui n'est pas le cas à cause des délais introduits par les composants électroniques. En d'autres termes, il faut que le temps de parcours des différents signaux entre la sortie des lasers et l'entrée signal de la carte d'acquisition et le temps de parcours des si-

gnaux entre la sortie des lasers et l'entrée horloge externe de la carte d'acquisition soit le même.

Les différents délais électroniques des filtres étant connus (soit mesurés, soit donnés par le constructeur), nous devons alors équilibrer les temps de parcours des divers signaux en rajoutant un délai donné à des endroits précis du montage électronique.

Ces délais peuvent prendre la forme soit d'une simple longueur de câble BNC si le délai à corriger n'est pas trop long, soit d'une ligne à retard passive commerciale. L'inconvénient est cependant que leur utilisation introduit une atténuation du signal, ainsi qu'un effet « passe bas » provoquant une assez forte réduction de la partie du signal correspondant aux fréquences situées au-delà de 40 MHz.

La figure V.11 résume la partie électronique du système qui permet la génération du signal d'horloge R_{CLK} constituant la source de l'échantillonnage adaptatif corrigeant le signal interférométrique en temps réel. Les fréquences données sont celles utilisées expérimentalement et ont été choisies en fonction des composants électroniques à notre disposition.

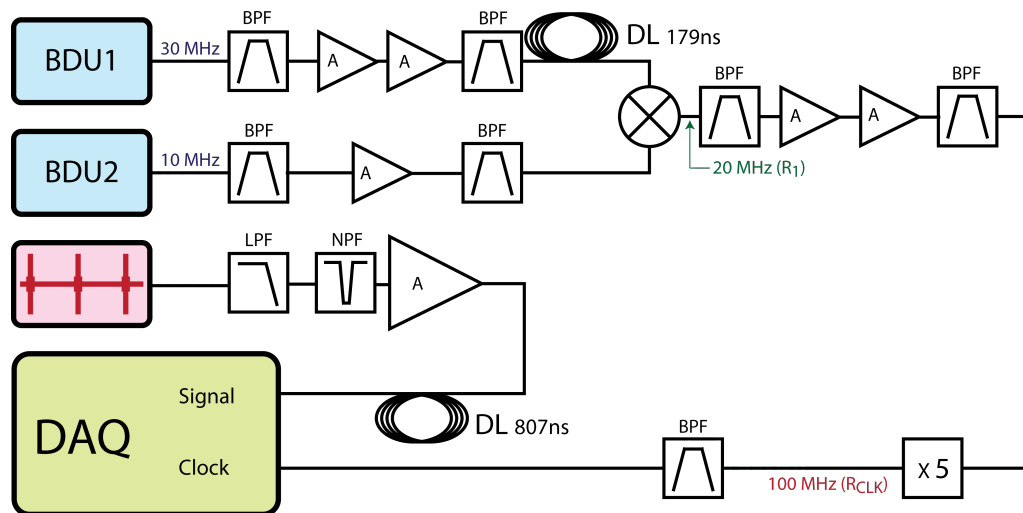


FIGURE V.11 – Schéma détaillé du montage électronique permettant de générer les deux signaux de référence constituant l'échantillonnage adaptatif. BDU : Beat Detection Unit, LPF : Low Pass Filter, BPF : Band Pass Filter, NPF : Notch Pass Filter (Réjecteur), A : Amplifier, DL : Delay Line, DAQ : Digitizer.

Système d'acquisition

- *Détecteur*

Le détecteur utilisé pour enregistrer le signal interférométrique est un modèle 1623 de la marque NewFocus. C'est une photodiode en InGaAs de type PIN, dont le diamètre est de 0,1 mm.

Il présente une sensibilité de 1,0 A/W autour de 1 600 nm et permet de détecter des longueurs d'onde allant de 800 à 1 700 nm. Le temps de montée caractéristique donné par le constructeur est de 1 ns, ce qui confère au détecteur une bande passante théorique supérieure à 500 MHz, ce qui est bien au-delà de l'intervalle spectral libre du spectre que nous voulons mesurer, qui est, rappelons le, de 50 MHz.

Le seuil de dommage du détecteur est d'environ 50 mW, ce qui est confortable car au dessus de 20 mW, la puissance optique que nous pouvons obtenir au maximum dans notre interféromètre.

La bande passante étant plus large que les 50 MHz de l'intervalle spectral libre, nous utilisons un filtre passe bas placé juste après le détecteur pour enlever la contribution du signal de battement entre les dents d'un même peigne (100 MHz), ainsi que les signaux hétérodynes dus aux battements entre les dents d'ordre supérieur.

Le signal est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur de tension faible bruit de marque Femto GmbH, modèle DHPVA-100. Sa bande passante est de 100 MHz et le gain variable est réglable par paliers de 10 dB allant de 10 à 50 dB. Il possède un bruit propre de $2,5 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$, suffisamment faible pour ne pas perturber nos mesures.

• Carte d'Acquisition

La carte d'acquisition utilisée dans nos expériences afin de numériser le signal est un modèle ATS9440 de la société AlazarTech.

Cette carte d'acquisition possède 4 entrées qui permettent d'enregistrer 4 signaux simultanément. L'échantillonnage peut se faire de façon interne à une fréquence variable pouvant atteindre au maximum 125 MS/s, ou bien à l'aide d'une entrée externe acceptant un signal sinusoïdal d'amplitude comprise entre 100 mV_{pp} et 1 V_{pp} et d'une fréquence maximum de 125 MHz (avec un rapport cyclique de $50 \% \pm 5 \%$). L'horloge externe permet un échantillonnage soit sur les fronts montants, soit sur les fronts descendants du signal utilisé.

La bande passante s'étend soit de 0 à 65 MHz lors d'une utilisation en couplage continu, soit de 100 kHz à 450 MHz pour un fonctionnement en couplage alterné. Nous pouvons donc sans problème acquérir des signaux situés dans la plage 0 – 50 MHz. La carte d'acquisition possède aussi, situé avant les convertisseurs analogique numérique, un amplificateur variable permettant de faire varier la plage d'entrée de $\pm 100 \text{ mV}$ à $\pm 4 \text{ V}$.

La conversion analogique numérique se fait sur 14 bits soit 16 384 valeurs discrètes possibles entre le maximum et le minimum de la plage d'acquisition.

Cette valeur ne tient toutefois pas compte du bruit intrinsèque aux convertisseurs analogique numérique, et il vaut mieux prendre en compte la valeur du nombre effectif de bits, qui donne le nombre de bits dans le signal numérisé au-dessus du niveau de bruit.

Cette valeur est donnée par la définition suivante :

$$ENOB = \frac{SINAD - 1.76}{6.02}$$

où les valeurs sont données en dB, et où SINAD représente le rapport entre le signal et le bruit plus les distorsions. Pour notre carte d'acquisition, le nombre de bits effectif mesuré s'élève à 9,54.

De plus, le nombre de bits limité de la carte d'acquisition introduit inévitablement un jitter dû à l'horloge d'échantillonnage. L'incertitude sur l'amplitude d'un point du signal d'horloge introduit une incertitude temporelle qui dépend de la fréquence du signal. Pour un signal d'horloge de 100 MHz, le jitter temporel est d'environ 2 ps. Le signal interférométrique est affecté de la même façon par ce jitter temporel.

La mémoire embarquée sur la carte d'acquisition permet d'enregistrer jusqu'à 1 milliard d'échantillons (ce nombre étant divisé selon le nombre d'entrées utilisées), ce qui correspond à 10 secondes d'enregistrement avec une horloge d'échantillonnage de 100 MHz.

Résumé

Nous avons décrit les différentes parties (interféromètre, génération du signal d'horloge externe, acquisition) du montage mis en œuvre pour la méthode de spectroscopie à deux peignes adaptative. La figure V.12 résume ce montage en présentant l'expérience dans sa globalité.

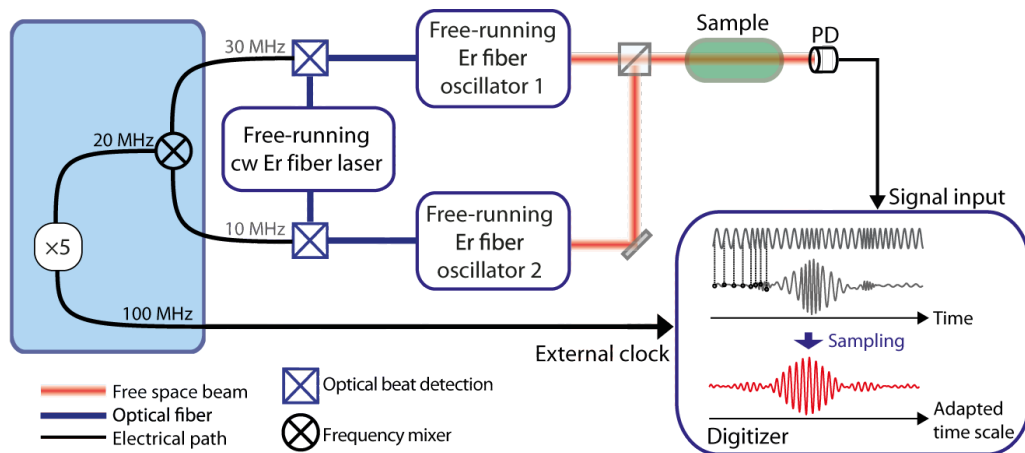


FIGURE V.12 – Schéma global de la première expérience de spectroscopie à deux peignes adaptative.

V.1.3 Résultats expérimentaux

Nous allons dans cette partie présenter les résultats expérimentaux obtenus grâce à la première méthode de correction adaptative pour la spectroscopie à deux peignes de fréquences.

Étalon de Fabry-Pérot

Afin de tester le système, nous avons dans un premier temps utilisé un étalon de Fabry-Pérot, constitué de deux miroirs se faisant face. Cet étalon prend la place de la cuve dans le montage présenté précédemment (V.1.2).

Les miroirs utilisés dans ce cas pour l'interféromètre de Fabry-Pérot ont une réflectivité de 98 %. La finesse de cet étalon est de 31. Les maxima d'intensité transmis dans le spectre mesuré ont donc une largeur à mi-hauteur de 1,9 GHz, et sont espacés de 60 GHz. L'intérêt d'utiliser dans un premier temps un étalon tel que celui-ci est d'obtenir des éléments spectraux discrets, mais que nous pouvons résoudre à une assez basse résolution, ce qui ne nécessite pas de longues acquisitions. Nous pouvons ainsi mieux nous rendre compte de l'effet de la correction adaptative sur le spectre.

La figure V.13 montre un spectre obtenu avec cet étalon de Fabry-Pérot en utilisant le signal d'horloge externe généré comme système de correction. Les lasers femtosecondes, ainsi que le laser continu, sont laissés libres d'évoluer sans aucunes contraintes. Le laser continu utilisé dans ce cas est un laser continu fibré émettant à 1 557,4 nm (192,438 THz), de la compagnie NKT Photonics, dont la fréquence d'émission est proche de la dent m des deux peignes de fréquences.

Dans ce cas, le signal interférométrique n'est corrigé seulement en l'échantillonnant à l'aide d'un signal sinusoïdal dont la fréquence est proportionnelle à la fréquence $f = m\Delta f_{rep} + \Delta f_0$. Avec ce système, il est donc possible, comme nous pouvons l'observer sur la figure V.13, de corriger parfaitement le spectre à cette fréquence.

Cependant, l'efficacité de la correction effectuée s'affaiblit au fur et à mesure qu'on s'éloigne de cette position. Ceci est également bien illustré par la figure V.13, sur laquelle nous pouvons voir que les maxima d'intensité transmis par l'étalon apparaissent distordus pour les fréquences éloignées de celle du laser continu, et que le rapport signal à bruit se dégrade du fait de la présence d'erreurs de phase dans le spectre à ces endroits. Sur ce spectre, nous pouvons voir que la correction effectuée par l'horloge externe est efficace sur une plage spectrale de 3,5 THz autour de la fréquence du laser continu (en dehors de cette plage, le rapport signal sur bruit devient inférieur à 10).

Cette figure correspond à la transformation de Fourier d'un unique interférogramme, enregistré en 586 μ s.

Nous pouvons toutefois mesurer consécutivement plusieurs interférogrammes similaires. L'acquisition dure plus longtemps, et nous enregistrons alors une série d'inter-

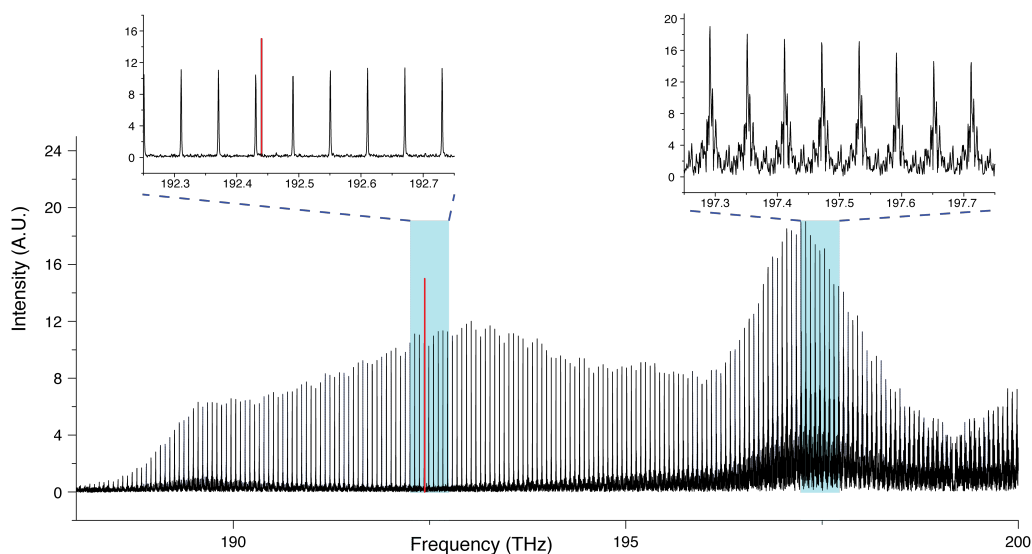


FIGURE V.13 – Spectre expérimental de l'étalon de Fabry-Pérot, s'étendant sur 12 THz, mesuré à l'aide de la première méthode de correction adaptative utilisant seulement un signal d'horloge externe, correspondant au battement entre une dent de chaque peigne, fourni à l'aide d'un laser continu (dont la fréquence est représentée en rouge).

férogammes. Il suffit alors de découper les interférogammes successifs obtenus pour ne garder que la partie correspondant à $586 \mu\text{s}$.

Nous pouvons alors effectuer la transformation de Fourier de chacun d'entre eux et par la suite moyenner les spectres (V.14). Cette technique a pour effet d'améliorer le rapport signal à bruit selon la racine carré du nombre de spectres moyennés. Sur la figure, un spectre individuel a un rapport signal sur bruit de 30, et le spectre correspondant au moyennage de 12 spectres consécutifs a un rapport signal sur bruit de 110. Le rapport signal sur bruit est donc amélioré d'un facteur 3,66.

Néanmoins, comme nous pouvons le constater sur la figure, cela n'est valable que si la correction du signal interférométrique est très bonne, comme c'est le cas près de la fréquence du laser continu. Autrement, le moyennage conduit plutôt à une détérioration du signal à cause des erreurs de phase qui apparaissent différemment sur chacun des spectres.

À titre informatif, ce résultat est aussi comparé au moyennage du même nombre de spectres obtenus dans les mêmes conditions, mais sans utiliser la correction adaptative. Dans ce cas, les spectres individuels présentent de très fortes distorsions dues aux fluctuations des degrés de liberté, et leur moyennage ne fait que détériorer le spectre que nous souhaitons observer.

La même expérience a été réalisée avec l'autre laser continu, cette fois émettant à $1\,534,1 \text{ nm}$, provenant de la société NP Photonics. La figure V.15 représente le spectre issu du moyennage de 12 spectres consécutifs obtenu avec la première méthode de correction adaptative, pour chacun des deux lasers continus.

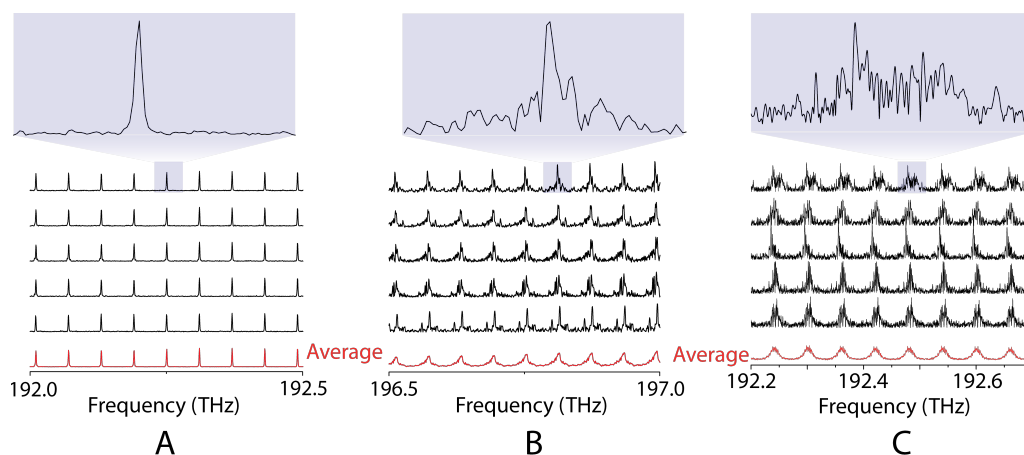


FIGURE V.14 – **A.** Zoom sur une portion proche de la fréquence du laser continu de 5 spectres consécutifs obtenus avec la première méthode de correction adaptative (en utilisant seulement le signal d'horloge). En rouge, moyennage de 12 spectres sur la même portion. **B.** Zoom sur une portion cette fois éloignée de la fréquence du laser continu de 5 spectres consécutifs obtenus avec la même méthode. En rouge, moyennage de 12 spectres sur la même portion. **C.** Zoom sur une portion proche de la fréquence du laser continu de 5 spectres consécutifs obtenus sans aucune correction. En rouge, moyennage de 12 spectres sur la même portion.

Notons que bien que le laser de NP Photonics soit moins stable, le spectre de l'étalon de Fabry-Pérot semble mieux corrigé du fait que la longueur d'onde de ce dernier se situe plus au centre du domaine d'émission des sources femtosecondes. Cette figure accentue le fait que la correction dans ce cas ne se fait qu'à la position de la fréquence du laser continu, et qu'elle se dégrade lorsqu'on s'en éloigne, changeant ainsi la forme globale du spectre.

Spectre d'acétylène à limite de résolution Doppler

Dans la partie précédente, nous avons montré que notre première méthode de correction fonctionnait à l'aide d'un étalon de Fabry-Pérot, qui nous a permis de mieux apprécier les différents degrés de correction apportés par notre système.

L'étape suivante est de tester notre système de correction en étudiant l'absorption d'une molécule connue. L'échantillon de gaz utilisé est de l'acétylène, provenant d'une bouteille destinée à la soudure qui contient donc un mélange en abondance naturelle d'acétylène ($^{12}\text{C}_2\text{H}_2$) et de son isotopologue ($^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$). La pression d'acétylène dans la cuve en inox de 70 cm de long est de 50 Torr.

La figure V.16 montre un spectre d'absorption de l'acétylène enregistré en 600 μs . Le spectre du haut (en vert), correspond à une acquisition sans utiliser la méthode de correction adaptative. Nous mesurons l'interférogramme juste après le détecteur et il est échantillonné avec l'horloge interne à la carte d'acquisition, de fréquence fixe. Le spectre du bas (en bleu), est obtenu dans les mêmes conditions expérimentales en 975 μs

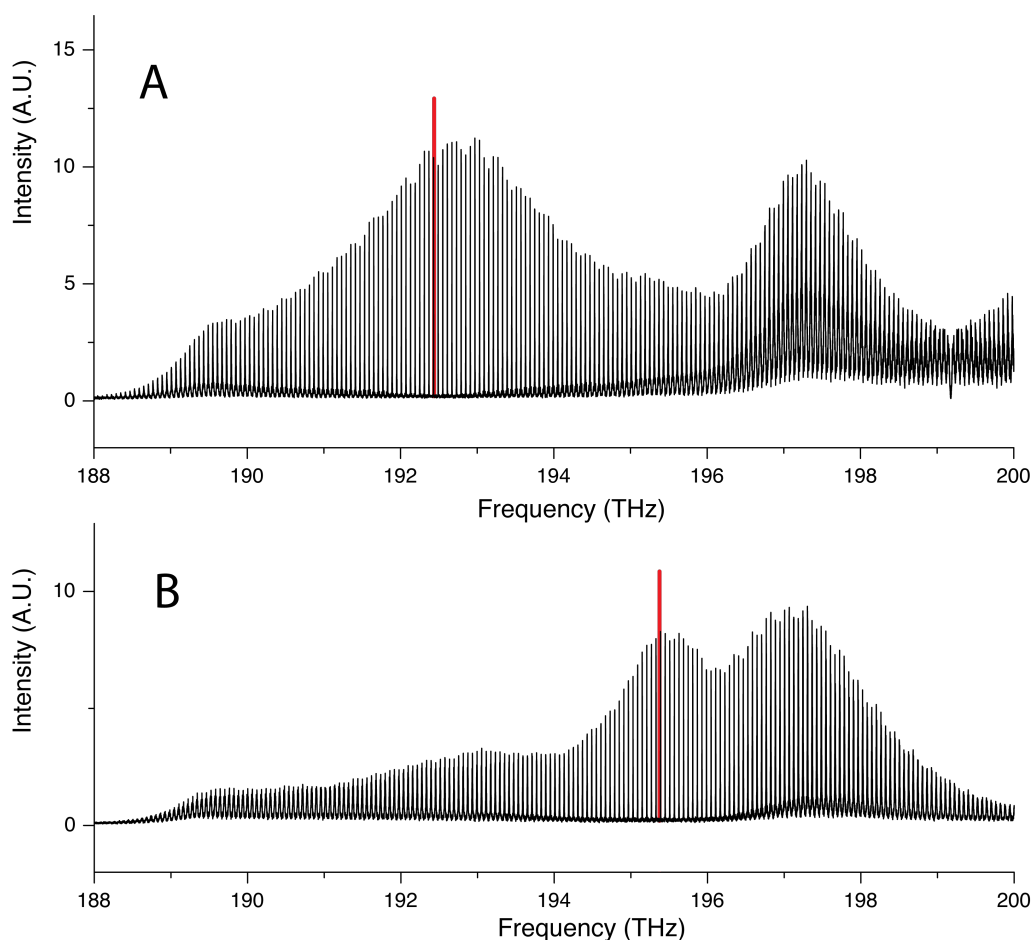


FIGURE V.15 – **A.** Spectre s'étendant sur 12 THz obtenu en moyennant 12 spectres consécutif à l'aide de la première méthode de correction adaptative (uniquement le signal d'horloge). La position du laser continu est marquée en rouge (1 557,4 nm). **B.** Même spectre que précédemment mais obtenu en utilisant cette fois un laser continu différent (1 534,1 nm), dont la position est aussi marquée en rouge.

et correspond à une acquisition utilisant la première méthode de correction adaptative. Nous mesurons l'interférogramme juste après le détecteur et il est échantillonné avec le signal d'horloge externe généré à l'aide d'un laser continu, dont la fréquence est représentée par une ligne rouge (195,36 THz). La correction se fait donc à une fréquence donnée, en étant de moins en moins efficace lorsqu'on s'en éloigne. Les deux spectres sont comparés à un spectre calculé à partir de la base de données HITRAN (en gris). Pour ces spectres, la limite de résolution spectrale apodisée est de 1 GHz.

Le premier spectre en vert montre bien qu'en utilisant un système d'échantillonnage à fréquence constante, tel que l'horloge interne de la carte d'acquisition, l'enregistrement d'un spectre par la technique de spectroscopie à deux peignes utilisant des sources non asservies conduit à des erreurs de phases beaucoup trop importantes pour retrouver une information spectrale exploitable.

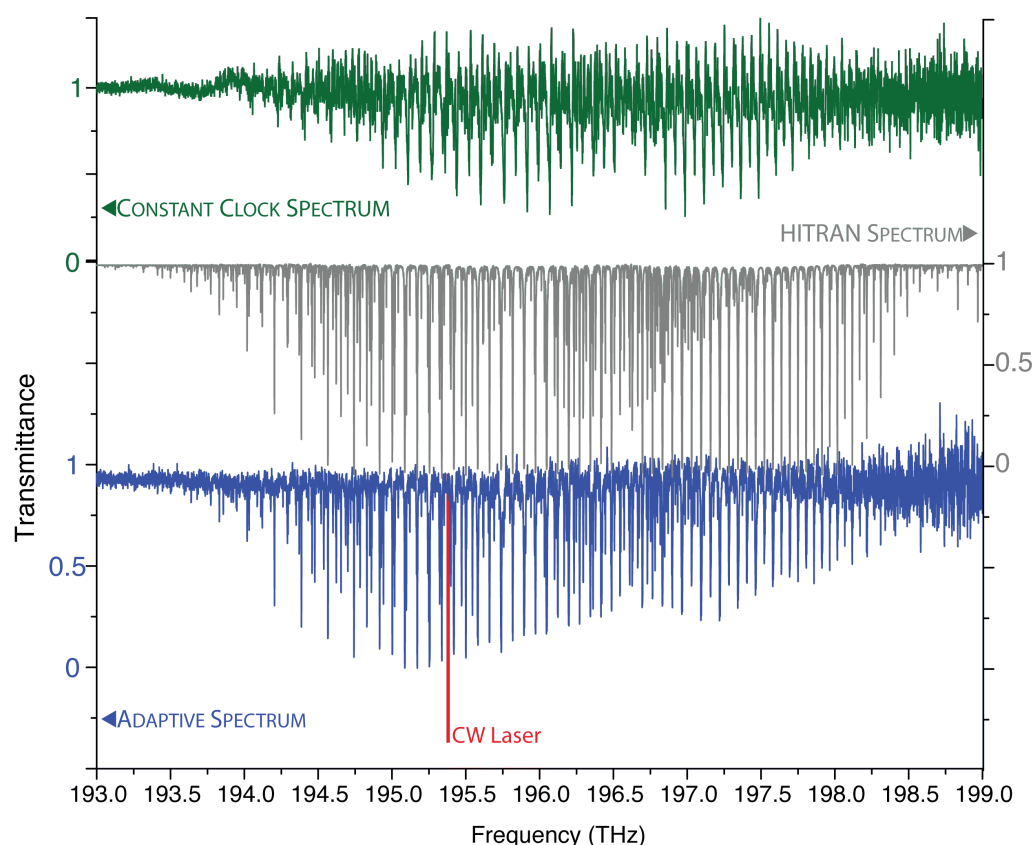


FIGURE V.16 – Spectre d'acétylène obtenu en utilisant la première méthode de correction adaptative (en bleu) et comparaison avec le même spectre simulé à partir de la base de données HITRAN (en gris). La position du laser continu utilisé est représentée par une ligne rouge. Le même spectre enregistré sans correction est tracé en vert.

Le second spectre représenté en bleu montre qu'il est possible d'obtenir un spectre d'absorption corrigé sur une plage spectrale s'étendant sur 2,3 THz autour de la fréquence du laser continu, en ne changeant que la manière dont le signal interférométrique est échantillonné. Nous voyons bien cependant que la correction ne se fait correctement qu'autour de la position fréquentielle correspondant au laser continu utilisé dans la génération du signal d'horloge. Le reste du spectre se trouve quant à lui de plus en plus affecté par les erreurs de phase lorsqu'on s'éloigne de cette position, comme nous pouvons l'observer pour les fréquences supérieures à 196,5 THz.

Comme lors de l'expérience impliquant un étalon de Fabry-Pérot, nous pouvons moyenner plusieurs spectres d'acétylène acquis consécutivement. Cependant, là aussi le moyennage n'est efficace que dans la région spectrale proche du laser continu à cause des erreurs de phases qui sont de plus en plus présentes lorsqu'on s'en éloigne. Il est donc difficile d'effectuer un moyennage des spectres dans le cas de cette première méthode de correction adaptative. Ce même moyennage devient alors impossible dans le cas d'une acquisition sans correction.

Ceci est représenté sur la figure V.17, qui représente dans les deux cas six spectres consé-

cutifs, chacun enregistrés en $600\ \mu\text{s}$ pour le cas sans correction et en $975\ \mu\text{s}$, toujours pour une limite de résolution apodisée de 1 GHz, pour le cas avec la première méthode de correction adaptative, dans les mêmes conditions, et le spectre obtenu en les moyennant. Pour plus de clarté, seule la portion du spectre entre 195 THz et 198 THz est représentée.

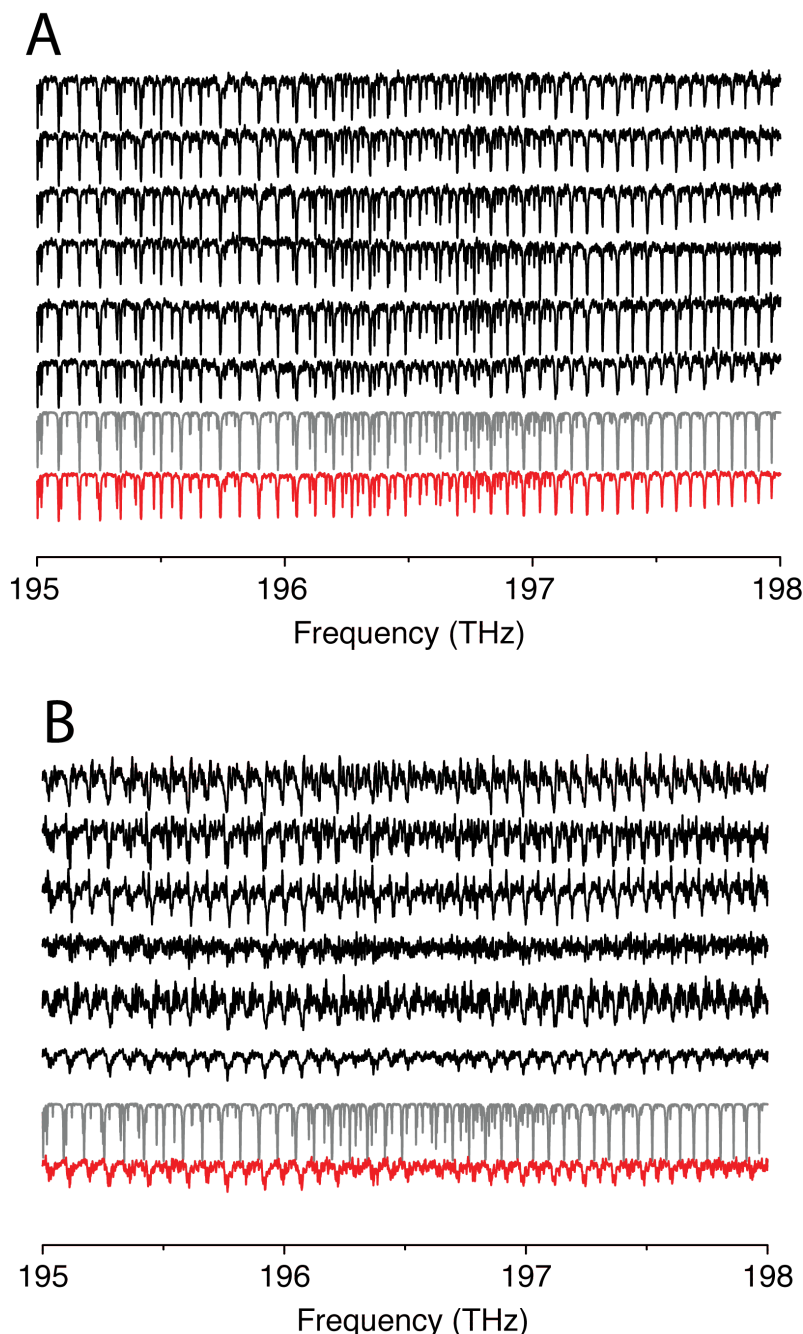


FIGURE V.17 – Zoom sur une portion du spectre pour 6 enregistrements consécutifs (en noir), effectué avec la première correction adaptative (A) et sans correction (B). Dans chaque cas, le spectre correspondant au moyennage de ces 6 enregistrements est représenté en rouge, et le spectre simulé à partir de la base de données HITRAN est représenté en gris (inversé pour plus de clarté).

Dans cet exemple, seulement six spectres sont moyennés, améliorant le rapport si-

gnal à bruit seulement d'environ 2,27 fois (autour de la fréquence d'émission du laser continu utilisé). En effet, la correction n'étant dans ce cas que partielle, le moyennage d'un nombre plus important de spectres conduirait à un spectre moyenné présentant de trop grandes erreurs de phase.

V.1.4 Discussion

Cette partie a montré la description et les capacités de la première méthode de correction adaptative qui a été développée au cours de cette thèse. Cette première méthode consiste à utiliser le signal de battement entre deux dents des deux peignes de fréquences, qui contient les informations sur les fluctuations des degrés de liberté des lasers femtosecondes, pour générer une horloge d'échantillonnage externe.

Cette correction se fait en temps réel, et nous mesurons alors un spectre radio-fréquence, image des deux peignes de fréquences, en moins d'une milliseconde pour une limite de résolution apodisée de 1 GHz.

Cependant, les lasers femtosecondes possèdent deux degrés de liberté, et il n'est pas possible de corriger parfaitement et sur toute la plage spectrale mesurée les fluctuations de ceux-ci en employant un unique signal (en l'occurrence, le signal d'horloge). En effet, nous observons sur les spectres expérimentaux que la correction adaptative ne s'effectue que sur une plage spectrale limitée, qui est d'environ 3 THz, centrée autour de la fréquence du laser continu utilisé pour isoler le battement entre les deux dents des peignes (à cette fréquence, la correction est théoriquement parfaite). Au delà, les erreurs de phase détériorent le spectre mesuré rapidement (au delà d'une fréquence située à plus de 1,2 THz de la fréquence du laser continu, les raies d'absorptions de l'acétylène deviennent complètement brouillées).

Cette première méthode de correction adaptative, bien que facile à mettre en œuvre, ne permet pas de répondre aux conditions nécessaires à l'obtention d'une technique de spectroscopie à la fois ultra rapide, sensible et large bande, du fait de la faible largeur spectrale effectivement corrigée, et qui empêche également le moyennage des spectres. Nous verrons dans la partie V.3 comment nous avons modifié cette méthode pour résoudre ce problème et obtenir une correction en temps réel sur toute la plage spectrale des sources.

V.2 Extension de la méthode dans le visible

Cette partie traite d'une nouvelle expérience de spectroscopie à deux peignes réalisée à l'aide de la première méthode de correction adaptative, mais cette fois dans une autre région spectrale. En l'occurrence, aux alentours de 520 nm, obtenue par le doublement en fréquence de deux sources femtosecondes émettant autour de 1 040 nm.

V.2.1 Montage expérimental

Le laser continu dont nous disposons pour cette expérience émet à la longueur d'onde 1040 nm. Elle est donc située dans le domaine spectral d'émission initial des lasers femtosecondes, et non dans le domaine spectral de leurs spectres doublés en fréquence, qui correspondent aux sources utilisées pour la spectroscopie d'absorption.

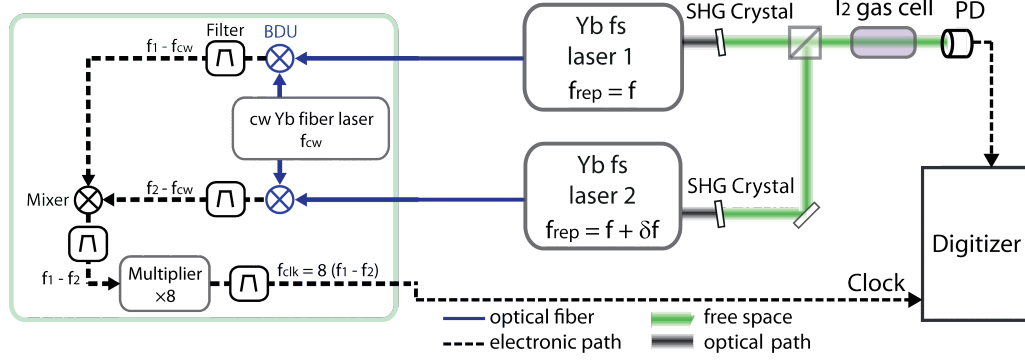


FIGURE V.18 – Schéma expérimental. Sur la partie droite sont représentés les deux peignes de fréquences à fibre dopée à l'ytterbium laissés en fonctionnement libre et dont les fréquences de répétition sont légèrement différentes. Les deux faisceaux provenant de ces lasers sont doublés en fréquence en utilisant la génération de second harmonique et sont superposés avant de traverser l'échantillon. L'interférogramme obtenu est enregistré à l'aide de l'horloge adaptative, générée sur la partie gauche. Le battement de chacun des oscillateurs femtosecondes avec un laser continu à fibre dopée à l'ytterbium est produit. Les deux signaux de battement engendrés sont mélangés électroniquement pour produire un signal de référence dont la fréquence est ensuite multipliée avant qu'il soit envoyé dans l'entrée d'horloge externe de la carte d'acquisition.

Le schéma expérimental utilisé est représenté sur la figure V.18. Les deux lasers femtosecondes utilisés sont des sources commerciales à fibre dopée à l'ytterbium, dont le domaine spectral d'émission est centré en 288,314 THz. La cadence d'impulsion de ces oscillateurs est située, à l'instar de celle des oscillateurs à fibre dopée à l'erbium (V.1.2), autour de 100 MHz. Leur domaine spectral s'étend sur environ 19,4 THz (70 nm), et la durée des impulsions est de 70 fs environ.

Les oscillateurs à fibre dopée à l'ytterbium disposent d'une sortie principale non fibrée, intégrée après un compresseur composé d'une paire de réseaux permettant d'ajuster la dispersion manuellement. Cette sortie délivre une puissance optique d'environ 50 mW pour les deux lasers. Ils disposent également d'une sortie fibrée de contrôle, délivrant une puissance d'environ 0,4 mW.

Les variations de la fréquence de répétition des oscillateurs à fibre dopée à l'ytterbium sont observées de la même façon que celles des oscillateurs à fibre dopée à l'erbium (V.1.2). La figure V.19 représente donc la fréquence de répétition d'un laser à fibre dopée à l'ytterbium, ainsi que l'écart type d'Allan qui lui correspond.

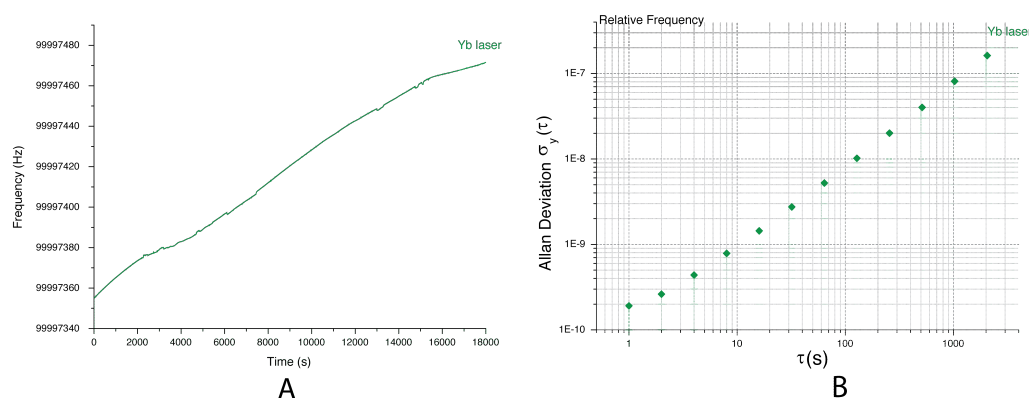


FIGURE V.19 – Évolution de la fréquence de répétition mesurée au cours du temps (A.) et écart type d'Allan correspondant (B.) pour les sources à fibre dopée à l'ytterbium.

Dans cette mesure, d'une durée de plusieurs heures (18 000 s), nous observons que la fréquence de répétition du laser à fibre dopée à l'ytterbium fluctue aux alentours de 99,997419 MHz. L'écart-type mesuré est de 35,4 Hz. Ces fluctuations sont du même ordre de grandeur que celles des lasers à fibre dopée à l'erbium.

Pour un temps de mesure $\tau = 1$ s, l'écart type d'Allan montre une instabilité plus grande que dans le cas des laser à fibre dopée à l'erbium, ici, $1,9 \times 10^{-10}$, ce qui correspond à une fluctuation, pour une fréquence de répétition de 100 MHz, de l'ordre de 19 mHz/s.

Comme précédemment, les sources lasers sont laissées en fonctionnement libre, sans aucun asservissements. La différence de fréquence de répétition entre les deux sources est fixée à 6,7 Hz.

Les deux faisceaux sont doublés en fréquence à l'aide de cristaux de BBO (β -barium borate) afin de générer un spectre dans le visible centré en 580,224 THz, et qui s'étend sur 50 THz. Les impulsions doublées en fréquence ont une puissance moyenne s'élevant à 3 mW, et sont superposées à l'aide d'un cube séparateur, avant de sonder l'échantillon d'iode contenu dans une cuve de 90 cm de long à température ambiante.

La détection du signal se fait grâce à une photo-diode à avalanche au silicium, possédant une bande passante de 250 MHz. Celui-ci étant filtré et amplifié avant d'être numérisé par une carte d'acquisition venant d'AlazarTech, cette fois ci de modèle ATS9462. La conversion analogique numérique se fait avec cette carte sur 16 bits. L'acquisition est synchronisée par l'horloge externe que nous générons par le biais d'un laser à fibre dopée à l'ytterbium, laissé lui aussi sans asservissements, dont la fréquence est située à 288,254 THz.

Le fonctionnement de l'horloge adaptative employée ici est le même que la première méthode de correction adaptative décrite dans la partie V.1. Le mélange des deux signaux de battements obtenus entre le laser continu et chacune des deux sources femtosecondes nous donne un signal sinusoïdal de fréquence $f_1 - f_2 = 10.5$ MHz. Cette fréquence est ensuite multiplié par 8 pour éviter les problèmes de recouvrement de

spectre et le signal de fréquence $f_{CLK} = 84$ MHz constitue alors l'horloge d'échantillonnage adaptative qui va déclencher la carte d'acquisition.

V.2.2 Résultats expérimentaux

Étalon de Fabry-Pérot

Nous avons tout d'abord testé la première méthode de correction adaptative avec les sources lasers à fibre dopée à l'ytterbium, émettant autour de $1\ \mu\text{m}$ avec un étalon de Fabry-Pérot.

Les deux faisceaux traversant l'étalon sont doublés en fréquence, leur spectre d'émission se situe donc autour de 580,224 THz. Cependant, le laser à fibre dopée à l'ytterbium continu, employé pour isoler le signal de battement entre deux dents des deux peignes non doublés en fréquence, n'est donc pas doublé en fréquence, et sa fréquence d'émission est située à 288,2 THz (1039,9 nm). Ce laser continu (également un modèle Koheras de la société NKT Photonics) a une largeur de raie donnée par le constructeur de 2 kHz pour un temps de 125 μs , et une puissance de sortie jusqu'à 50 mW.

Le signal d'horloge externe est donc généré à l'aide du fondamental des sources lasers femtosecondes tandis que l'expérience de spectroscopie se fait avec la seconde harmonique.

La figure V.20 montre le spectre obtenu avec l'étalon de Fabry-Pérot. Comme attendu, la première méthode de correction adaptative, réalisée à l'aide seulement d'un signal servant d'horloge d'échantillonnage, ne permet de corriger le spectre parfaitement qu'à une seule fréquence donnée, l'effet de la correction s'amenuisant petit à petit lorsqu'on s'éloigne de cette fréquence. La correction s'effectue sur une plage de 18 THz (16,2 nm).

Nous notons néanmoins que le fait d'utiliser une longueur d'onde différente pour générer le signal de correction par rapport à celle utilisée dans l'expérience de spectroscopie ne modifie pas la correction obtenue. En effet, la correction sur le spectre de l'étalon de Fabry-Pérot obtenu en utilisant le rayonnement directement en sortie des lasers femtosecondes à fibre dopée à l'ytterbium s'effectue sur une plage de 4 THz (14,5 nm).

Spectre d'iode à limite de résolution Doppler

L'étalon de Fabry-Pérot est maintenant remplacé par une cuve de 90 cm contenant de l'iode, qui nous permettra d'étudier le spectre rovibronique d'absorption très dense que possède I_2 autour de 576,63 THz (519,75 nm).

La figure V.21 présente une portion de 450 GHz du spectre d'absorption de l'iode autour de 576,628 THz obtenu avec la première méthode de correction adaptative. Ce spectre est enregistré en 12 ms, sans effectuer de moyennage, à une limite de résolution apodisée de 600 MHz. Le spectre, qui présente un rapport signal sur bruit d'environ 30,

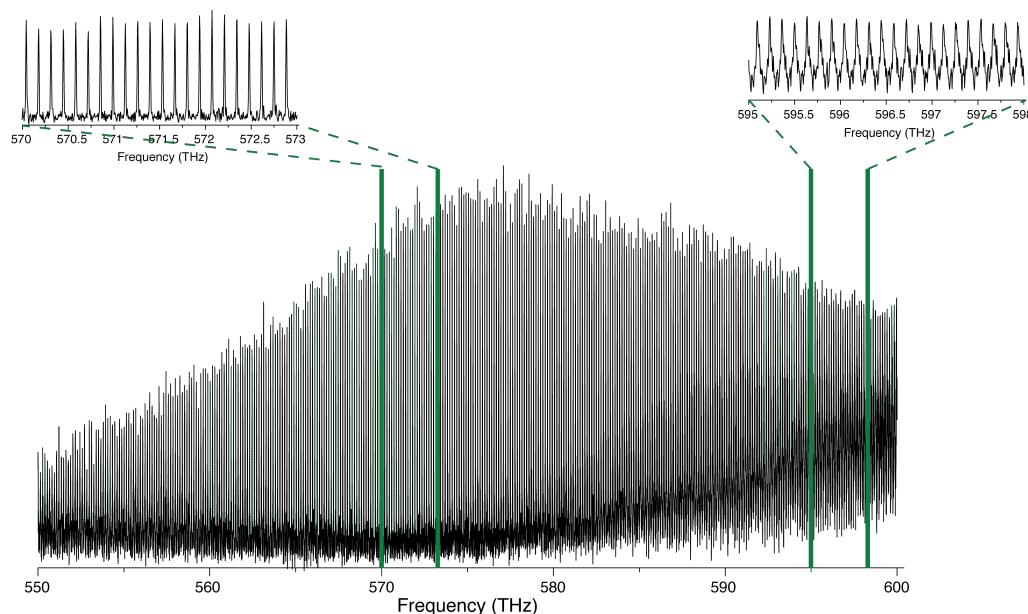


FIGURE V.20 – Spectre expérimental de l'étalon de Fabry-Pérot pour les sources à fibre dopée à l'ytterbium doublées en fréquence, s'étendant sur 50 THz autour de 580 THz, mesuré à l'aide de la première méthode de correction adaptative utilisant le battement entre une dent de chaque peigne, fourni à l'aide d'un laser continu dont la fréquence d'émission est de 288,2 THz. Les deux encarts montrent un zoom sur deux parties du spectre, l'une autour de la position parfaitement corrigée, l'autre éloignée de cette position.

est mesuré dans la zone autour de la forte bande d'absorption $B - X\ 39 - 0$ [131].

Le spectre expérimental est comparé sur le même graphe à un spectre obtenu sans correction, et également à un spectre provenant de l'atlas ASCII de l'iode, mesuré à l'aide d'un spectromètre de Fourier traditionnel basé sur l'interféromètre de Michelson [132].

Le spectre provenant de l'atlas ASCII de l'iode a été mesuré avec une cuve de 50 cm de long contenant l'échantillon de I_2 , ce qui explique pourquoi les raies d'absorption semblent moins intense que dans notre spectre obtenu avec la première méthode de correction adaptative (mesuré avec une cuve de 90 cm de long). Ce même spectre est obtenu avec un interféromètre de Michelson en 8 h, et est mesuré sur un domaine spectral de 42 THz, pour un rapport signal sur bruit de 60 autour de 576,63 THz.

La méthode de correction adaptative employée présente les mêmes défauts que lors de son emploi pour les expériences présentant les spectres d'acétylène, à savoir que la correction ne se fait pas sur la totalité du domaine spectral. Dans le cas du spectre de l'iode, la correction n'est visible que sur une plage spectrale beaucoup plus faible, du fait de la forte densité des raies d'absorptions. Ici, le domaine spectral corrigé s'étend sur 900 GHz (soit environ 800 pm). Toutefois, les erreurs de phase sont corrigées sur cette plage spectrale centrée autour de 576,35 THz, et nous obtenons un spectre d'absorption de l'iode en accord avec le spectre de référence sur 900 GHz. Et si cet intervalle

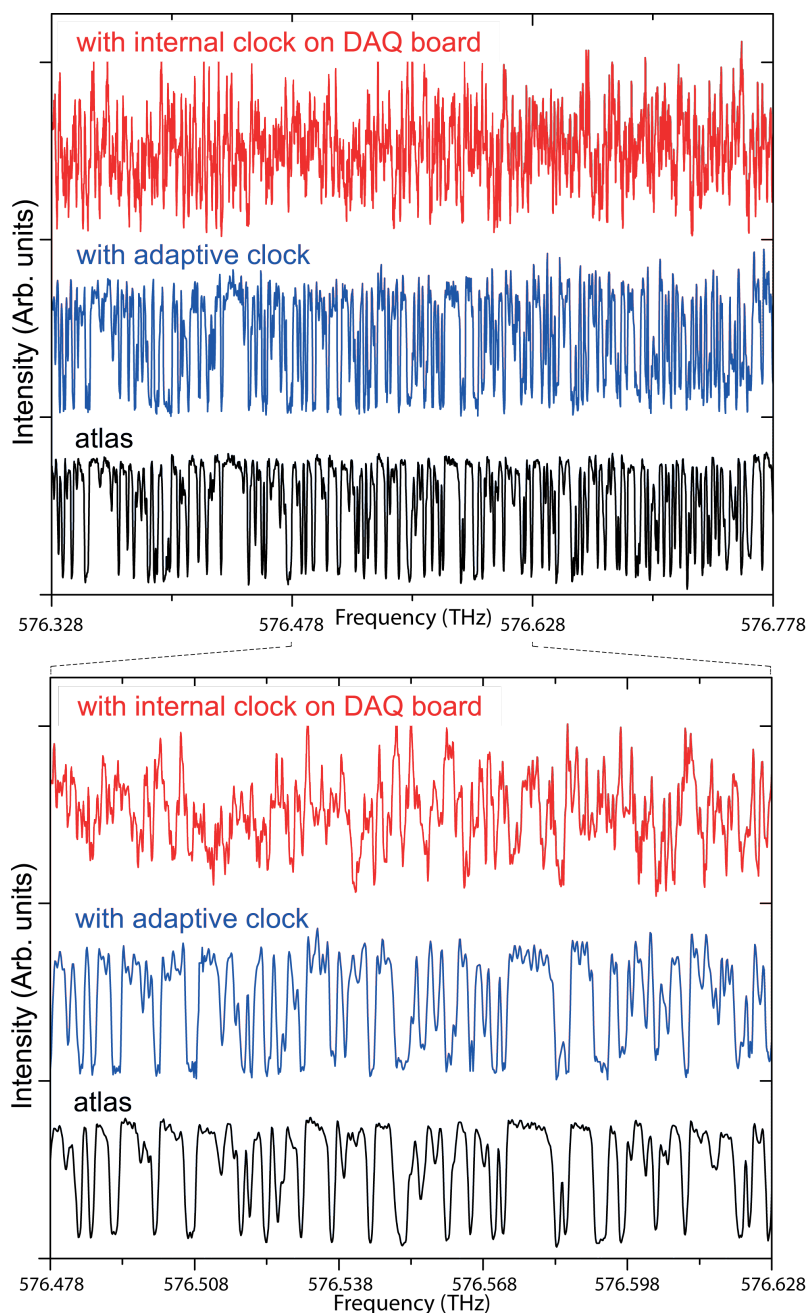


FIGURE V.21 – Spectre d'absorption de l'iode pour une résolution apodisée de 600 MHz avec deux degrés de zoom différents. En haut, une portion de 450 GHz est représentée, et en bas un zoom sur 150 GHz de cette portion. Le spectre obtenu avec la méthode de correction adaptative est représenté en bleu, et le spectre dans les mêmes conditions obtenues sans utiliser la méthode de correction en rouge. En noir est tracé le spectre provenant de [132] mesuré avec un interféromètre de Michelson.

spectral est 45 fois plus étroit que la totalité du spectre de référence d'atlas, le temps d'acquisition est dans notre cas 2 million de fois plus court.

V.2.3 Discussion

Nous avons démontré avec cette expérience la possibilité d'étendre facilement la méthode de correction adaptative à d'autres domaines spectraux.

Même si le domaine spectral de fonctionnement est réduit par les limitations de cette première méthode de correction adaptative, la correction se fait en temps réel et il est possible d'enregistrer des spectres d'absorption en des temps de mesure très brefs.

Ici, la possibilité de pouvoir enregistrer un spectre d'absorption de l'iode sur un domaine spectral de presque 1 THz en un temps très court (12 ms) permet d'entrevoir la possibilité d'avoir une calibration en fréquence de données spectroscopiques en temps réel, l'iode étant depuis longtemps une référence pour la calibration en fréquence pour la spectroscopie haute-résolution d'atomes et de molécules, du fait de l'échelle dense qu'elle procure sur une large portion du spectre du visible.

Nous avons également démontré que cette méthode permet d'avoir une correction d'un spectre obtenu par conversion de fréquences non-linéaire en utilisant la longueur d'onde fondamentale des sources lasers pour générer le signal d'horloge externe de référence nécessaire pour synchroniser l'acquisition. Cette particularité peut s'avérer utile pour des régions spectrales où des peignes de fréquence peuvent être obtenus mais où les lasers continus sont difficilement accessibles. C'est par exemple le cas pour le domaine de l'extrême ultra-violet [79, 80], où des peignes de fréquence peuvent être produit par la génération d'harmoniques d'ordres élevés, mais dans lequel les lasers continus ne sont quasiment pas disponibles.

V.3 Deuxième méthode adaptative

Nous allons voir dans cette partie comment nous avons corrigé le problème dont souffrait la première méthode de correction adaptative, à savoir le fait que la correction ne se faisait réellement qu'à une seule fréquence, celle du battement entre deux dents des deux peignes isolé par le laser continu utilisé, l'efficacité de la correction devenant plus faible très rapidement en s'en éloignant.

Nous verrons, théoriquement et expérimentalement, comment une nouvelle méthode de correction adaptative est mise en place, corrigeant cette fois-ci la totalité du domaine spectral des sources en temps réel. Nous présenterons alors ensuite les résultats expérimentaux obtenus en employant cette nouvelle méthode.

V.3.1 Correction adaptative

Nous souhaitons mettre en place un système d'acquisition qui permette de prendre en compte à la fois les variations de f_{rep} et de f_0 des deux lasers femtosecondes. Le signal que nous voulons enregistrer apparaît dans le domaine des fréquences comme un peigne hétérodyne dont chaque dent n peut s'écrire :

$$\Delta f_0 + n\Delta f_{rep}$$

Avec Δf_0 qui est la différence entre f_{01} et f_{02} et Δf_{rep} la différence entre f_{r1} et f_{r2} , caractérisant les deux peignes.

Le peigne hétérodyne peut donc être sujet à deux types de variations, celles provenant de Δf_0 et celles provenant de Δf_{rep} .

Afin de pouvoir corriger efficacement ce spectre, il faut donc générer deux signaux de référence. L'un corrigeant les variations du terme Δf_{rep} , et l'autre agissant sur les fluctuations du terme Δf_0 .

Description théorique

Nous avons vu dans la partie V.1.1, que le signal qu'on enregistre correspondant à l'interférogramme, en prenant en compte des variations temporelles introduites, s'écrit :

$$I_h(t) = B(t) \cos \left[2\pi [\Delta f_C(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right]$$

Cette fois, avant d'échantillonner ce signal à l'aide de l'horloge externe, nous allons d'abord éliminer les fluctuations du terme $\Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)$.

Pour cela, imaginons que nous avons à notre disposition un autre signal de référence, correspondant au battement entre deux modes, l'un provenant du peigne de fréquence 1 et l'autre du peigne de fréquence 2, située à une position ℓ . Un tel signal s'écrira :

$$R_2(t) = B_\ell(t) \cos \left[2\pi [f_\ell(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right]$$

En multipliant alors $I_h(t)$ avec le signal $R_2(t)$, nous pouvons annuler les fluctuations dues à $\Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)$.

$$\begin{aligned} I_h(t) \times R_2(t) &= B(t)B_\ell(t) \cos \left[2\pi[\Delta f_C(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right] \\ &\quad \times \cos \left[2\pi[f_\ell(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right] \end{aligned}$$

De la formule trigonométrique suivante :

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2} \left[\cos(a + b) + \cos(a - b) \right]$$

Et en ne sélectionnant que le terme de soustraction (le seul qui soit dans l'intervalle spectral libre), nous obtenons :

$$\begin{aligned} I_h(t) \times R_2(t) &= B(t)B_\ell(t) \cos \left[2\pi[\Delta f_C(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right] \\ &\quad - (2\pi[f_\ell(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)]) \\ I'(t) &= B(t)B_\ell(t) \cos \left[2\pi[\Delta f_C(t + \delta t(t)) - f_\ell(t + \delta t(t))] \right] \end{aligned}$$

Ce signal est donc maintenant exempt des variations dues au jitter $\delta\Delta\varphi(t)$, mais n'est toujours pas exempt de celles dues au jitter $\delta t(t)$.

La deuxième étape consiste donc à s'affranchir de celles-ci.

Nous souhaitons pour cela disposer d'un deuxième signal de référence, qui lui ne contiendra que les fluctuations dues à $\delta t(t)$. Ce signal pourra ensuite être utilisé comme horloge d'échantillonnage, tel que cela a été fait dans la première méthode de correction adaptative, redéfinissant ainsi une échelle temporelle sur laquelle les données de l'interférogramme sont acquises à délai optique constant, c'est-à-dire sur laquelle $1/\Delta f_{rep}$ est constant.

En prenant le même signal $R_1(t)$ que dans la partie V.1.1, nous pouvons définir un nouveau signal $R_3(t)$ tel que :

$$\begin{aligned} R_3(t) &= R_1(t) \times R_2(t) \\ &= B_m(t) \cos \left[2\pi[f_m(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right] \times B_\ell(t) \cos \left[2\pi[f_\ell(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right] \\ &= B_m(t)B_\ell(t) \cos \left[2\pi[(f_m(t + \delta t(t)) - f_\ell(t + \delta t(t)))] \right] \end{aligned}$$

$R_3(t)$ est un signal ne dépendant que des fluctuations $t + \delta t(t)$. Il sert alors d'horloge externe pour échantillonner le signal $I'(t)$. Si nous déclenchons par exemple l'acquisition d'un point de l'interférogramme $I'(t)$ tout les fronts montants de la sinusoïde correspondant au signal $R_3(t)$, une donnée est enregistrée tout les :

$$t_k + \delta t(t) = \frac{1 + 4k}{4(f_m - f_\ell)}$$

Avec $k \in \mathbb{N}$.

L'échantillonnage dépend alors des mêmes variations temporelles que le signal échantillonné, permettant d'enregistrer un interférogramme corrigé.

V.3.2 Montage expérimental

Le montage expérimental est le même que celui utilisé dans la section V.1.2 pour la partie optique, à l'exception que nous avons besoin désormais de deux systèmes de détections de battement supplémentaires, puisque nous devons générer deux signaux de référence $R_2(t)$ et $R_3(t)$ (voir figure V.22).

Nous utilisons alors deux lasers continus différents (tout les deux des lasers à fibre dopée à l'erbium, modèles Koheras Adjustik E15 de la société NKT Photonics), dont les fréquences d'émission diffèrent. L'une est située à 192,438 THz (1 557,4 nm) et l'autre à 195,36 THz (1534,1 nm). Chacun des lasers continus vient alors battre avec les dents des deux peignes les plus proches de leurs fréquences d'émission.

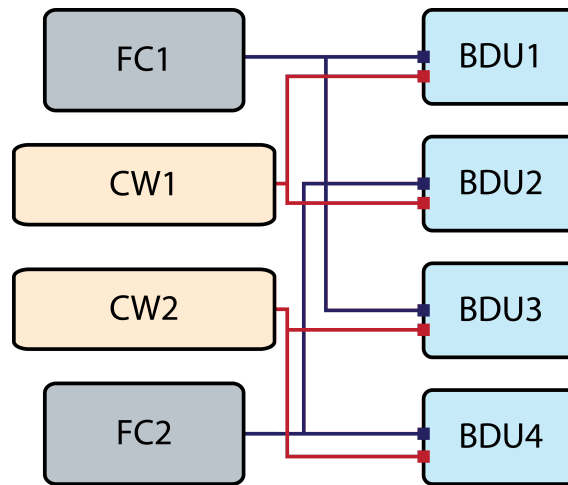


FIGURE V.22 – La méthode d'échantillonnage adaptatif impose de disposer de quatre BDU. La sortie fibrée non compensée du peigne de fréquences FC1 est connectée à la BDU1 et à la BDU3, la sortie fibrée non compensée du peigne de fréquences FC2 est elle connectée à la BDU2 et à la BDU4. La sortie fibrée du laser continu CW1 (1534,1 nm) est connectée à la BDU1 et à la BDU2, la sortie fibrée du laser continu CW2 (1557,4 nm) est elle connectée à la BDU3 et à la BDU4.

Signal d'horloge externe

- *Premier signal de référence*

À la sortie de chaque dispositif de détection de battement, le signal électronique délivré par la photodiode contient d'autres signaux que le battement entre le laser femtoseconde et le laser continu. Il contient également un fort signal à une fréquence de 100 MHz correspondant au battement entre les dents du peigne, mais également les battements du laser continu avec les dents d'ordres supérieurs et inférieurs par rapport à sa position dans le spectre.

Le signal de sortie des photodiodes, qui de plus est assez faible, est donc filtré et amplifié électroniquement pour ne sélectionner que le signal de battement qui nous intéresse. Pour nos expériences, nous avons fixé les signaux de battements à 70, 40, 80 et

60 MHz.

Intéressons nous dans un premier temps au signal permettant d'éliminer les fluctuations dues au déphasage entre porteuse et enveloppe ($R_2(t)$). La première étape est d'obtenir les premiers signaux de référence $R_1(t)$ ou $R_2(t)$. Dans un premier temps, nous pouvons penser qu'il suffit alors de mélanger deux signaux provenant du même laser continu pour obtenir un signal adéquat.

Cela est vrai, cependant, les signaux dont nous disposons alors sont les suivants :

$$\begin{aligned} R_1(t) & \text{ situé à la fréquence } \nu_{R_1} = 70 - 40 = 30 \text{ MHz} \\ R_2(t) & \text{ situé à la fréquence } \nu_{R_2} = 80 - 20 = 20 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Or ce signal doit être utilisé pour annuler les fluctuations dues à $\delta\Delta\varphi(t)$. Il est donc nécessaire de multiplier ce signal avec le signal interférométrique $I_h(t)$, ce qui revient à mélanger ce signal avec le signal de sortie de la photodiode de l'interféromètre en pratique.

Il faut donc prendre en compte que les fréquences de ces deux signaux, $R_1(t)$ et $R_2(t)$, vont se situer dans le domaine spectral RF du spectre hétérodyne, et donc que mélanger le signal interférométrique avec l'un d'eux va conduire à un repliement du spectre.

Pour éviter ceci, il faut donc générer un nouveau signal de référence, que nous noterons $R_M(t)$, qui possède lui aussi les mêmes fluctuations dues à $\delta t(t)$ et $\delta\Delta\varphi(t)$, mais dont la fréquence se situe à 50 MHz, qui est la limite de notre intervalle spectral libre.

On doit donc obtenir un signal de la forme :

$$R_M(t) = B_M(t) \cos \left[2\pi [f_M(t + \delta t(t)) + \Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)] \right]$$

Pour y arriver, nous nous proposons de procéder de la manière suivante. La fréquence du signal $R_1(t)$ est multiplié par un facteur 3, grâce à un multiplicateur électronique associé à des filtres passe bande. Nous procédons de même pour le signal $R_2(t)$ qui est multiplié par un facteur 2. Ces signaux deviennent alors :

$$R_1(t) = B_m(t) \cos \left[2\pi [(3 \times (f_m(t + \delta t(t)))) + 3 \times (\Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t))] \right]$$

et

$$R_2(t) = B_\ell(t) \cos \left[2\pi [(2 \times (f_\ell(t + \delta t(t)))) + 2 \times (\Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t))] \right]$$

En mélangeant ces deux nouveaux signaux, et toujours à l'aide de filtres électroniques passe bande, cela nous permet d'obtenir le signal :

$$Ref_M(t) = B_M(t) \cos \left[2\pi [(3f_m - 2f_\ell)(t + \delta t(t)) + (\Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t))] \right]$$

Ce nouveau signal de référence est maintenant situé à la fréquence 50 MHz, et peut donc être utilisé sans problème pour annuler les fluctuations dues à $\delta\Delta\varphi(t)$ (On annule en fait toutes les fluctuations autour de la fréquence du peigne hétérodyne $\Delta f_0 + (3m - 2\ell)\Delta f_{rep}$).

- *Signal d'horloge*

Maintenant que nous disposons d'un signal interférométrique dépourvu des fluctuations $\Delta\varphi + \delta\Delta\varphi(t)$, il faut que nous générions un signal d'horloge pour l'échantillonner à délai optique constant.

L'obtention de ce signal se fait simplement en multipliant les deux signaux de référence $R_1(t)$ et $R_2(t)$, ce qui nous permet de ne garder, à l'aide de filtres passe bande là encore, qu'un seul signal $R_3(t)$ qui ne dépendra que des fluctuations apportées par $t + \delta t(t)$.

De la sorte, nous obtenons un signal :

$$R_3(t) = B_m(t)B_\ell(t) \cos \left[2\pi[f_m(t + \delta t(t)) - f_\ell(t + \delta t(t))] \right]$$

de fréquence :

$$\nu_{R_3} = \nu_{R_1} - \nu_{R_2} = 30 - 20 = 10 \text{ MHz}$$

Encore une fois, ce signal se situe à une fréquence qui est à l'intérieur de l'intervalle spectral libre du peigne hétérodyne mesuré, et il ne peut être utilisé tel quel sous peine d'avoir un effet de repliement du spectre (voir figure V.10).

Afin de respecter le critère de Nyquist-Shannon, il faut que le signal d'échantillonnage soit au moins deux fois supérieur à la fréquence maximale que nous souhaitons échantillonner. Nous avons donc besoin dans notre cas d'un signal d'horloge d'échantillonnage qui ait une fréquence d'au minimum 100 MHz.

Pour cela, nous employons un multiplicateur électronique d'un facteur 10 et ainsi que des filtres appliqués au signal $R_3(t)$. Nous obtenons un signal $R_{CLK}(t)$ qui peut alors être utilisé comme signal d'horloge externe dans notre système d'acquisition. En effet, multiplier la fréquence d'acquisition ne change pas le fait que nous échantillonnons toujours le signal interférométrique à délai optique constant.

- *Délais*

Comme évoqué dans la partie V.1.2, le schéma électronique nécessaire à l'obtention des deux signaux de référence $R_M(t)$ et $R_{CLK}(t)$, s'il reste assez simple du fait de l'utilisation de composants électroniques courants et faciles à mettre en œuvre, est néanmoins constitué d'un nombre non négligeable de filtres électroniques possédant chacun un délai électronique qui retarde la propagation du signal électrique. Il faut donc, pour la correction se fasse, équilibrer le temps de parcours des signaux pour qu'ils arrivent au même instant sur la carte d'acquisition, ce qui implique d'ajouter des lignes à retard à divers endroits du montage électronique.

La figure V.23 résume la partie électronique du système qui permet la génération des signaux de référence R_M et R_{CLK} constituant la source de l'échantillonnage adaptatif qui effectue une correction complète du signal interférométrique en temps réel.

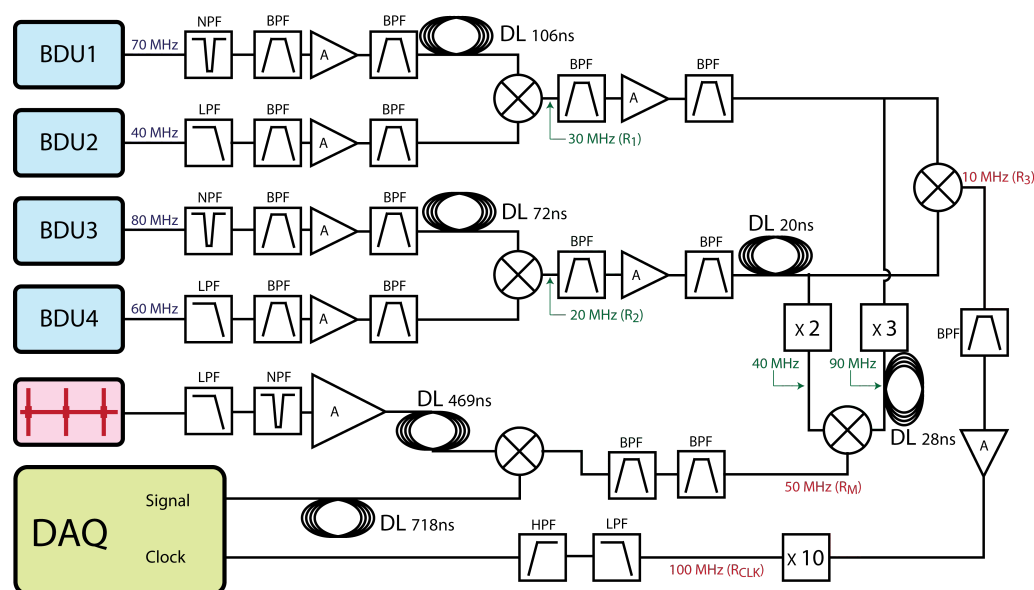


FIGURE V.23 – Schéma détaillé du montage électronique permettant de générer les deux signaux de référence constituant l'échantillonnage adaptatif. BDU : Beat Detection Unit, LPF : Low Pass Filter, HPF : High Pass Filter, BPF : Band Pass Filter, NPF : Notch Pass Filter (Réjecteur), A : Amplifier, DL : Delay Line, DAO : Digitizer.

Le système d'acquisition est le même que celui utilisé pour la première méthode de correction adaptative (voir partie V.1.2).

- *Résumé*

Nous avons énuméré les différentes parties (interféromètre, génération des signaux de référence, acquisition) du montage mis en œuvre pour la deuxième méthode de spectroscopie à deux peignes adaptative. La figure V.24 résume ce montage en présentant l'expérience dans sa globalité.

Nous avons pu constater que cette méthode a l'avantage d'être simple d'utilisation et peut être implantée dans une expérience de spectroscopie à deux peignes très simplement pour un résultat très probant, comme nous allons le voir dans la suite.

V.3.3 Résultats expérimentaux

Paramètres expérimentaux

Nous avons vu dans la partie IV.4.2 comment la différence de fréquences de répétition était choisie dans une expérience de spectroscopie à deux peignes de fréquences, ainsi que la valeur optimale que peut prendre cette différence.

Dans notre cas, la largeur spectrale dans le domaine optique, qui correspond à l'intervalle de fréquences optiques sur lequel il y a une interaction entre les dents d'ordre n d'un peigne et les dents du même ordre de l'autre peigne, est d'environ 12 THz.

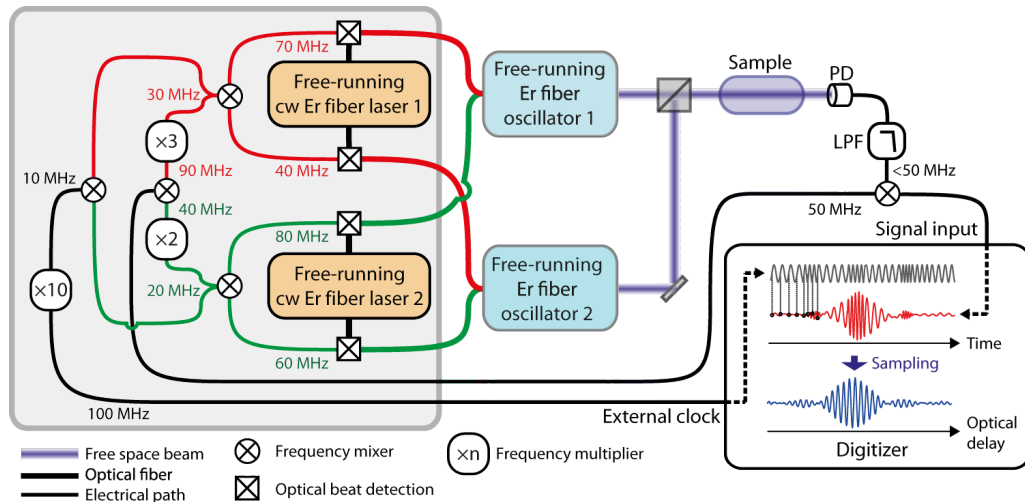


FIGURE V.24 – Schéma global de l'expérience de spectroscopie à deux peignes adaptative.

La fréquence de répétition des deux lasers femtosecondes étant de 100 MHz, cela correspond à une différence de fréquence de répétition limite de 416 Hz.

Cependant, il faut également dans notre cas tenir compte du fait que les deux lasers continus, utilisés pour générer les signaux de références permettant la correction du signal interférométrique, ont une fréquence fixe située dans le domaine spectral d'émission des lasers femtosecondes.

Une fois démultipliée dans le domaine RF, la différence entre les deux fréquences fixes des lasers continus doit correspondre aux 10 MHz qui sont utilisés pour générer le signal d'horloge.

Les systèmes électroniques, dans notre cas, nous imposent, pour obtenir un signal d'horloge d'échantillonnage convenable qui puisse être utilisé avec notre carte d'acquisition, d'avoir cette différence comprise entre 9,75 MHz et 10,25 MHz. Il faut donc que la différence de fréquence de répétition reste comprise entre :

$$\Delta_a f_{rep} = 333,56 \text{ Hz et } \Delta_b f_{rep} = 350,67 \text{ Hz}$$

Ceci nous permet d'obtenir un signal de correction idéal tout en gardant une largeur spectrale pour le spectre hétérodyne occupant une large partie de l'intervalle spectral libre disponible.

Dans notre cas, où cette différence de fréquence doit rester autour de 342 Hz, cela signifie que chaque maximum d'intensité de l'interférogramme sera séparé du suivant de 2,92 ms.

On peut remarquer que pour des faibles limites de résolution, le temps d'analyse nécessaire deviendra à un moment plus court que 2,92 ms. Il apparaîtra donc un « temps mort » entre chaque pic d'intensité maximale dont la transformation de Fourier est effectuée.

T (s)	$\delta_{\nu_{OPT}}$ (Hz)	$\delta_{\nu_{RF}}$ (Hz)	M
1×10^{-6}	$5,14 \times 10^{11}$	$1,77 \times 10^6$	1×10^2
5×10^{-4}	$1,03 \times 10^9$	$3,54 \times 10^3$	5×10^4
1×10^{-3}	$5,14 \times 10^8$	$1,77 \times 10^3$	1×10^5
5×10^{-1}	$1,03 \times 10^6$	3,54	5×10^7
1	$5,14 \times 10^5$	1,77	1×10^8
5	$1,03 \times 10^5$	$3,54 \times 10^{-1}$	5×10^8

TABLE V.1 – Différentes limites de résolution (en prenant en compte une apodisation triangulaire) pour notre interféromètre suivant le temps d'acquisition. La fréquence d'échantillonnage est de 100 MHz et la différence de fréquence de répétition de 345 Hz. T : Temps d'acquisition, $\delta_{\nu_{OPT}}$: Limite de résolution optique (apodisée), $\delta_{\nu_{RF}}$: Limite de résolution RF (apodisée), M : Nombre d'éléments enregistrés.

Il est dit aussi dans la section IV.4.2 comment le temps de mesure influe sur la limite de résolution du spectre enregistré. Dans notre cas, la fréquence d'échantillonnage est imposée par le signal d'horloge qui est généré pour effectuer la correction adaptative, et que nous avons fixé par convenance autour de 100 MHz.

Le temps d'acquisition va donc définir la limite de résolution qu'il est possible d'atteindre avec un tel interféromètre. Le tableau V.1 donne un exemple des limites de résolutions que nous pouvons atteindre suivant le temps d'acquisition, et donc le nombre de données enregistrées pour nos paramètres expérimentaux.

Le choix du temps d'acquisition doit donc être un compromis entre la rapidité que nous souhaitons atteindre pour l'expérience et la limite de résolution que nous désirons obtenir.

Avec un étalon de Fabry-Pérot

Regardons dans un premier temps les résultats obtenus en utilisant un étalon de Fabry-Pérot en utilisant la seconde méthode de correction adaptative, c'est-à-dire telle qu'elle a été décrite dans la section précédente V.3.1.

Les contraintes matérielles que nous avons au moment de cette expérience, notamment l'absence de filtres passe bande à 50 MHz, ont fait que le signal de référence $R_2(t)$ utilisé pour être multiplié avec le signal interférométrique est une sinusoïde de fréquence 30 MHz au lieu de 50 MHz.

Si le principe de correction reste inchangé et fonctionne tout aussi bien, il apparaît néanmoins un phénomène de repliement de spectre dû à la trop faible valeur de cette fréquence (qui est dans ce cas située dans l'intervalle de fréquence contenant le spectre RF hétérodyne).

Toutefois, le spectre que nous observons étant celui d'un étalon de Fabry-Pérot, il consiste en des maxima d'intensité transmise répartis discrètement sur tout le domaine spec-

tral. L'information spectrale, bien que repliée, n'est donc pas pour autant brouillée, et il reste quand même possible de se rendre compte de la qualité de la correction des erreurs de phase.

La figure V.25 nous montre un spectre obtenu avec un étalon de Fabry-Pérot et la méthode de correction adaptative globale. Les miroirs sont ici réfléchissant à 98%, et pour cet étalon l'intervalle spectral libre est d'environ 220 GHz, pour une largeur à mi-hauteur des raies transmises d'environ 19 GHz. Nous avons donc un étalon avec une finesse de 11,6.

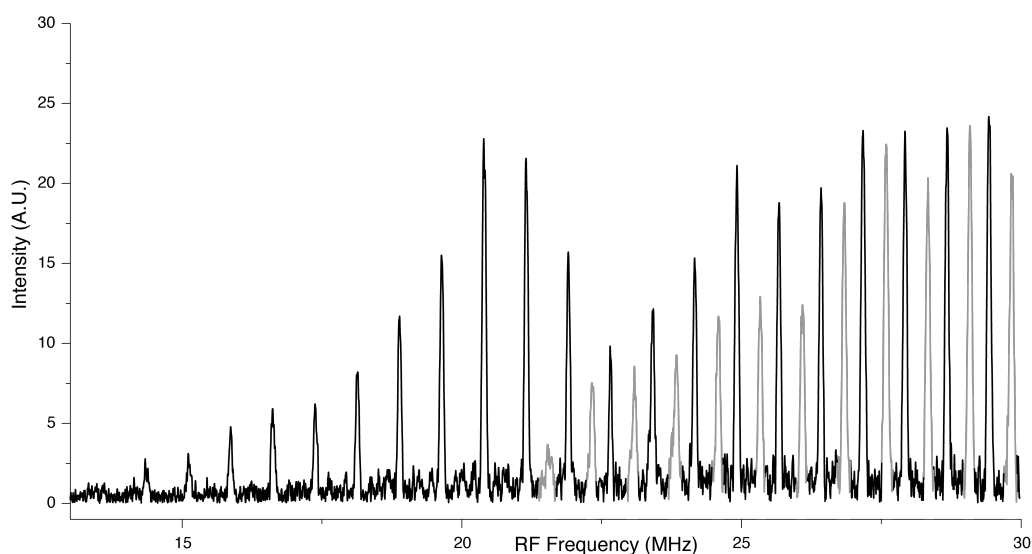


FIGURE V.25 – Spectre de l'étalon de Fabry-Pérot enregistré en $193\ \mu\text{s}$ à l'aide de la deuxième méthode de correction adaptative pour une limite de résolution apodisée de 1 GHz. La partie du spectre repliée est marquée en clair.

On voit également sur la figure V.26 que chaque spectre enregistré est en accord avec les suivants, et surtout qu'ils se situent tous à la même position. Cette reproductibilité d'un spectre à l'autre permet un moyennage efficace.

Par exemple ici, en moyennant 14 spectres enregistrés consécutivement, nous améliorons le rapport signal à bruit d'un facteur environ 3,7 par rapport à un spectre individuel. Pour cette mesure, le rapport signal sur bruit d'un spectre individuel mesuré est de 35 et le rapport signal sur bruit de la moyenne de 14 spectres est de 130.

Spectre d'acétylène à limite de résolution Doppler

Dans cette partie, l'étalon de Fabry-Pérot est remplacé par une cuve contenant de l'acétylène. Le montage expérimental est le même que celui présenté dans la partie V.1.2.

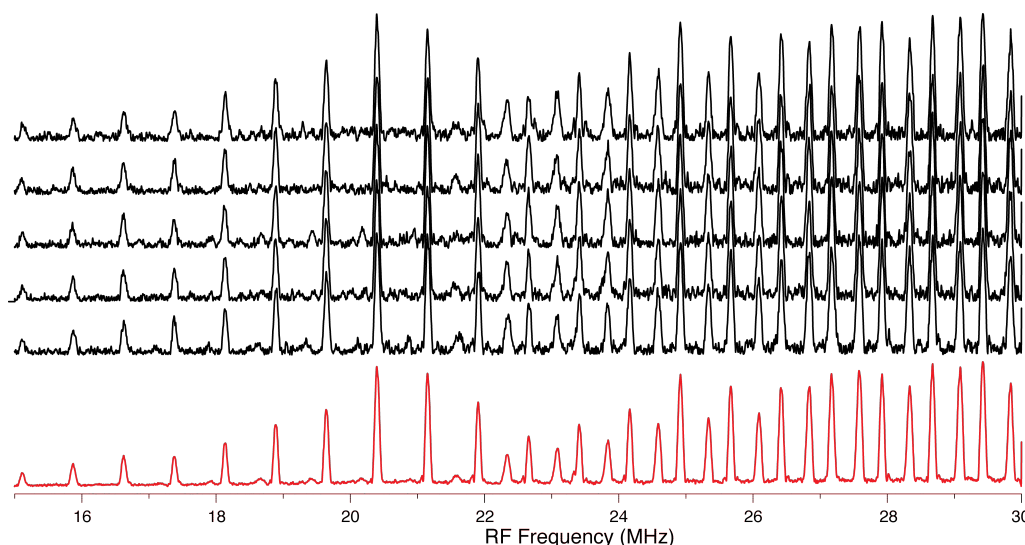


FIGURE V.26 – Cinq spectres enregistrés consécutivement en $193\ \mu\text{s}$ chacun, pour une limite de résolution de 1 GHz, avec la seconde méthode d'échantillonnage adaptatif, ainsi que le moyennage de 4 d'entre eux (en rouge).

Le spectre présenté sur la figure V.27 est obtenu en $500\ \mu\text{s}$ et correspond à une acquisition avec la deuxième méthode de correction adaptative. Le filtre spatial permet de ne sélectionner qu'une plage spectrale limitée à 4 THz contenant les bandes d'absorption de l'acétylène, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Nous mesurons l'interférogramme après qu'il ait été mélangé à un premier signal de référence, et il est ensuite échantillonné avec un deuxième signal de référence. La correction est désormais faite sur la totalité du domaine spectral. Pour cet exemple la pression d'acétylène dans la cuve est de 1,57 Torr (209 Pa), et la limite de résolution apodisée de 1 GHz. Le spectre expérimental est comparé à un spectre calculé pour ces conditions à partir de la base de données HITRAN.

Ce dernier spectre enfin montre que l'utilisation de notre système de correction adaptative permet une correction des erreurs de phase uniforme sur toute la largeur du domaine spectral d'absorption de l'acétylène. Nous retrouvons donc un spectre d'absorption mieux corrigé, qui peut être pleinement exploité. La plus grande précision apportée à la correction des erreurs de phase maintenant permet d'enregistrer un spectre d'absorption correspondant à une pression dans la cuve beaucoup plus faible. Néanmoins, nous pouvons noter que le rapport signal sur bruit d'un spectre corrigé n'est pas très élevé. Toutefois, la reproductibilité et la fiabilité du système de correction permet la possibilité d'enregistrer beaucoup plus de spectres consécutivement que précédemment (ce qui revient à enregistrer le signal sur un temps plus long, puis d'isoler chaque interférogramme autour des maxima d'intensité) pour les moyennner, afin d'augmenter le rapport signal sur bruit.

La figure V.28 représente une portion de 1,5 THz du domaine spectral de 20 spectres enregistrés consécutivement avec la nouvelle méthode de correction adaptative totale

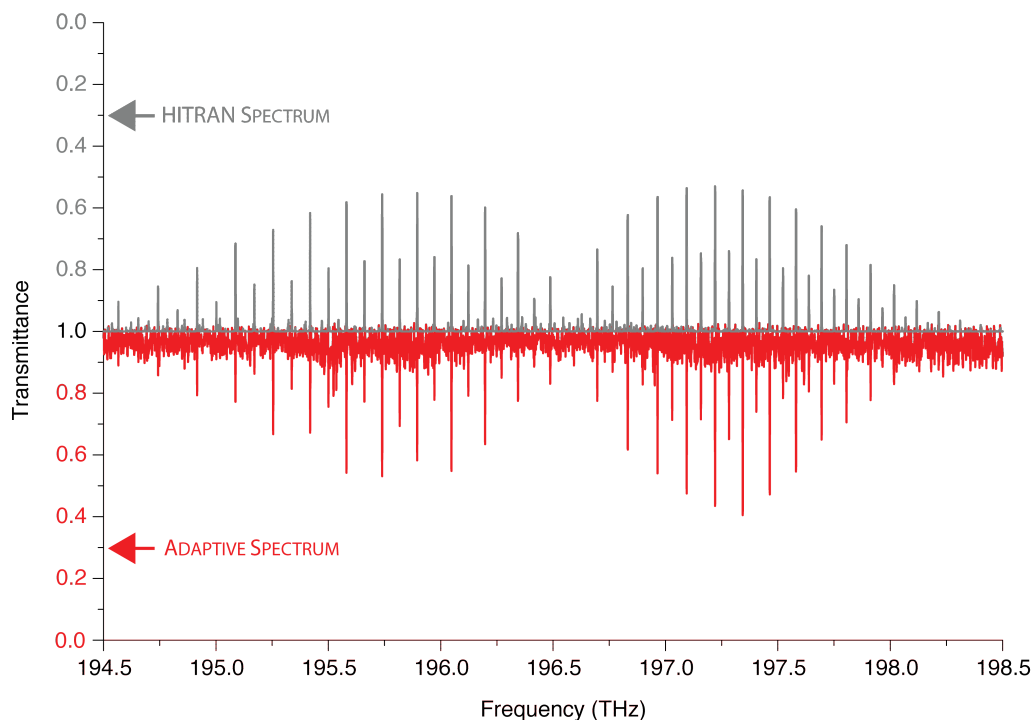


FIGURE V.27 – Spectre de l'acétylène obtenu avec la méthode de correction adaptative complète (en rouge). Le temps de mesure est de $500\ \mu\text{s}$ pour une limite de résolution apodisée de 1 GHz. Ce spectre est comparé à un spectre simulé à partir de la base de données HITRAN pour les mêmes conditions expérimentales. Bien que le rapport signal à bruit d'un seul spectre soit faible ($\simeq 20$), nous remarquons que le spectre observé est en accord avec le spectre simulé.

(A), et 20 spectres enregistrés consécutivement sans correction (B). Elle montre aussi le résultat du moyennage de ces 20 spectres, représenté en rouge. Dans le cas où la méthode de correction adaptative est employée, le rapport signal sur bruit d'un spectre individuel est de 20, et le rapport signal sur bruit du spectre moyenné est de 70. Ce qui conduit à une amélioration du rapport signal sur bruit d'environ 3,5 fois sans perte d'information car chacun des spectres enregistrés sont identiques. Le résultat du moyennage de 20 spectres dans le cas où aucune correction n'est utilisée est aussi représenté, montrant que l'information spectrale est alors dans ce cas complètement perdue, chaque spectre contenant des erreurs de phase différentes.

On compare, sur la figure V.29, le spectre expérimental correspondant au moyennage de 200 spectres individuels enregistrés consécutivement avec le spectre calculé à partir de la base de données HITRAN. A titre de complément, le spectre obtenu en moyennant 200 spectres consécutifs enregistrés sans aucune correction est aussi tracé. Le moyennage d'autant de spectres conduit à une amélioration du rapport signal à bruit d'un facteur d'environ 8,5 (un spectre individuel a un rapport signal sur bruit d'environ 20), et permet d'obtenir un spectre dont le rapport signal sur bruit s'élève à 170. La sensibilité, définie comme l'inverse du produit du rapport signal à bruit et de la longueur

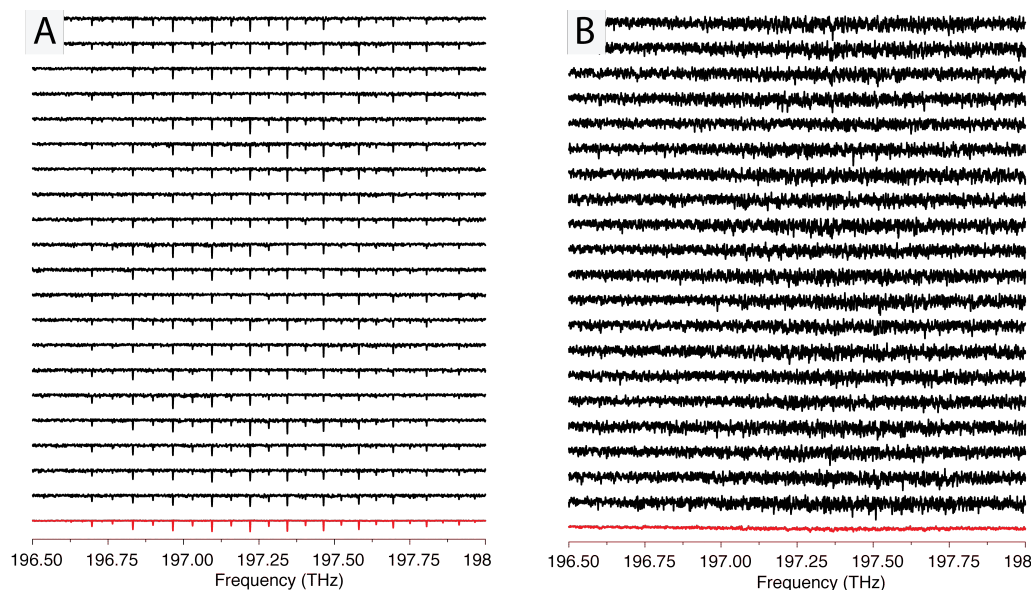


FIGURE V.28 – Zoom sur une portion du spectre d'acétylène pour 20 enregistrements consécutifs avec la méthode de correction adaptative (A) pour une limite de résolution apodisée de 1 GHz. Le temps de mesure de chaque spectre est de $500\ \mu\text{s}$. La comparaison est faite avec 20 enregistrements consécutifs obtenus sans aucune correction (B) pour le même temps de mesure d'un spectre individuel de $500\ \mu\text{s}$ (la limite de résolution étant également de 1 GHz). Le moyennage des 20 spectres est représenté dans chaque cas en rouge.

d'absorption est d'environ $7 \times 10^{-5}\ \text{cm}^{-1}$. Nous obtenons dans ce cas un NEA par élément spectraux s'élevant à $1 \times 10^{-7}\ \text{cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$.

Chaque spectre ayant été enregistré en $500\ \mu\text{s}$, cela porte le temps de mesure effectif à 100 ms, bien que le temps réel total de mesure soit plus long du fait du temps mort entre les interférogrammes. Ce qui porte le temps de mesure total à 580 ms. La limite de résolution spectrale apodisée sur ce spectre est de 1 GHz, et il a été obtenu avec une pression de 1,57 Torr, soit 209,3 Pa d'acétylène dans la cuve.

On peut voir que les résultats obtenus sont en très bon accord avec le spectre simulé pour les mêmes conditions expérimentales. Les résidus de la différence entre le spectre simulé et calculé ne dépasse pas les 1,74 %, pour un écart-type de 0,27 %.

Les deux zooms présentés montrent que la méthode de correction adaptative est suffisamment précise et exacte, ce qui permet d'observer les raies d'absorption les plus faibles. Chaque zoom montre une portion de 0,4 THz.

Sur ces spectres sont identifiées les différentes raies d'absorption de l'acétylène, et nous voyons qu'il est aisément possible de distinguer celles provenant de la bande froide $\nu_1 + \nu_3$ et des bandes chaudes $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4^1 - \nu_4^1$ et $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^1 - \nu_5^1$ de l'acétylène $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ ainsi que celles de la bande froide $\nu_1 + \nu_3$ de son isotopologue $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$.

Afin de se rendre compte de la précision de cette méthode, nous comparons la po-

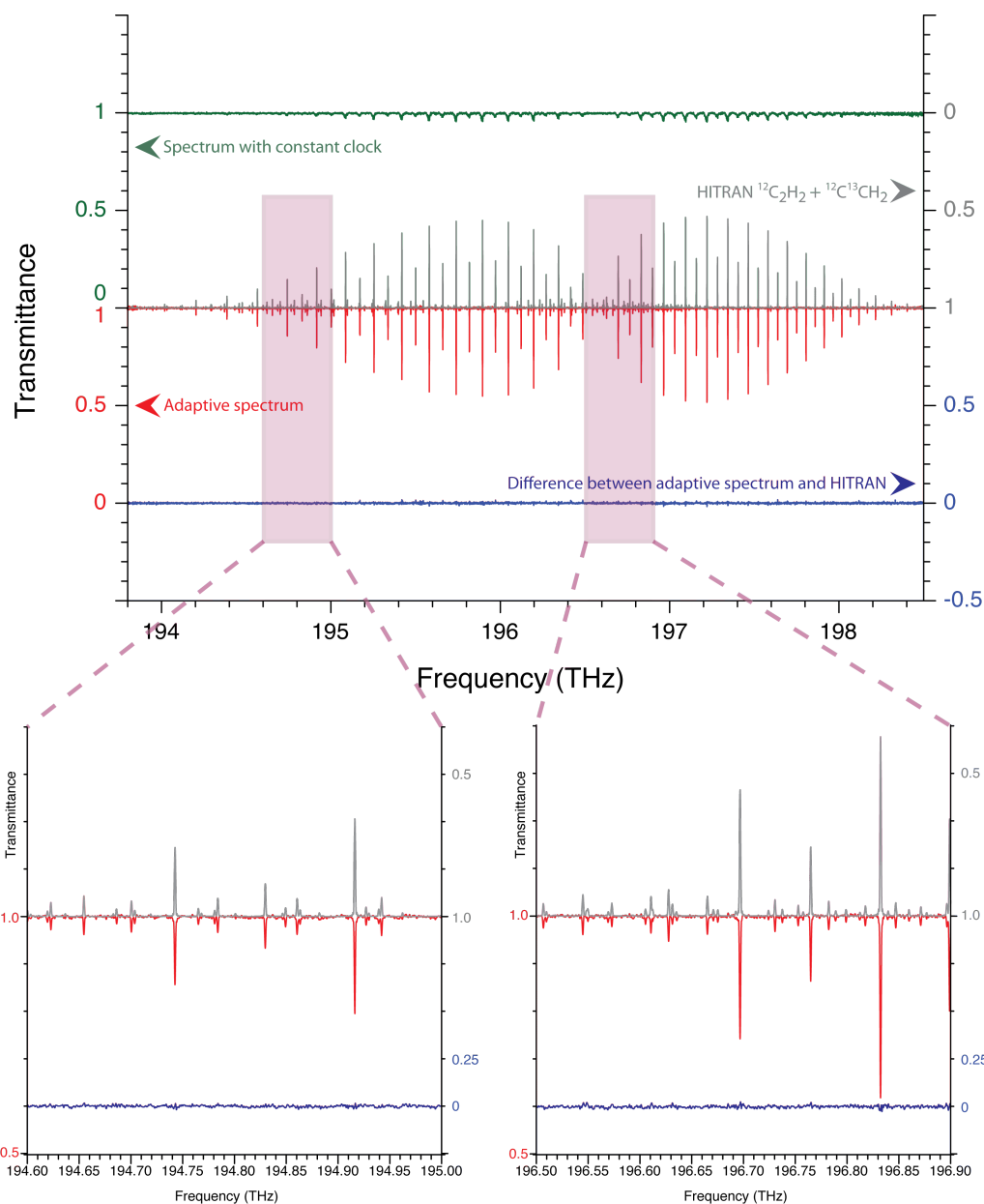


FIGURE V.29 – **A.** Spectre d'absorption de l'acétylène obtenu en moyennant 200 spectres enregistrés consécutivement. Ce spectre expérimental (en rouge) est comparé à un spectre simulé à partir de la base de données HITRAN pour les mêmes conditions (en gris). La différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé est tracée en bleu. En haut du graphe, le spectre correspondant au moyennage de 200 spectres enregistrés sans correction est également tracé (en vert). Le temps de mesure pour chaque spectre individuel est de 500 μ s, pour une limite de résolution apodisée de 1 GHz. **B.** Zoom sur deux différentes petites portions du domaine spectral (entre 194,6 THz et 195 THz et entre 196,5 THz et 196,9 THz), permettant d'apprécier la précision de la correction effectuée.

sition des lignes d'absorptions expérimentales avec celle donnée par la base de données HITRAN. L'échelle de fréquence de notre spectre expérimental est étalonnée sur les deux raies d'absorption P(14) et R(13) de la bande froide $\nu_1 + \nu_3$ suivant leur position

donnée dans la base de donnée HITRAN. Ensuite, chaque raie d'absorption est ajustée à l'aide d'une Gaussienne comme fonction modèle. La figure V.30 donne la valeur correspondant à la différence de position entre les raies du spectre simulé et celles du spectre expérimental. La valeur de l'écart type est de 7 MHz, pour un domaine spectral total de 3 THz, ce qui correspond à une précision de $2,3 \times 10^{-6}$ sur tout le domaine spectral d'émission des sources.

Si nous regardons la raie d'absorption située à 195,895 THz, sa largeur à mi-hauteur mesurée est de 1,215 GHz pour un rapport signal sur bruit de 170. Ce qui correspond à une précision de $\frac{1,215}{170} \simeq 7$ MHz. Cette valeur est cohérente avec l'écart type mesuré sur la figure V.30.

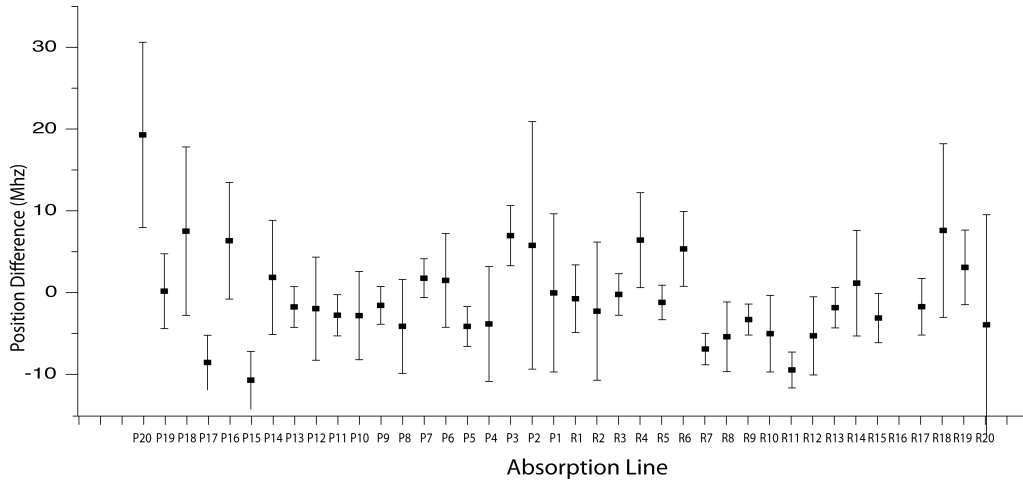


FIGURE V.30 – Différence entre la position des raies d'absorption du spectre expérimental observé et celle du spectre calculé à partir de la base de données HITRAN pour 40 raies d'absorption les plus intenses du spectre d'acétylène.

La figure V.31 montre deux positions différentes dans le spectre expérimental, entre 195 THz et 195,4 THz et entre 196,4 THz et 196,8 THz, où sont attribuées chacune des raies d'absorption. Nous pouvons identifier plusieurs bandes d'absorption de l'acétylène, et observer ainsi les branches P et R de la bande froide $\nu_1 + \nu_3$ et des bandes chaudes $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4^1 - \nu_4^1$ et $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^1 - \nu_5^1$ de l'acétylène $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, ainsi que de la bande froide $\nu_1 + \nu_3$ de l'isotopologue $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$.

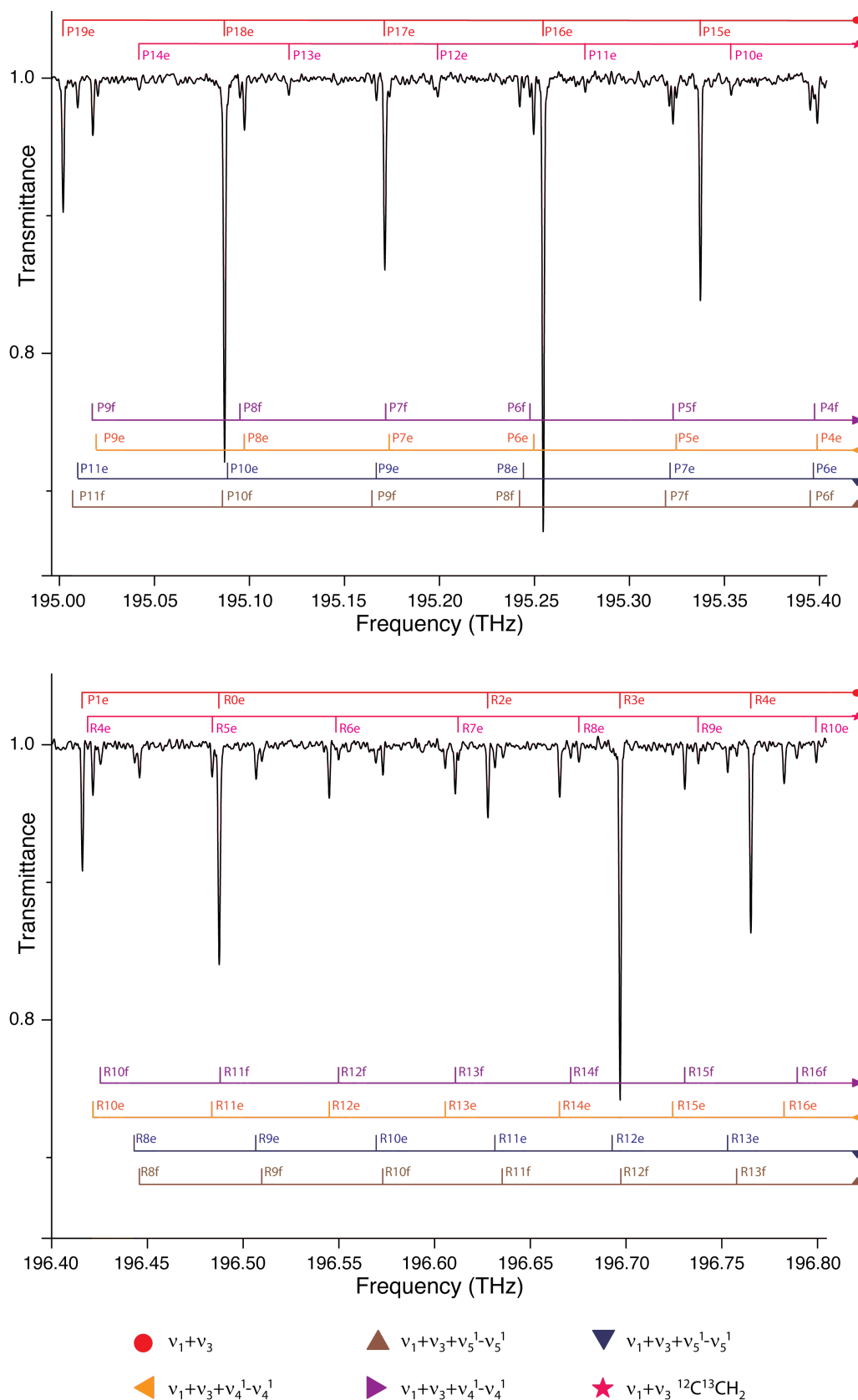


FIGURE V.31 – Deux portions du spectre expérimental correspondant au moyennage de 200 spectres enregistrés en 500 μs . Chaque raie d'absorption est attribuée à sa bande d'absorption correspondante.

Spectre d'acétylène à très haute limite de résolution

La partie précédente était consacrée à des spectres dont la limite de résolution était de l'ordre de la largeur Doppler de raies moléculaires observées à température ambiante. Nous allons voir maintenant que l'utilisation de la spectroscopie à deux peignes couplée à la méthode d'échantillonnage adaptatif permet d'enregistrer des spectres à très haute limite de résolution en un temps très court.

On peut augmenter le temps d'acquisition de l'interférogramme jusqu'à atteindre une limite de résolution égale à f_{rep} , qui est la limite imposée par le pas d'échantillonnage spectral. Toutefois, il est possible de réaliser une acquisition encore plus longue qui a pour effet d'affiner encore plus la largeur de raie instrumentale, sa largeur ultime étant seulement limitée par la largeur intrinsèque des dents des sources peigne de fréquence, ou, dans notre cas, de la précision de la correction adaptative. Cette particularité, qui est rendue plus facile avec la méthode d'échantillonnage adaptatif, procure des avantages en termes de rapport signal sur bruit, d'exactitude de l'échelle de fréquence, ou encore de mesure de profil. Dans le cas de la seconde méthode de correction adaptative, cela permet de vérifier que nous maintenons bien la cohérence entre les deux peignes de fréquences durant tout le temps de la mesure.

Le montage expérimental est exactement le même que celui décrit dans la section précédente, excepté que cette fois ci, l'intégralité de l'interférogramme enregistré pendant un temps T , qui est donc constitué de plusieurs maxima d'intensité séparés de $\frac{1}{\Delta f_{rep}}$, est utilisé lors de la transformation de Fourier. La correction se faisant en temps réel, l'interférogramme est corrigé lorsqu'il est enregistré, sans que des systèmes d'asservissements ou l'acquisition d'autres signaux de références ne soient nécessaires.

Pour cette expérience, le temps d'acquisition de l'interférogramme est allongé et devient d'environ 2,68 s (le signal d'horloge généré par la méthode adaptative étant de fréquence 100 MHz, nous souhaitons acquérir 2^{28} points de données, soit 268 435 456 éléments spectraux).

La différence de fréquence de répétition est de 346 Hz, ce qui conduit, pour un interférogramme constitué de plus de 268 millions de points, à plus de 900 maxima d'intensité qui correspondent à la superposition temporelle des impulsions des deux sources. À cet interférogramme sont ajoutés autant de zéros nécessaires pour arriver à un total de points de 2^{30} , soit un peu plus de 1 milliard, ce qui permet d'interpoler le spectre (ajout de zéros).

Le spectre obtenu en effectuant la transformation de Fourier de cet interférogramme s'étend sur plus de 12 THz, soit la largeur spectrale totale des sources utilisées, et est constitué de plus de 120 000 dents, qui sont espacées de la valeur f_{rep} , soit 100 MHz. Le spectre apparaît noir lorsqu'on le regarde dans sa totalité car les modes du peigne sont trop denses pour résoudre visuellement ce très grand nombre de dents individuelles à

cette échelle, comme nous le voyons sur la figure V.32(A). Pour cette mesure, la limite de résolution instrumentale apodisée, dans le domaine des fréquences optiques, c'est-à-dire la largeur de raie instrumentale mesurée, est de 200 kHz. Cela correspond à une largeur de raie de 0,7 Hz dans le domaine des radio-fréquences dans lequel le spectre hétérodyne est enregistré.

La même figure V.32 présente également trois zooms (A,B et C) correspondant à trois différentes portions du spectre, qui permettent d'apprécier la structure en dents de peigne qui commence alors à apparaître, de la même manière sur tout le domaine spectral (figure V.32(B)). La portion de spectre élargie correspond à un intervalle de 0,01 THz, soit 10 GHz (On effectue donc un zoom $\times 1200$). Un second zoom est effectué sur ces différentes portions du spectre (figure V.32(C)), permettant d'isoler une unique dent du peigne hétérodyne, ce qui permet d'apprécier la faible largeur de la raie instrumentale. Ce zoom montre maintenant une portion du spectre de 0,000003 THz, soit 3 MHz (On effectue donc un zoom $\times 3\,333$). Le zoom effectué dans la partie centrale correspond à une portion du spectre de 160 MHz (ici nous appliquons un zoom $\times 62,5$) pour permettre de voir l'écart de 100 MHz entre les dents du peigne.

Notons que la limite de résolution pourrait être encore augmentée en allongeant le temps d'acquisition. Cependant, un enregistrement supérieur à 3 s commence à montrer des erreurs de phase qui apparaissent sur les dents du peigne, ce qui laisse penser que la correction en l'état n'est plus assez précise pour compenser toutes les fluctuations des sources femtosecondes. La cohérence entre les deux peignes est donc perdue au delà de ce temps de mesure. De plus, la lente dérive en fréquence des lasers femtosecondes fait que sur un temps d'acquisition plus long, les signaux de battements enregistrés grâce aux systèmes de détection se retrouvent aux limites de la bande passante des filtres électroniques. Une solution pourrait consister à appliquer une boucle de rétroaction lente agissant sur la fréquence de répétition des sources par le biais de la céramique piézoélectrique permettant de modifier la longueur de la cavité pour contenir les signaux de battement à l'intérieur de la bande passante des filtres électroniques.

Un autre problème est le temps de traitement nécessaire pour effectuer la transformée de Fourier. Même si l'interférogramme enregistré est déjà corrigé et n'a pas besoin de traitement numérique *a posteriori*, le très grand nombre de points qui le compose fait que sa transformation de Fourier est longue à calculer (beaucoup plus longue que le temps de mesure lui-même).

Dans le cas du spectre présenté dans la figure V.32, la transformation de Fourier, effectuée à l'aide d'un ordinateur de bureau récent doté de suffisamment de mémoire vive, de l'interférogramme constitué de 2^{30} points (l'interférogramme est constitué de 268 millions de points, mais à ceux-ci s'en ajoute un certain nombre pour l'ajout de zéros, qui permet d'interpoler le spectre), prend environ 120 s.

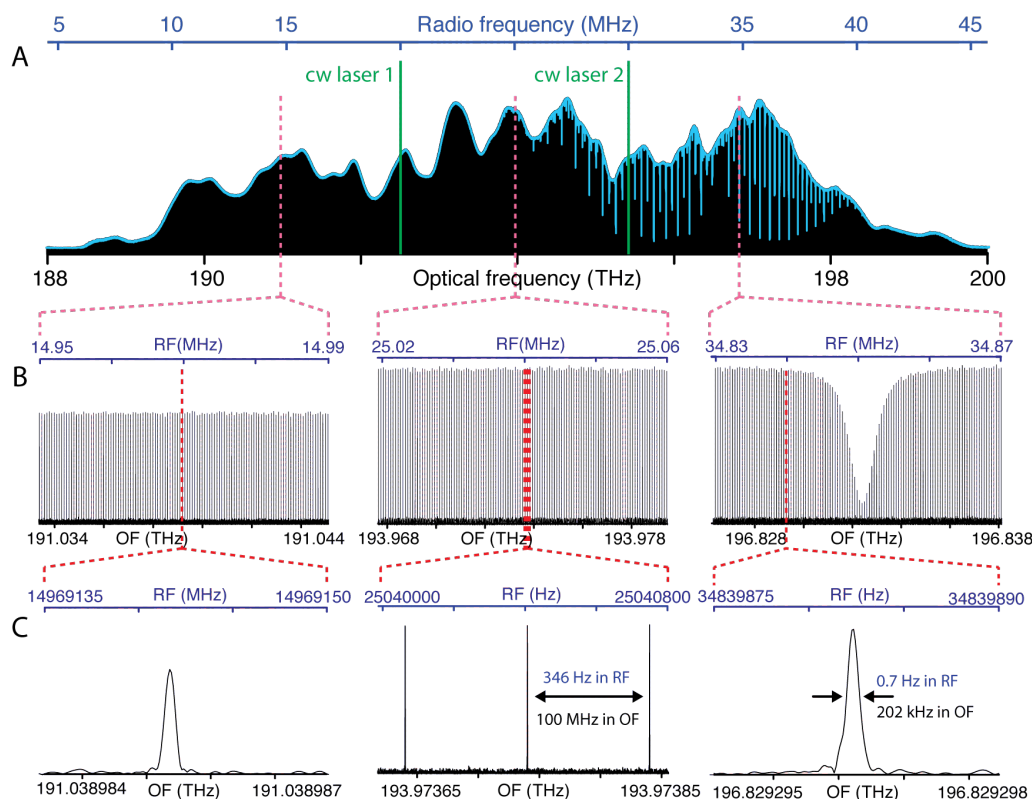


FIGURE V.32 – Le spectre, mesuré en 2,68 s, couvre la totalité du domaine spectral des sources Erbium. Sur la première ligne, le maximum de chaque dent du peigne est tracé en bleu, révélant ainsi le spectre d'absorption de l'acétylène à une résolution de $f_{rep} = 100$ MHz. Les positions des deux lasers continus utilisés pour la méthode de correction adaptative sont représentées en vert. La deuxième ligne montre plusieurs zooms ($\times 1\,200$) à différents endroits du spectre, permettant de voir apparaître la structure en dent de peigne. La troisième ligne présente un niveau de zoom plus important ($\times 4\,000\,000$ par rapport au spectre total pour les colonnes de gauche et de droite et $\times 75\,000$ au milieu) qui permet d'apprécier la limite de résolution de la raie instrumentale, qui est de 202 kHz.

On peut cependant noter que plus de 85 % de ce temps est occupé par la lecture et l'écriture du fichier (dont la taille est d'environ 8,5 Go), et que la transformation de Fourier elle-même ne prend qu'environ 15 s.

Le fait que les dents du peigne hétérodyne soient résolues et que nous puissions atteindre une telle limite de résolution de raie instrumentale prouve que notre méthode de correction adaptative conserve la cohérence entre les deux peignes de fréquence tout au long de la durée de la mesure expérimentale.

V.3.4 Discussion

Récapitulons ici brièvement les performances permises par l'utilisation de notre méthode d'échantillonnage adaptatif couplé à un interféromètre à deux peignes de fréquences. Cette méthode permet d'avoir des sources lasers fonctionnant sans aucun as-

servissement, tout en procurant un résultat très précis et exact, ce qui simplifie considérablement la technique de spectroscopie à deux peignes de fréquences.

La correction de l'interférogramme se fait en temps réel, de manière analogique, et permet l'enregistrement d'un spectre corrigé sur toute la plage spectrale des sources femtosecondes en $500\ \mu\text{s}$ pour une limite de résolution de 1 GHz. Seulement, le rapport signal sur bruit d'un unique spectre obtenu est faible puisqu'il est en moyenne d'environ 20. Le faible rapport signal sur bruit est surtout dû aux lignes à retard utilisées et au nombre de composants électroniques. L'emploi de lignes à retard optiques et l'amélioration de la partie électronique pourrait potentiellement permettre d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. Cependant, la reproductibilité et la fiabilité de la méthode de correction adaptative permet l'enregistrement de multiples spectres consécutivement, dont le moyennage conduit à une amélioration significative du rapport signal à bruit. Nous pouvons ainsi enregistrer 200 spectres, ce qui porte le rapport signal sur bruit à près de 170 pour un temps de mesure effectif de 100 ms. Dans ce cas, le NEA par élément spectraux atteint est de $1 \times 10^{-7}\ \text{cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$.

Ce résultat permet de détecter plusieurs bandes d'absorption de l'acétylène, ainsi que la bande d'absorption de son isotopologue $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$, et la comparaison avec un spectre simulé à partir de la base de données HITRAN montre un erreur restant en dessous de 1,75 % (pour un écart-type de 0,27 %).

Les performances en terme de rapidité de notre interféromètre présenté ici sont largement supérieures à celles d'un spectromètre de Fourier traditionnel basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. Tirant avantage de la spectroscopie à deux peignes de fréquences, il permet l'acquisition de spectres exempts d'erreurs de phase en quelques centaines de microsecondes pour des limites de résolution de l'ordre du GHz, grâce à la correction adaptative se faisant en temps réel. La différence de chemin optique nécessaire à l'acquisition d'un spectre à résolution identique avec un spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson serait de 48 cm, donc, pour un miroir se déplaçant à $0,5\ \text{cm.s}^{-1}$, le temps de mesure serait de 48 s pour un même rapport signal sur bruit. Dans notre cas le temps de mesure est donc réduit d'un facteur 10^5 .

Nous avons vu qu'avec des temps d'acquisitions plus long, il est possible d'atteindre une largeur de raie instrumentale apodisée de 200 kHz avec la méthode de correction adaptative. Même si cette valeur ne s'applique qu'à l'observation des dents du peignes, le spectre d'absorption demeurant toujours échantillonnée à la fréquence de répétition des sources laser, il est intéressant d'être en mesure d'observer avec précision la structure en dents du peigne radio-fréquence. En effet, cela permet de se rendre compte de la cohérence entre les deux sources qui est maintenue. Les peignes de fréquences que nous utilisons ne sont pas asservis, et dérivent au cours de l'acquisition. Toutefois, la cohérence entre eux est maintenue pour des temps de mesures jusqu'à 3 s, qui est donc la durée sur laquelle la méthode de correction adaptative fonctionne.

La figure V.33 montre la mesure de la linéarité de l'écart entre les dents du peigne hétérodyne. Pour cela, chaque dent du peigne a été ajustée par une fonction sinus cardinal puis la position du maximum d'intensité a été enregistrée. La figure de gauche présente l'écart entre deux dents successives en fonction de la position fréquentielle dans le spectre. Nous pouvons voir qu'il n'y a aucune évolution chromatique et donc que la distance entre deux dents successives reste constante sur la totalité de l'étendue spectrale. La figure de droite représente la distribution de cet écart entre deux dents, ainsi que son ajustement avec une loi normale centrée en 99,9999991274 MHz et avec un écart-type σ de 970,3 Hz.

L'écart entre deux dents du peigne successives est donc conservé sur tout le domaine spectral d'émission des sources femtosecondes. L'écart entre deux dents du peigne radio-fréquence étant théoriquement égal à Δf_{rep} , cela signifie que la différence entre les fréquences de répétition des deux peignes est virtuellement maintenue constante.

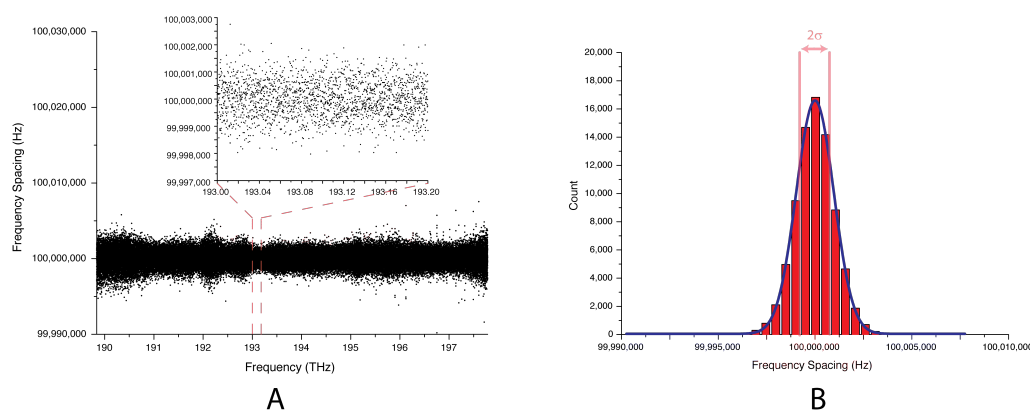


FIGURE V.33 – **A.** Mesure de l'écart fréquentiel entre deux dents du peigne consécutives donné en fonction de la position dans le domaine spectral des sources. **B.** Distribution de l'écart en fréquence. Cette distribution suit une loi normale de moyenne 99,9999991274 MHz avec un écart-type de 970,3 Hz.

Le fait de résoudre de cette façon les raies du peigne hétérodyne permet également de constituer une échelle de fréquence relative très facilement puisque nous savons que les dents de ce peigne sont espacées de f_{rep} dans le domaine des fréquences optiques (ou Δf_{rep} dans le domaine des radio-fréquences). La position d'une raie d'absorption observée peut être retrouvée facilement à l'aide des données existantes et la position de l'échelle de fréquence peut en être alors déduite aisément.

On peut également mentionner que d'atteindre de telles limites de résolutions instrumentales permet de réduire les effets de la fonction d'appareil sur le profil des raies d'absorption que nous observons, puisque la fonction d'appareil, avec laquelle le spectre est convolué, est désormais très étroite.

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption par transformation de Fourier clas-

sique, la diminution de la largeur de raie instrumentale au-delà de la largeur intrinsèque des raies d'absorption conduit à une dégradation du rapport signal à bruit. Cette limite de résolution instrumentale dépassée, les contributions spectrales d'intérêt deviennent plus faibles que les perturbations, et chaque point de l'interférogramme enregistré au-delà de cette limite ne contribue au spectre que par une augmentation du bruit.

Au contraire, en spectroscopie de Fourier à deux peignes, lorsque la limite de résolution instrumentale devient plus faible que la fréquence de répétition du peigne, le spectre change pour devenir un spectre d'émission, composé d'une multitude de raies discrètes et équidistantes extrêmement fines qui subissent une atténuation lorsque le faisceau traverse le milieu d'analyse. Avec ce changement, on gagne une propriété intéressante de la spectroscopie d'émission qui est que le rapport signal sur bruit augmente lorsque la résolution s'améliore.

En effet, l'interférogramme peut être vu comme une somme discrète de contributions sinusoïdales qui constituent les composantes de Fourier du spectre. L'allongement du temps de mesure de cet interférogramme permet alors d'accroître l'amplitude de ces fréquences spécifiques dans le spectre.

En utilisant un spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson, obtenir un spectre à une résolution de 100 MHz pour le même domaine spectral contenant 10^5 éléments, requerrait au minimum quelques heures d'enregistrement. Alors que, dans notre cas, l'acquisition demande moins de 3 millisecondes.

De plus, des largeurs de raies instrumentales extrêmement faibles, de quelques centaines ou dizaines de kHz, sont complètement impossibles à atteindre avec un spectromètre de Fourier classique. Cela nécessiterait effectivement, à titre de comparaison, pour arriver à enregistrer un spectre avec une limite de résolution instrumentale de 200 kHz en 2,68 s, d'avoir un miroir mobile parcourant une distance de 1,3 km à une vitesse de 490 m.s^{-1} .

V.4 Comparaison avec la littérature

Nous allons comparer dans cette partie les résultats que nous avons obtenu avec la seconde méthode de correction adaptative avec ceux obtenus par d'autres approches de spectroscopie à deux peignes.

Dans l'expérience réalisée par Coddington et al. en 2008 [115], qui met en jeu des sources lasers femtosecondes dont les deux degrés de liberté sont stabilisés, l'interférogramme enregistre la totalité du spectre par portions de 2 nm, chacune requérant 1 s de temps de mesure pour chacun des 5 spectres moyennés.

Le rapport signal sur bruit obtenu dans ce cas est de 120, alors qu'il ne serait que d'environ 35 dans notre cas, mais le temps de mesure est alors de 5 minutes pour une largeur de raie de 2,3 GHz dans l'expérience de Coddington, alors qu'il serait, pour un moyennage de 5 spectres, seulement de 12 ms dans notre cas pour une largeur de raie de 1 GHz (cette valeur du temps de mesure incluant les temps morts entre les différents interférogrammes enregistrés). L'erreur de position des raies d'absorption est dans les deux cas du même ordre de grandeur (9 MHz contre 7 MHz). Toutefois, dans l'expérience décrite par Coddington et al., il s'agit d'un auto-étalonnage.

Un enregistrement sur une durée de 1 s montre un peigne dans le domaine radio-fréquence dont les dents sont résolues, avec une limite de résolution instrumentale non apodisée de 1 Hz correspondant à une limite de résolution instrumentale dans le domaine optique de 90 kHz. Dans notre cas, une acquisition deux fois plus longue permet d'enregistrer simultanément la totalité du domaine spectral d'émission soit plus de 12 THz (90 nm), pour une largeur de raie instrumentale apodisée du même ordre de grandeur, soit 0,7 Hz dans le domaine des radio-fréquences, ce qui correspond à 200 kHz dans le domaine des fréquences optiques. Pour ce spectre, la largeur de raie non apodisée est de 114 kHz dans le domaine des fréquences optiques, donc de 0,4 Hz dans le domaine des radio-fréquences.

Évidemment, le fait de n'utiliser aucun système d'asservissement est un grand avantage sur la technique décrite dans [115], qui utilise un procédé de stabilisation des degrés de liberté des peignes de fréquences très complexe. Effectivement, celui-ci nécessite, au-delà des systèmes électroniques qui doivent être suffisamment performants, l'emploi de deux lasers continus dont l'un possède une largeur de raie de l'ordre du Hz qui est asservi à une cavité de très haute finesse, et l'autre qui est asservi à un peigne de fréquences auto-référencé. Un tel degré de complexité rend l'utilisation de ce dispositif ardue en dehors d'un laboratoire de métrologie.

Dans leur expérience plus récente, en 2010, Coddington et al. [119] réalisent le même type d'expérience en utilisant le moyennage pour augmenter le rapport signal à bruit. Ils obtiennent un spectre sur une plage spectrale de 9 THz autour de 192,5 THz en 45 minutes, un moyennage de 200 000 interférogrammes étant réalisé pour chaque portion de 2 nm du spectre (en 60 s). Le spectre résultant contenant 41 000 éléments spectraux possède un rapport signal sur bruit de 2 600. Dans notre expérience, nous réalisons le moyennage de 200 spectres enregistrés chacun en 0,5 ms, conduisant à un spectre contenant 21 000 éléments spectraux pour un rapport signal à bruit final de 170. Dans notre cas, le temps d'acquisition est 4 600 fois plus court. Le rapport signal sur bruit évoluant selon la racine carrée du temps de mesure, cela correspondrait à un rapport signal sur bruit environ 68 fois plus faible ($\sqrt{4\,600} = 67,82$). L'expérience présentée dans cette thèse montre qu'il est en réalité 15 fois plus faible.

Plus récemment, Zolot et al. [133] rapportent en 2012 une expérience de spectroscopie à deux peignes avec des sources entièrement stabilisées pour laquelle un spectre

s'étendant de 177 THz à 220 THz est mesuré en 122 min pour une largeur de raie instrumentale du peigne radio-fréquence de 1 Hz (la limite de résolution spectrale étant de 100 MHz). Le rapport signal sur bruit s'élève alors à plus de 100 pour les 4×10^5 éléments spectraux.

Dans cette expérience, chacun des deux peignes est asservi à une paire de lasers continus stabilisés sur une cavité de référence, dont les fréquences absolues sont mesurées à l'aide d'un peigne de fréquences métrologique séparé, lui-même référencé sur un maser à hydrogène. L'échantillon de gaz est contenu dans une cuve multipassage correspondant à 30 m.

Avec notre méthode de correction adaptative, nous mesurons un spectre dont la plage spectrale est 4 fois moins importante, mais avec un temps de mesure 2700 fois plus court. L'accord entre les résultats obtenus par Zolot et al. et les spectres simulés sont du même ordre de grandeur que pour notre méthode. Les résidus se situent entre 1 % et 2 % (inférieurs à 1.74 % dans notre cas), et les positions des raies ont une incertitude de 10 MHz (dans notre cas, la valeur est similaire).

On peut comparer aussi nos résultats à ceux obtenus par Giaccari et al. en 2008 [116] utilisant une correction *a posteriori* à l'aide de signaux de références enregistrés en même temps que l'interférogramme, où un spectre ayant une limite de résolution de 2 GHz est enregistré en 17 ms (500 μ s pour un spectre ayant une limite de résolution de 1 GHz dans notre cas).

Dans une expérience plus récente, en 2012, Roy et al. [134] présentent un spectre ayant un rapport signal sur bruit de 316 000, étant le moyennage de 7,5 millions de spectres corrigés *a posteriori*, et correspondant à une acquisition d'une durée de 24 h, effectuée à l'aide d'une carte FPGA. Cette méthode permet de corriger un très grand nombre de spectres consécutivement. Un spectre est donc ici enregistré en 11,5 ms pour une limite de résolution de 100 MHz, alors que dans notre cas, cette limite de résolution requerrait un temps de mesure de 5 ms.

Nous pouvons également effectuer la comparaison avec l'expérience rapportée par Deschênes et al. en 2010 [121]. Dans leur cas, les sources laser femtosecondes ne se voient appliquer qu'une stabilisation lente de la fréquence de répétition, et la correction des erreurs de phase se fait par calcul numérique *a posteriori*. Ceci a bien entendu l'inconvénient de nécessiter quatre signaux à enregistrer en plus, simultanément de l'acquisition de l'interférogramme. L'acquisition se fait alors sur 2 secondes pour un spectre couvrant ici tout le domaine spectral d'émission des sources, et ayant une limite de résolution non apodisée dans le domaine des radio-fréquences de 0,6 Hz (600 kHz dans le domaine des fréquences optiques).

Bien que les résultats soient du même ordre de grandeur que dans notre cas, le fait de devoir traiter numériquement un nombre aussi important de données (250×10^6 éléments pour chacun des signaux) pour corriger l'interférogramme rend le temps de calcul pour obtenir le spectre beaucoup plus long.

De plus, dans les trois expériences rapportées dans [116, 134, 121], il n'y a pas de comparaisons avec des spectres simulés obtenus à l'aide de données moléculaires connues

ou avec des spectres obtenus par d'autres méthodes de spectroscopie validées. Ceci rend la comparaison entre ces résultats et notre méthode d'échantillonnage adaptatif difficile.

V.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre deux méthodes de correction adaptative pour la technique de spectroscopie à deux peignes de fréquences permettant d'enregistrer des spectres exempts d'erreurs de phase sans asservissement des sources ou de calcul *a posteriori*. La première méthode n'utilise qu'un signal d'horloge externe, généré en employant le signal de battement entre deux dents des deux peignes, pour effectuer la correction. Cependant, les résultats obtenus, aux environs de $1,5\ \mu\text{m}$, ne satisfont pas le besoin d'une méthode permettant d'obtenir des spectres sans distorsions puisque cette première méthode n'est fonctionnelle que sur une plage spectrale limitée à 3 THz autour de la fréquence du laser continu utilisé pour générer le signal d'horloge. Cette première méthode a toutefois été étendue à un autre domaine spectral (aux alentours de 520 nm), permettant ainsi de montrer qu'il est possible d'employer cette technique avec un laser continu dont la fréquence d'émission est située dans le domaine spectral des sources femtosecondes alors que l'expérience de spectroscopie se fait en employant des faisceaux doublés en fréquences.

La deuxième méthode de correction adaptative que nous avons présentée, légèrement plus sophistiquée que la première, permet quant à elle une correction des erreurs de phase sur tout le domaine spectral des sources employées en temps réel. Les résultats expérimentaux, obtenus autour de $1,5\ \mu\text{m}$, montrent un très bon accord avec les simulations correspondantes. La possibilité de moyenner les spectres acquis consécutivement permet d'améliorer le rapport signal sur bruit et que celui-ci atteigne 170, pour un temps de mesure total de 580 ms et avec une limite de résolution apodisée de 1 GHz. L'erreur sur l'intensité des raies est mesurée et reste alors inférieure à 1,74 %, et l'incertitude sur leurs positions est de 7 MHz. Nous montrons de plus que la cohérence entre les deux peignes de fréquences peut être maintenue beaucoup plus longtemps, jusqu'à près de 3 s. Néanmoins, la dérive des sources femtosecondes empêche de faire des acquisitions plus longues.

Toutefois, quelques problèmes sont soulevés par cette méthode, notamment le faible rapport signal sur bruit pour un spectre individuel, qui n'est que de 20 pour un spectre enregistré en $500\ \mu\text{s}$. Ceci limite inéluctablement la sensibilité de la méthode pour une utilisation en temps réel ou sans moyenner les spectres. Cependant, il est possible d'employer différents procédés pour augmenter la sensibilité, comme l'utilisation d'un système de détection différentiel, d'une cuve multi-passage ou d'une cavité de haute finesse [7, 8], et nous pouvons imaginer d'appliquer la méthode de correction adaptative

conjointement à l'une d'entre elles.

Un autre problème provient du fait de l'utilisation de nombreux filtres et autres composants électroniques pour la génération des signaux de référence permettant la correction adaptative. Ces filtres possèdent un délai de groupe électronique qu'il faut compenser pour obtenir des signaux corrects. Cela peut se faire grâce à l'utilisation de lignes à retard passives, mais celles-ci présentent deux inconvénients : tout d'abord, le rapport signal sur bruit en sortie est diminué, et ensuite, ces lignes à retard agissent comme un filtre passe bas ayant une fréquence de coupure aux alentours de 30 MHz, et atténuent donc les fréquences du spectre hétérodyne au delà.

L'utilisation de filtres électroniques présentant un délai moindre pourrait permettre d'employer moins de lignes à retard et donc d'améliorer le rapport signal sur bruit. Il est également possible d'envisager d'appliquer un retard au signal interférométrique à l'aide d'une ligne à retard optique, ce qui permettrait d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit, et d'éliminer le filtre passe bas apparaissant dans le cas d'une ligne à retard électronique. Toutefois, cela n'est pas simple à réaliser expérimentalement car il est nécessaire que cette ligne à retard optique n'introduise pas de chirp.

Nous avons vu (IV.4.3) que l'asservissement sur une référence radiofréquence n'est pas suffisante en elle-même pour pouvoir utiliser la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences. Cependant, son emploi en même temps que la méthode de correction adaptative proposée ici procure l'avantage d'avoir alors un auto-étalonnage du spectre mesuré.

Nous pouvons tout de même conclure que la méthode de spectroscopie adaptative à deux peignes développée au cours de cette thèse est fiable, reproductible, simple à mettre en œuvre et permet d'enregistrer des spectres exempts de distorsions en des temps extrêmement courts sur une large plage spectrale, et ce sans avoir besoin d'asservir les sources lasers employées ou d'effectuer un traitement numérique *a posteriori* des données.

. VI .

SPECTROSCOPIE AVEC UN PEIGNE DE FRÉQUENCES DANS L'INFRAROUGE MOYEN

LE CHAPITRE précédent a démontré la faisabilité d'une méthode de correction simple à mettre en œuvre et efficace qui, appliquée à la spectroscopie à deux peignes de fréquences, permet d'exploiter tout le potentiel de celle-ci (notamment le temps de mesure extrêmement court). Cette méthode a été démontrée dans les domaines de fréquences allant du visible au proche infrarouge, du fait de la facilité d'obtenir des sources peignes de fréquences, qui ont été développées dans ces régions spectrales. Néanmoins, la possibilité de voir les peignes de fréquences se développer dans la région spectrale de l'infrarouge moyen serait d'un grand intérêt pour la spectroscopie moléculaire. En effet, en transposant la méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences dans l'infrarouge moyen, il serait alors possible de bénéficier de tous ses avantages dans une région spectrale privilégiée pour la spectroscopie optique d'absorption. Ainsi, une potentielle amélioration de la précision, de la sensibilité, du temps de mesure et éventuellement de la largeur spectrale du domaine d'analyse simultanée par rapport aux instruments existants, pourrait conduire à des outils de spectroscopie novateurs dans une région spectrale importante.

Nous passons en revue dans ce chapitre les différentes méthodes qui sont explorées à l'heure actuelle pour obtenir des peignes de fréquences dans le domaine de l'infrarouge moyen, puis nous nous attardons plus particulièrement sur la méthode de génération de différence de fréquences qui a été utilisée au cours de cette thèse. Nous présentons ensuite les résultats obtenus grâce à cette nouvelle source peigne de fréquences.

Domaine spectral	Infrarouge proche	Infrarouge moyen
Molécules	$0.8 - 2 \mu m$	$2 - 10 \mu m$
C_2H_2	8 430	150 550
CH_4	840	132 490
CO	14	271 000
CO_2	11	2 107 750
H_2O	15 055	180 665
HCl	7 230	301 110
NO	33	15 055

TABLE VI.1 – *Intensité maximale des raies d'absorption à 296 K pour quelques molécules (en $cm.mol^{-1}$) d'après [130]*

VI.1 Intérêt de l'infrarouge moyen pour la spectroscopie d'absorption

L'infrarouge moyen, entre $2 \mu m$ et $10 \mu m$ est une région spectrale très intéressante pour la spectroscopie d'absorption et par extension pour de nombreux domaines des sciences et technologies, en raison de la présence de fortes transitions vibrationnelles fondamentales pour un nombre important de molécules intéressantes. La figure VI.1 montre l'intensité des raies d'absorption pour différentes molécules dans cette région spectrale.

La spectroscopie dans l'infrarouge moyen a donc l'avantage d'être un outil performant pour aider à la compréhension des structures moléculaires mais aussi un outil non invasif permettant le diagnostic de systèmes, en phase gazeuse, liquide ou solide, pouvant avoir un intérêt physique, chimique ou biologique.

De plus, la présence de fenêtres atmosphériques (pour $3 - 5 \mu m$ et $8 - 13 \mu m$), pour lesquelles l'atmosphère terrestre présente un minimum d'absorption, peut être exploitée pour faciliter la détection de traces de gaz naturels ou de gaz toxiques, jusqu'à des sensibilités atteignant la partie par milliard. Cette particularité confère à la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen la possibilité d'être un outil privilégié pour de nombreuses applications atmosphériques, industrielles ou de sécurité.

Les transitions dans le domaine de l'infrarouge moyen sont 1 à 4 ordres de grandeurs plus intenses que dans le domaine de l'infrarouge proche. Le tableau VI.1 montre, à titre de comparaison, l'intensité des raies d'absorptions pour certaines molécules dans l'infrarouge proche et dans l'infrarouge moyen.

L'extension de la technique de spectroscopie à deux peignes de fréquences dans cette région spectrale pourrait potentiellement permettre d'exploiter complètement les avantages de celle-ci en complément de l'intérêt du moyen infrarouge. Toutefois, les

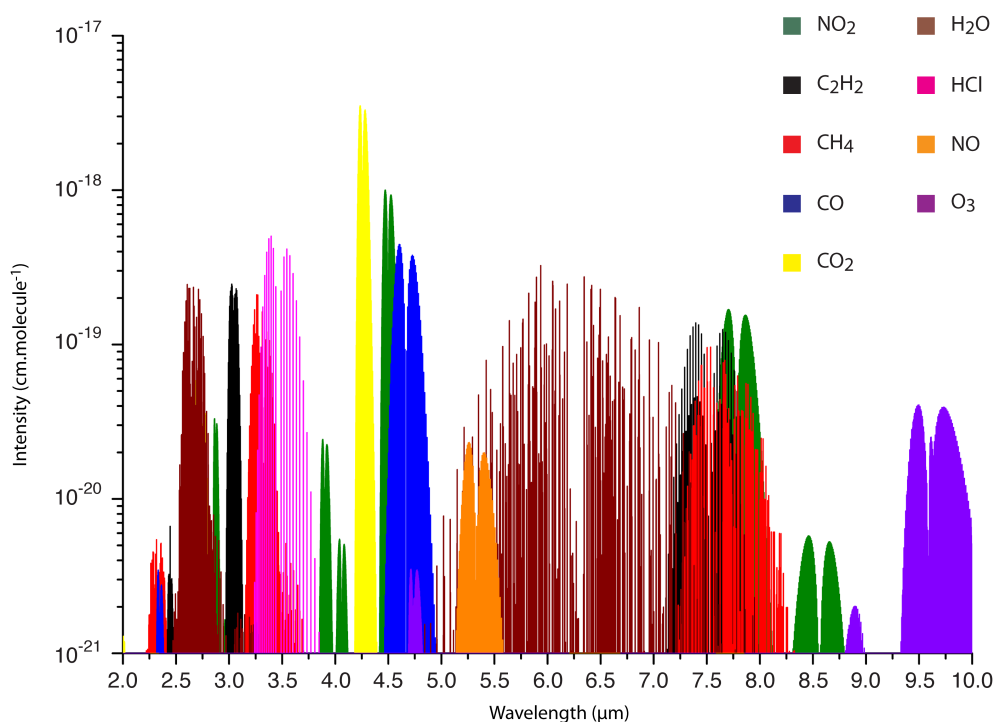


FIGURE VI.1 – *Intensité des raies d'absorptions pour neuf différentes molécules en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen. Ces différentes intensités sont tracées selon les données fournies par [130].*

sources lasers femtoseconde dans cette région sont encore au stade de développement, et plusieurs moyens permettant d'obtenir des peignes de fréquences à ces longueurs d'onde sont étudiés.

VI.2 Dispositifs permettant d'obtenir des peignes de fréquences dans l'infrarouge moyen

Plusieurs moyens ont été développés jusqu'à présent [135] pour obtenir des dispositifs prêts à pallier le manque de sources femtosecondes dans l'infrarouge moyen. La figure VI.2 montre un récapitulatif des différentes méthodes permettant de générer un peigne de fréquences dans le domaine de l'infrarouge moyen qui sont décrites succinctement par la suite.

VI.2.1 Laser femtoseconde émettant directement dans l'infrarouge moyen

L'utilisation de sources à modes verrouillés en phase émettant directement dans cette région spectrale est possible, avec par exemple le développement de sources lasers solides à base de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ [77]. Ce type de source peut permettre l'obtention de

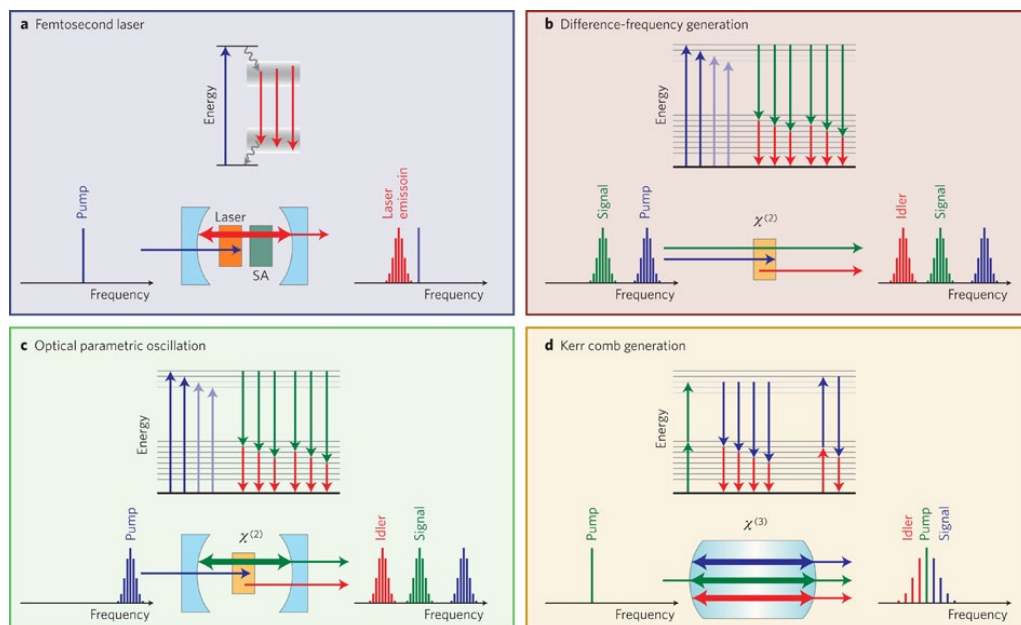


FIGURE VI.2 – Figure reproduite d'après [135]. Différentes approches pour la génération de peignes de fréquences dans l'infrarouge moyen. **(a)**. Laser femtoseconde émettant directement dans l'infrarouge moyen. L'inversion de population a lieu dans le milieu amplificateur (en orange) grâce à l'énergie apportée par la source de pompage. La cavité résonnante contient un absorbant saturable (SA) qui entraîne l'apparition de courtes impulsions dans la cavité, et le spectre de la lumière émise en sortie constitue un peigne de fréquences. **(b)**. Génération de différence de fréquences. Un phénomène de mélange non linéaire dû à la susceptibilité d'ordre deux du milieu (χ^2) a lieu entre les modes du peigne signal et ceux du peigne pompe, conduisant à la génération de plusieurs différences de fréquences formant le peigne de fréquences complémentaire (idler) dans l'infrarouge moyen. **(c)**. Oscillateur paramétrique optique. Un milieu non linéaire possédant une susceptibilité d'ordre deux est placé dans un résonateur optique, procurant ainsi le gain pour les modes signal et complémentaire. Lorsque le gain dépasse les pertes dans le résonateur, l'amplification des ondes générées devient possible. **(d)**. Génération de peigne par effet Kerr (microrésonateurs). Le résonateur est un milieu non linéaire de susceptibilité d'ordre trois, pompé par une source continue émettant dans l'infrarouge moyen. Des bandes latérales constituées du signal et du complémentaire sont alors générées en cascade grâce à un phénomène de mélange à quatre ondes.

peignes de fréquences sur un domaine spectral pouvant s'étendre de 2 à 2,9 μm . Des expériences de spectroscopie à deux peignes faisant usage de telles sources ont déjà été mises en œuvre [136], notamment lors du travail de thèse de Birgitta Bernhardt [8] et Patrick Jacquet [7], dans lesquelles les sources présentent un spectre d'émission allant de 2,35 à 2,52 μm . Bien que la stabilité de ces sources limite la sensibilité maximale pouvant être obtenue, ce dispositif a montré que ces sources sont en mesure d'être utilisées dans un système de spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences.

Le développement de sources lasers fibrées émettant directement dans l'infrarouge

moyen est également étudié. Une des solutions envisagée est l'utilisation par exemple de fibres dopées au Thulium [137, 138] qui peuvent permettre la génération de peignes de fréquences autour de $2\text{ }\mu\text{m}$, ce qui demeure dans l'infrarouge proche.

L'avantage des sources lasers solide émettant directement dans l'infrarouge moyen est la puissance de sortie, qui peut être relativement élevée. De plus, ces systèmes restent plutôt simples à mettre en œuvre. Cependant, le domaine d'émission est pour l'instant limité à des longueurs d'onde proches de l'infrarouge proche, et l'instabilité et la difficulté de reproduire le fonctionnement des sources laser nuisent à leur utilisation en spectroscopie à deux peignes de fréquences.

VI.2.2 Oscillateur paramétrique optique

Une autre possibilité est d'utiliser un oscillateur paramétrique optique pour obtenir un peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen à partir d'un peigne de fréquences dans une région spectrale plus facile d'accès, comme le visible ou l'infrarouge proche.

Plusieurs expériences ont été menées dans cette direction [139, 140, 141]. Une source laser femtoseconde est utilisée alors comme pompe pour le milieu non linéaire, placé dans un résonateur optique, qui crée le gain non linéaire pour les ondes signal et complémentaire. Ce type de dispositif permet à l'heure actuelle d'obtenir des peignes de fréquences dans l'infrarouge moyen s'étendant sur une octave. Par exemple, dans [142], Leindecker et al. montrent qu'il est possible d'obtenir une largeur spectrale en sortie de l'oscillateur paramétrique optique s'étendant de $2,6\text{ }\mu\text{m}$ à $6,1\text{ }\mu\text{m}$, pour une puissance moyenne de 37 mW. Le milieu non linéaire utilisé est un cristal de GaAs, pompé par un laser femtoseconde à fibre dopée au Thulium, émettant des impulsions de 93 fs à une cadence de 75 MHz.

L'utilisation d'oscillateurs paramétriques optiques permet d'atteindre des puissances dans l'infrarouge moyen (entre 2 et $5\text{ }\mu\text{m}$) de l'ordre du Watt, toutefois, leur emploi s'avère complexe et assez onéreux.

VI.2.3 Microrésonateurs

Récemment, une nouvelle approche pour obtenir des peignes de fréquences utilisant des microrésonateurs s'est développée, d'abord dans le domaine de l'infrarouge proche [84, 143], puis dans le domaine de l'infrarouge moyen [144]. Des oscillations paramétriques particulières peuvent en effet être utilisées pour générer un peigne de fréquences à l'intérieur d'un micro-résonateur optique, constitué d'un anneau d'un diamètre inférieur au millimètre pouvant accueillir des modes de galerie (*whispering gallery modes*). Les facteurs de qualité pouvant être atteints sont très élevés (plus de

10^9), correspondant à une finesse atteignant typiquement 10^6 . L'apparition de phénomènes non-linéaires dus à la susceptibilité d'ordre trois du milieu constituant le micro-résonateur permet la génération d'ondes signal et complémentaire. Mieux, un laser de pompage monochromatique peut donner naissance non pas à une seule paire d'ondes signal/complémentaire, mais aussi à une multitude de bandes latérales pour le signal et le complémentaire par un phénomène de mélange à quatre ondes en cascade. Cela engendre alors un véritable peigne de fréquences équidistantes.

La possibilité d'obtenir des peignes de fréquences s'étendant sur plus d'une octave a été démontré par Del'Haye et al. [86] pour des microrésonateurs dont l'émission se situe dans l'infrarouge proche, permettant la mise en place d'un système de stabilisation par auto-référencement. Nous pouvons néanmoins émettre l'hypothèse que des peignes de fréquences couvrant l'octave dans l'infrarouge moyen par cette méthode pourront également être réalisés à l'avenir.

La cavité optique de ces systèmes étant très réduite, ce qui permet de produire des peignes dont la fréquence de répétition est de plusieurs dizaines de GHz, soit un à deux ordres de grandeurs plus élevée que pour les lasers femtosecondes classiques. Cet espacement plus important entre les raies discrètes du peigne permet de les séparer plus aisément, et il est alors possible de ne sélectionner qu'un mode unique, à l'aide d'un simple spectromètre à réseau. Evidemment, les dimensions très réduites de ces dispositifs les rendent très intéressants pour de nombreuses applications telles que les télécommunications ou dans l'industrie aéronautique.

Leurs dimensions très réduites et la puissance par mode importante qu'ils peuvent fournir sont des atouts pour ce type de peignes de fréquences, cependant leur domaine d'émission se limite aux alentours de $2,5 \mu\text{m}$ jusqu'à présent.

VI.2.4 Génération de différence de fréquences

La dernière méthode que nous citerons pour obtenir des peignes dans l'infrarouge moyen est le phénomène non linéaire de génération de différence de fréquences.

La génération de différence de fréquences est un phénomène non linéaire d'ordre deux dans lequel deux champs électriques d'entrée de fréquences ν_1 et ν_2 produisent un signal de fréquence $\nu_3 = \nu_1 - \nu_2$.

Tous les modes d'un peigne de fréquences émettant dans le proche infrarouge peuvent être simultanément sujets à la génération de différence de fréquences. Ceci peut être réalisé à l'aide d'un mélange entre le peigne de fréquences de départ émettant dans l'infrarouge proche avec un laser continu, ou bien avec un second peigne de fréquences, tels que leurs longueurs d'ondes d'émission conduisent à un nouveau peigne de fréquences dont le domaine d'émission se situe dans l'infrarouge moyen.

La génération de lasers femtosecondes émettant dans l'infrarouge moyen en utili-

sant cette méthode a déjà été étudiée par différents groupes de recherche, en utilisant différents systèmes [145, 146, 147, 148].

Dans la référence [147], Keilmann et al. décrivent un système similaire à celui qui sera utilisé au cours de cette thèse. Dans cette expérience, un laser fibré dopé à l'Erbium, dont la cadence d'impulsion est de 40 MHz, possède deux sorties, dont l'une est élargie à l'aide d'une fibre optique non linéaire. Nous obtenons alors deux faisceaux, l'un émettant autour de $1,55 \mu\text{m}$, et l'autre émettant entre $1,7$ et $2,3 \mu\text{m}$. Les deux faisceaux sont superposés et focalisés dans un cristal de GaSe qui génère le faisceau situé dans le moyen infrarouge par génération de différence de fréquences. Grâce à ce système, Keilmann et al. parviennent à obtenir un spectre en sortie d'une largeur spectrale de 700 cm^{-1} (21 THz), dont la position peut être réglée sur une plage s'étendant entre 800 cm^{-1} et $2\,000 \text{ cm}^{-1}$ (soit entre $5 \mu\text{m}$ et $12,5 \mu\text{m}$). La puissance de sortie de cette source se situe entre 0,6 et 0,9 mW.

On peut noter également que des expériences de spectroscopie à deux peignes de fréquences ont déjà été réalisées dans le domaine de l'infrarouge moyen en utilisant la génération de différence de fréquences [111, 149].

Dans la référence [149], Baumann et al. présentent un spectromètre à deux peignes de fréquences centré autour de $3,4 \mu\text{m}$. La génération de différence de fréquences est obtenue entre deux lasers femtosecondes à fibre dopée à l'erbium différents émettant autour $1,5 \mu\text{m}$ et un même laser continu émettant à $1 \mu\text{m}$ pour chacun des deux peignes de fréquences générés par différence de fréquences. Dans cette expérience, les lasers femtosecondes sont entièrement asservis à l'aide d'un laser continu stabilisé avec une cavité externe, ce qui permet de garder la cohérence entre les deux peignes à court terme (la cohérence sur un temps plus long est assurée par une correction de phase logicielle).

VI.3 Expérience avec un peigne de fréquences obtenu par génération de différence de fréquences

Le peigne que nous allons décrire ici, et qui a été utilisé au cours de ma thèse, est basé sur le phénomène non linéaire de génération de différence de fréquences. À l'instar des références [145, 148, 147], le laser de pompe et le laser signal intervenant dans la génération de différence de fréquences sont tous les deux issus du même peigne de fréquences. Le peigne de fréquences complémentaire obtenu a son domaine d'émission situé dans l'infrarouge moyen.

VI.3.1 Description de la source peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen

Le peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen qui a été utilisé est un prototype de la compagnie MenloSystems GmbH. L'un des intérêts particulier de ce système est que la génération de différence de fréquences se fait à partir d'une seule source laser femtoseconde de départ. Ceci procure l'avantage, comme nous le verrons par la suite, d'annuler théoriquement les variations de fréquences dues à f_0 . Les résultats qui sont présentés dans la suite sont des résultats préliminaires.

La figure VI.3 donne une représentation du schéma expérimental du système de génération de différence de fréquences. Le dispositif est constitué d'abord d'un laser femtoseconde à fibre dopée à l'erbium, tels ceux décrits dans le chapitre précédent, émettant autour de $1,53 \mu\text{m}$ avec une fréquence de répétition de 100 MHz. Ce laser possède deux sorties, qui sont chacune reliées à un amplificateur à fibre dopée à l'erbium. Un premier faisceau amplifié est alors utilisé en tant que signal dans le processus de génération de différence de fréquences. L'autre faisceau en sortie de l'amplificateur, lui, passe au travers d'une fibre fortement non linéaire. Cela provoque alors un décalage en fréquence du spectre par automodulation de phase, et nous pouvons obtenir en sortie un spectre centré autour de $1,04 \mu\text{m}$. Cependant, la puissance optique de ce faisceau est très faible (quelques mW). Un deuxième amplificateur, à fibre dopée à l'ytterbium, entre alors en jeu, permettant d'augmenter la puissance de sortie jusqu'à plus de 1,6 W. Avant d'être utilisé en tant que pompe pour la génération de différence de fréquences, le faisceau passe en espace libre et est envoyé dans un dispositif permettant la compression temporelle des impulsions afin de corriger la dispersion (la puissance en sortie devient alors de 1,4 W).

La superposition spatiale des deux faisceaux est effectuée à l'aide d'une lame réfléchissant le faisceau émettant à $1,04 \mu\text{m}$ et transmettant le rayonnement situé à $1,53 \mu\text{m}$. La superposition temporelles des impulsions est quant à elle assurée par un délai optomécanique ajustable. Les deux faisceaux, pompe et signal, sont ensuite focalisés sur un cristal de niobate de lithium périodiquement retourné dopé au MgO (MgO:PPLN), contrôlé en température (à environ 92°C), qui constitue le milieu non linéaire de susceptibilité d'ordre deux par lequel la génération de différence de fréquences a lieu, donnant naissance à un faisceau complémentaire dont le spectre est centré autour de $3,2 \mu\text{m}$. L'épaisseur du cristal est de 3 mm, et il possède une période allant de $27 \mu\text{m}$ à $32 \mu\text{m}$. La puissance optique en sortie de ce faisceau est alors d'environ 120 mW ($>10^{-7} \text{ W/mode}$). Le faisceau complémentaire, qui est le faisceau d'intérêt émettant dans l'infrarouge moyen, est séparé des deux autres faisceaux (pompe et signal) à l'aide d'une lame de germanium.

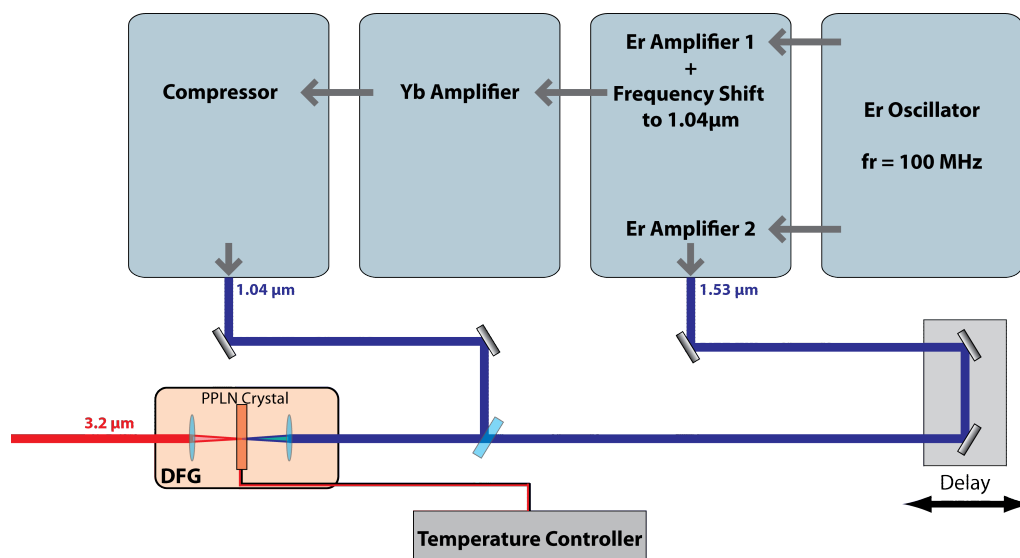


FIGURE VI.3 – Schéma du système de génération de différence de fréquences permettant d'obtenir un peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen.

VI.3.2 Caractéristiques du système de génération de différence de fréquences

Durée des impulsions et spectre

La puissance optique de sortie au niveau du laser signal, dont le spectre est centré autour de $1,53 \mu\text{m}$, est d'environ 300 mW et la puissance optique du second laser, pompe, dont le spectre est centré autour de $1,04 \mu\text{m}$, est d'environ 1,4 W. Cela conduit à une puissance pour le rayonnement généré dans l'infrarouge moyen de 120 mW.

La largeur temporelle des impulsions de ce laser dans l'infrarouge moyen est d'environ 150 fs avec la position du délai opto-mécanique optimisée. Le spectre en sortie du système est aussi mesuré à l'aide d'un interféromètre par transformation de Fourier. La figure VI.4 représente la trace d'auto-corrélation, mesurée à l'aide d'un autocorrélateur basé sur l'interféromètre de Michelson, et le spectre à une limite de résolution de 600 GHz, soit 20 cm^{-1} , en sortie du système de génération de différence de fréquences.

La durée des impulsions étant de 150 fs, la largeur spectrale pour une forme d'impulsion Gaussienne serait de 2,9 THz (88 nm) avec une impulsion limitée par la transformation de Fourier. La largeur à mi-hauteur du spectre à faible limite de résolution mesurée est d'environ 13,3 THz (400 nm). Cela conduit à un produit temps-largeur spectrale de $\Delta\tau\Delta\nu \simeq 2$, indiquant la présence de chirp (aussi traduite par la présence d'un piédestal sur la trace d'auto-corrélation).

Peigne de fréquences harmonique

En considérant les modes de fréquences $\nu_n^{Er} = n f_{rep} + f_0$ du peigne signal dans la génération de différence de fréquences, les fréquences du peigne pompe peuvent se

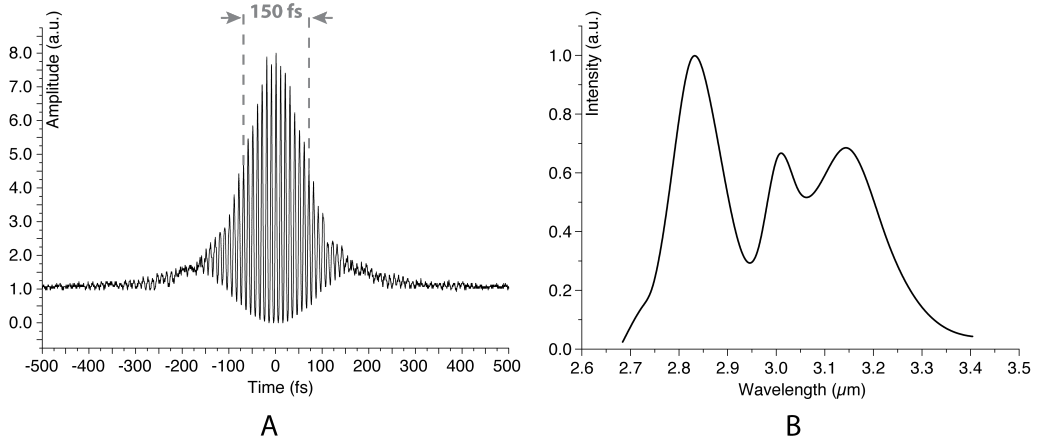


FIGURE VI.4 – **A.** Trace d'auto-corrélation interférométrique du laser femtoseconde dans l'infrarouge moyen obtenu. **B.** Spectre à une limite de résolution de 600 GHz pour ce même laser. Le domaine spectral d'émission s'étend de 2,7 μm à 3,3 μm .

noter $\nu_m^{Yb} = m f_{rep} + f_0$. En effet, ce dernier étant généré à partir du laser femtoseconde à fibre dopée à l'erbium, il possède la même fréquence de répétition et la même fréquence d'offset.

Lorsque ces deux peignes se mélangent dans le cristal de MgO :PPLN, un peigne de fréquences complémentaire est formé par le processus de génération de différence de fréquences, dont les modes ont pour fréquence :

$$\nu_{n,m}^{DFG} = \nu_m^{Yb} - \nu_n^{Er} = (m f_{rep} + f_0) - (n f_{rep} + f_0)$$

Soit,

$$\nu_{n,m}^{DFG} = (m - n) f_{rep}$$

Donc non seulement le peigne de fréquences généré voit son domaine spectral d'émission s'étendre dans l'infrarouge moyen, mais il constitue également un peigne de fréquences harmonique, c'est-à-dire dont la fréquence d'offset est nulle.

Cette propriété permet potentiellement de n'avoir à utiliser qu'un asservissement sur la fréquence de répétition du laser femtoseconde à fibre dopée à l'erbium pour obtenir un peigne de fréquences stabilisé dans l'infrarouge moyen.

Cela pourrait permettre également, plus important, de simplifier grandement le système d'échantillonnage adaptatif pour un spectromètre utilisant deux de ces peignes de fréquences, car nous pourrions alors utiliser seulement un signal de correction adaptative ne dépendant que des fluctuations des fréquences de répétitions, comme c'est le cas dans la seconde étape de la deuxième méthode de correction adaptative (V.3.1). Il serait alors possible dans ce cas d'obtenir des résultats théoriquement aussi bons, voire meilleurs, qu'avec la méthode complète de correction adaptative. L'interférogramme que nous obtiendrions ne serait en effet plus sensible aux variations des décalages

porteuse/enveloppe, mais seulement aux variations des fréquences de répétition des peignes.

Signal de battement

Pour vérifier que nous sommes bien en présence d'un peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen en sortie du système de génération de différence de fréquences, nous mesurons le signal de battement entre un laser continu, dont la longueur d'onde d'émission se situe dans le domaine spectral d'émission du laser dans l'infrarouge moyen, et les dents du supposé peigne de fréquences.

Le laser continu utilisé est un oscillateur paramétrique optique commercial pouvant émettre entre $2,45\text{ }\mu\text{m}$ et $3,30\text{ }\mu\text{m}$. Les spécifications du système indiquent que la puissance maximale pouvant être délivrée dans cette plage de longueurs d'onde est de 5 W, pour une largeur de raie inférieure à 1 MHz sur une seconde. La longueur d'onde d'émission est choisie à $3\text{ }\mu\text{m}$, de façon à être environ au centre du spectre d'émission du peigne de fréquences.

Le dispositif utilisé pour mesurer le signal de battement est une BDU similaire à celles utilisées pour l'expérience de spectroscopie adaptative décrites dans le chapitre précédent V.1.2. Le laser continu et le laser femtoseconde sont superposés à l'aide d'une lame séparatrice, puis se réfléchissent sur un réseau, ce qui permet de séparer spatialement les dents du peigne. Le faisceau du laser continu et la partie adjacente du faisceau du laser femtoseconde sont alors focalisés sur un photo-détecteur suffisamment rapide (dont la bande passante est supérieure au taux de répétition du laser). Nous observons alors un signal à 100 MHz correspondant au battement entre les dents du peigne, et deux autres signaux correspondant aux battements entre le laser continu et les dents du peigne adjacentes. Les dents du peigne étant régulièrement espacées de 100 MHz, l'un des deux signaux de battements que nous observons est situé entre 0 et 50 MHz et l'autre entre 50 MHz et 100 MHz. La figure VI.5 rapporte les signaux de battements obtenus, enregistrés à l'aide d'un analyseur de spectre radio-fréquence. Sur cette figure, la bande passante de résolution est de 300 kHz. Elle est limitée par la dérive en fréquence du laser continu utilisé

Bien qu'il s'agisse de résultats très préliminaires, nous observons des signaux de battement entre le laser continu et les dents du peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen. Les deux battements sont complémentaires et leur somme est égale à 100 MHz. De plus, lorsque nous faisons varier la longueur d'onde d'émission en sortie du laser continu OPO, il est possible d'observer alors d'autres signaux de battement, similaires aux précédents, entre le laser continu et les dents du peigne les plus proches.

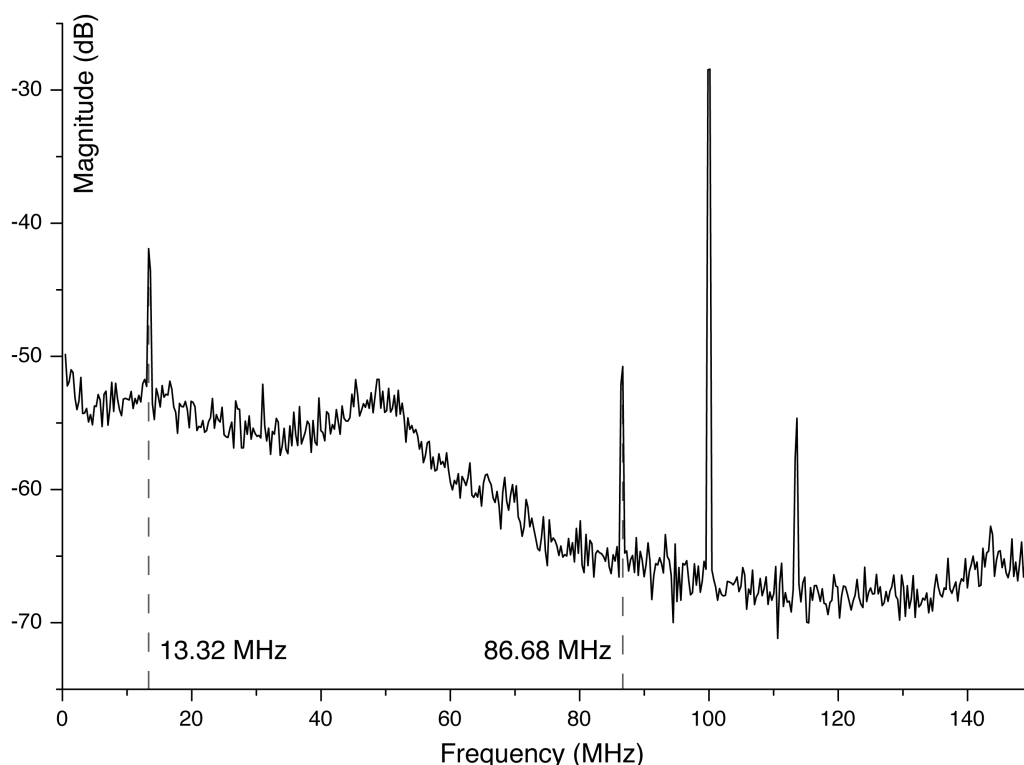


FIGURE VI.5 – *Signaux de battements observés entre le laser femtoseconde dans l'infrarouge moyen et le laser continu. Nous observons une raie intense à 100 MHz correspondant à la fréquence de répétition du laser femtoseconde, ainsi que deux raies de plus faible intensités situées à 13,32 MHz et à 86,68 MHz correspondant au battement entre le laser continu et les deux dents du peigne les plus proches.*

VI.3.3 Résultats expérimentaux

Le peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen ainsi obtenu est alors utilisé dans une expérience de spectroscopie. Nous utilisons pour cela un interféromètre par transformation de Fourier traditionnel. L'interféromètre utilisé dans cette expérience est un instrument commercial de la compagnie Bruker, modèle Vertex 70. La limite de résolution maximale pouvant être atteinte par cet instrument est de $0,2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à 6 GHz et qui sera la limite de résolution à laquelle les spectres présentés ensuite sont acquis.

La figure VI.6 présente le spectre de la source peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen obtenue grâce à cet interféromètre. Toutefois, le bruit d'intensité de cette source est vingt fois plus important que dans le cas d'une source de lumière blanche, ce qui nuit à la qualité du spectre enregistré. Après quelques tests préliminaires consistant à mesurer le bruit d'intensité à chaque étape du système, nous soupçonnons ce bruit supplémentaire de provenir de la fibre fortement non linéaire, conduisant ainsi à un bruit d'amplitude plus élevé sur le faisceau pompe que sur le faisceau signal. La figure VI.7 montre le bruit d'intensité relatif en fonction de la fréquence pour chacun des trois

faisceaux (pompe, signal et complémentaire). C'est pourquoi le spectre est obtenu en faisant le moyennage de 50 spectres, afin d'améliorer le rapport signal à bruit, acquis consécutivement, ce qui porte le temps de mesure total à une dizaine de minutes. Les raies d'absorption que nous distinguons sur le spectre sont dues à l'absorption de la vapeur d'eau présente sur le chemin optique.

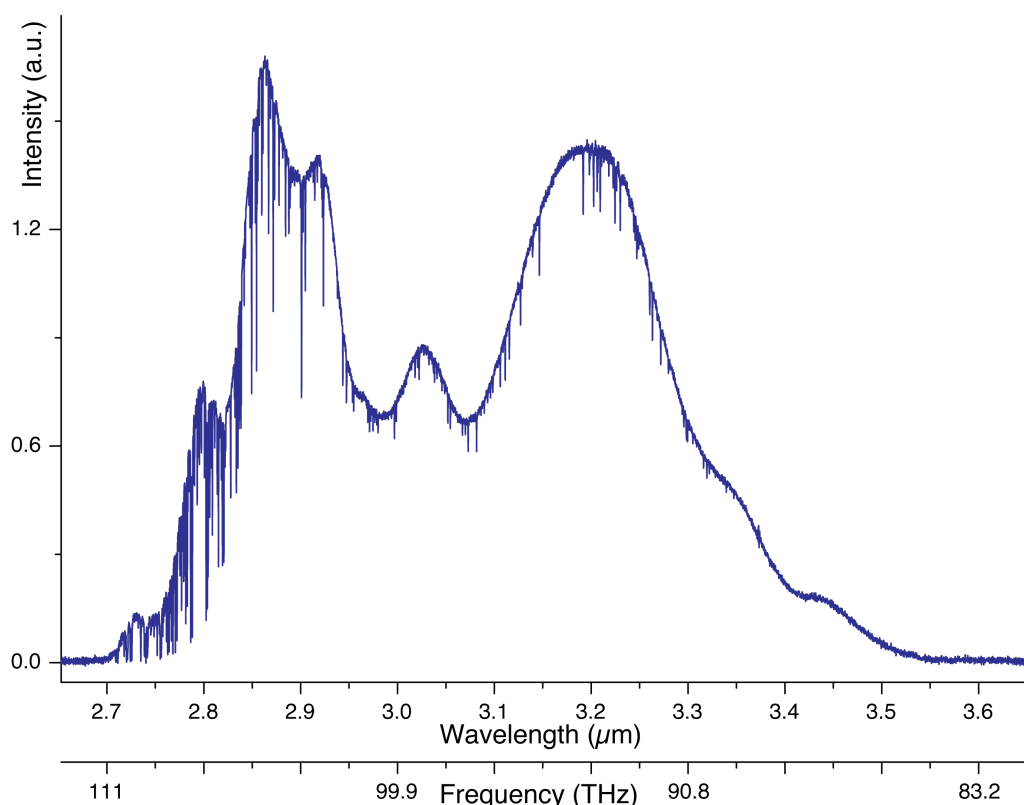


FIGURE VI.6 – Spectre de la source peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen. Le domaine spectral s'étend de 2,7 μm à 3,5 μm .

La forme du spectre obtenu dépend fortement de la position du délai opto-mécanique ajustable, qui permet de régler la superposition temporelle des deux faisceaux. La figure VI.8 présente l'évolution du spectre suivant la position de la platine de translation provoquant ce délai. L'intensité des différents spectres mesurés est représentée sur la figure par la différence de couleur. L'axe des abscisses représente la longueur d'onde d'émission et l'axe des ordonnées la variation introduite sur le délai dans la plage où l'émission moyen infrarouge a lieu par rapport à la position où la puissance moyenne en sortie est maximale.

On place alors sur le chemin du faisceau dans l'infrarouge moyen une cuve contenant de l'acétylène. Tout d'abord, une cuve de 5 cm est placée avant le détecteur, après la recombinaison des faisceaux provenant des deux bras de l'interféromètre de Michelson. La pression à l'intérieur de cette cuve est de 50 Torr (67 hPa). Le spectre obtenu correspond là aussi au moyennage de 50 spectres acquis consécutivement, pour le même

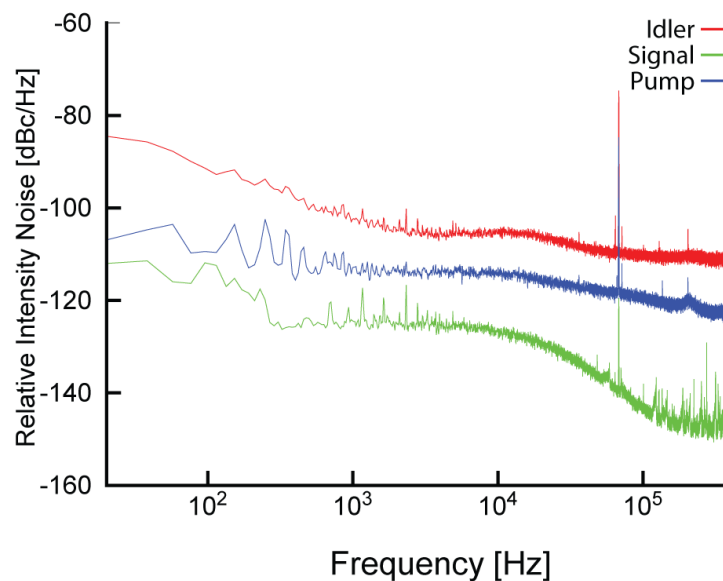


FIGURE VI.7 – Comparaison du bruit d'intensité pour les différents rayonnements intervenant dans la génération de différence de fréquence. Le bruit d'intensité relatif provenant des trois différents faisceaux est représenté : pompe (en bleu), signal (en vert) et complémentaire (en rouge).

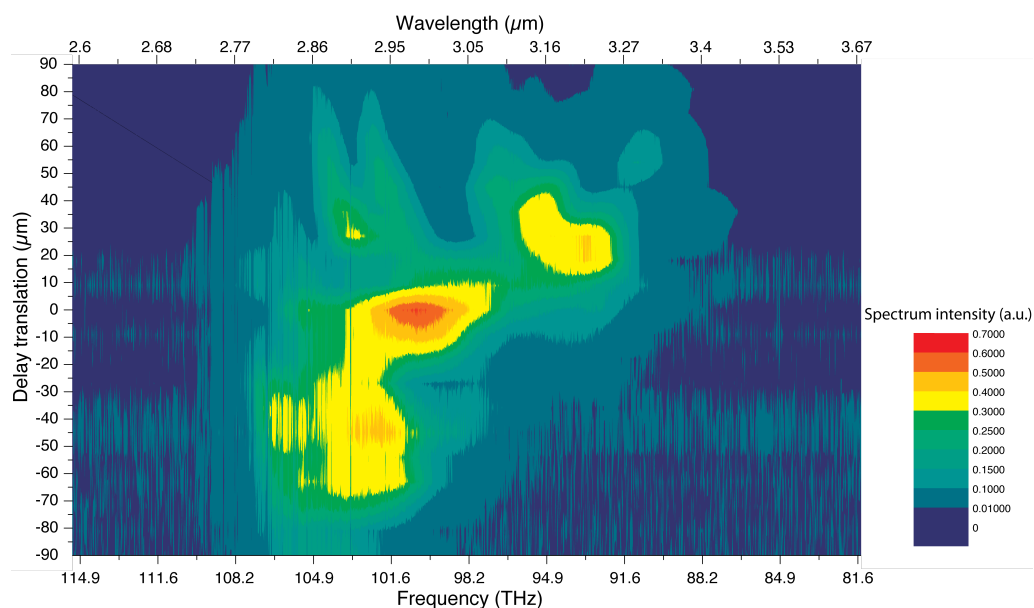


FIGURE VI.8 – Variation du spectre de sortie du faisceau dans l'infrarouge moyen suivant la position du délai opto-mécanique.

temps de mesure que précédemment. La figure VI.9 montre le spectre alors obtenu. Nous distinguons aisément sur cette figure les raies d'absorptions dues à la présence de la cuve d'acétylène. La forme globale du spectre est légèrement modifiée vers les longueurs d'onde les plus basses, à cause de la cuve en quartz qui absorbe à ces longueurs d'onde.

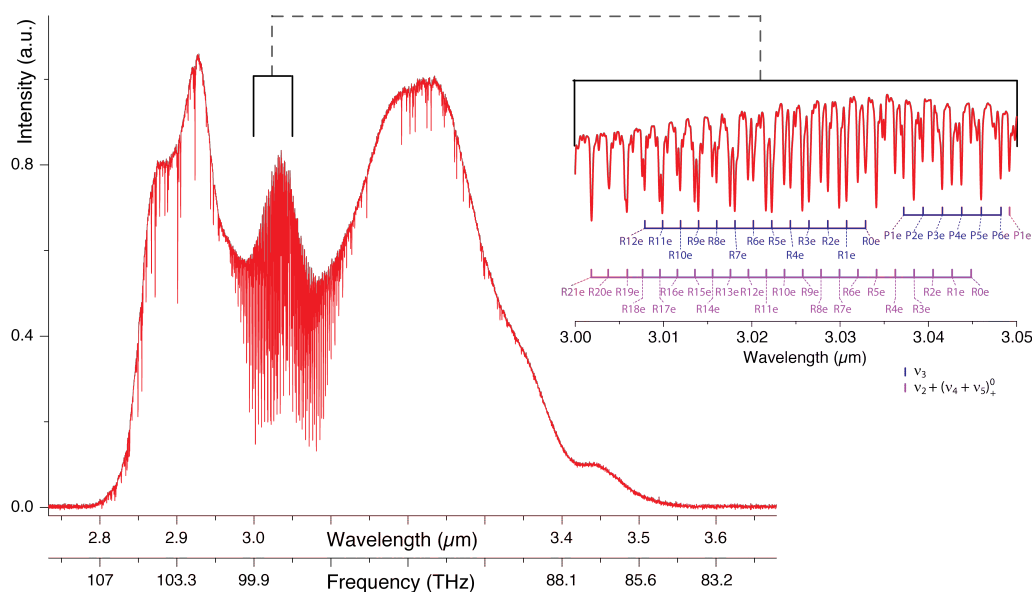


FIGURE VI.9 – Spectre d'absorption de l'acétylène obtenu en utilisant le peigne de fréquences dans l'infrarouge moyen et un interféromètre de Fourier traditionnel. L'encart montre un agrandissement d'une portion de 50 nm du spectre permettant d'identifier les raies d'absorptions des bandes froides ν_3 et $\nu_2 + (\nu_4 + \nu_5)_+^0$ de l'acétylène.

VI.4 Conclusion

L'infrarouge moyen est une région spectrale très propice à la spectroscopie d'absorption, du fait des nombreuses molécules qui y possèdent de fortes transitions vibrationnelles. Le développement de sources peignes de fréquences dans cette région spectrale est donc très intéressant car cela permettrait de mettre à profit l'utilisation de la technique de spectroscopie à deux peignes et donc tous ses avantages dans cette région spectrale.

Le peigne de fréquence émettant dans l'infrarouge moyen obtenu par le processus de génération de différence de fréquences présenté ici permet d'obtenir un spectre s'étendant sur 600 nm centré autour de 3 μm . La puissance moyenne en sortie de la source se situe autour de 120 mW ($>10^{-7}$ W/mode). La figure VI.10 situe les différents types de peignes dans l'infrarouge moyen suivant leurs longueur d'onde d'émission et la puissance qu'ils délivrent. Sur cette figure, la source qui a été étudiée au cours de cette thèse est représentée en rouge. Nous ne disposons pour cette expérience que d'un seul exemplaire de ce type de source, ce qui a limité les expériences de spectroscopie moléculaire à l'utilisation d'un spectromètre de Fourier traditionnel basé sur l'interféromètre de Michelson. Cependant, nous avons prouvé que nous étions bien en présence d'un peigne de fréquences. De plus, la génération de différence de fréquences devrait faire qu'il soit un peigne de fréquences harmonique. Cette caractéristique devrait en faire une source non seulement viable, mais aussi très performante

pour la spectroscopie à deux peignes de fréquences. En effet, cela pourrait potentiellement permettre de simplifier la méthode de correction adaptative présentée dans cette thèse puisqu'alors seules les variations provenant de la fréquence de répétition des lasers femtosecondes seraient à prendre en compte.

Cette source présente toutefois l'inconvénient de posséder un bruit d'amplitude vingt fois plus important qu'une source de lumière blanche. Les spectres enregistrés avec un spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson et cette source dans l'infrarouge moyen ont alors un rapport signal sur bruit vingt fois moins élevé que celui de spectres enregistrés à l'aide d'une lampe blanche et le même spectromètre. Cela oblige à moyenner un certain nombre de spectre (dans notre exemple, 50) pour pouvoir atteindre un rapport signal sur bruit correct.

Des tests préliminaires montrent que l'augmentation du bruit d'amplitude serait dû à la fibre fortement non linéaire employée pour étendre le spectre de l'oscillateur à fibre dopée à l'erbium jusqu'à $1\ \mu\text{m}$. Ce bruit tel qu'il est actuellement signifie que cette source est inadaptée pour la spectroscopie à deux peignes de fréquences.

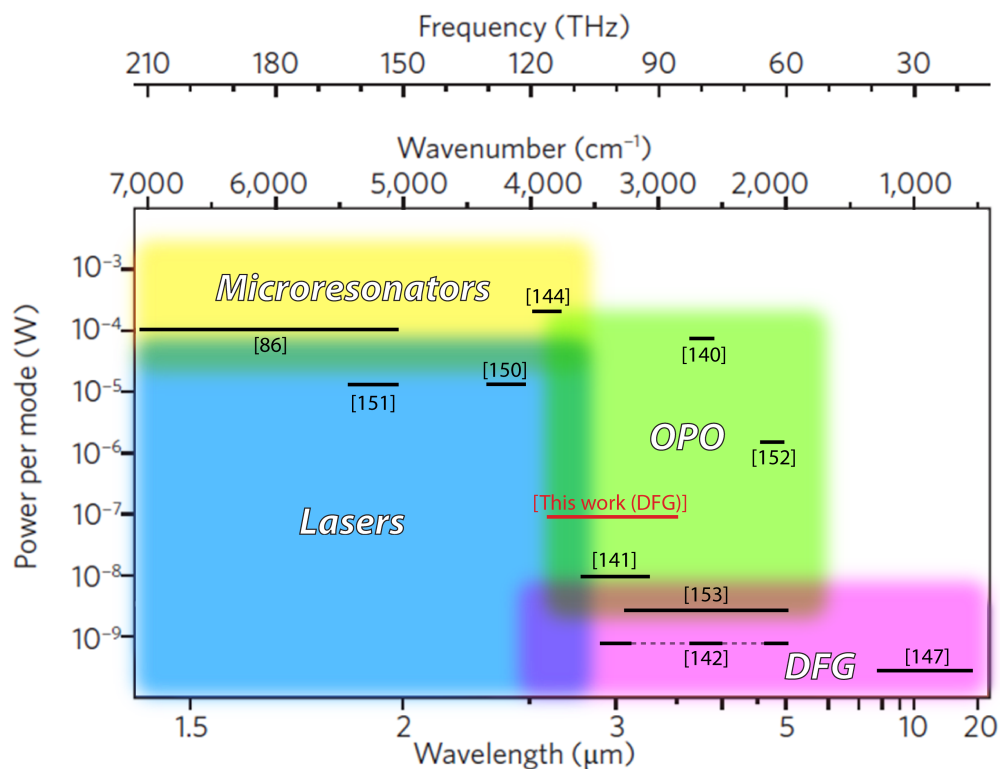


FIGURE VI.10 – Figure reproduite d'après [135]. Vue d'ensemble des différentes régions spectrales et des puissances disponibles pour les lasers émettant directement dans l'infrarouge moyen (en bleu), pour les microrésonateurs (en jaune), pour la génération de différence de fréquences (en rose) et pour les oscillateurs paramétriques optiques (en vert). Sur cette représentation, la source étudiée dans cette thèse est symbolisée en rouge.

Cependant, l'utilisation d'un système de détection différentiel pourrait permettre d'augmenter le rapport signal sur bruit, et un dispositif employant deux peignes de fréquences obtenus par génération de différence de fréquences associés à la méthode de correction adaptative décrite dans le chapitre V (V.3.1), pourraient former un instrument de spectroscopie très simple permettant l'acquisition de spectres d'absorption à haute limite de résolution en un temps de mesure très bref, et ce dans la région spectrale de l'infrarouge moyen.

· VII ·

CONCLUSION

CE TRAVAIL de thèse décrit les travaux de recherche effectués à l’Institut des Sciences Moléculaires d’Orsay et au Max Planck Institut für Quantenoptik concernant la spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences. Il s’agit d’une technique de spectroscopie large bande, et le domaine spectral qu’elle est susceptible de couvrir est seulement limité par le domaine spectral d’émission des sources disponibles. Plusieurs sources peigne de fréquences ont été présentées dans le cadre de la spectroscopie à deux peignes dans ce manuscrit, allant du visible au moyen infrarouge.

La méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences se base sur le principe suivant : deux sources peigne de fréquences, possédant des fréquences de répétitions légèrement différentes, interfèrent sur un unique détecteur après avoir sondé l’échantillon. Cette interférence produit un signal radiofréquence dont l’analyse au moyen de la transformation de Fourier produit une représentation fréquentielle, le spectre (qui est alors également un peigne de fréquences). Nous avons vu qu’il était possible avec cette méthode d’enregistrer des spectres à limite de résolution Doppler en quelques centaines de microsecondes seulement.

Cependant, pour pouvoir obtenir des spectres exempts d’artefacts, c’est-à-dire sans distorsion (qui sont dues ici aux variations relatives de la fréquence de répétition et du décalage entre porteuse et enveloppe, les deux degrés de liberté des sources), il est nécessaire que les deux degrés de liberté des peignes de fréquences soient stabilisés à l’aide de références optiques externes ultra-stable [133], comme un laser continu stabilisé à l’aide d’une cavité dont la largeur spectrale ne dépasse pas 1 Hz. Néanmoins cette méthode ne permet pas de tirer pleinement le bénéfice de la technique de spectroscopie à deux peignes. Il est difficile de mettre au point des techniques d’asservissement assez rapides et stables du fait de la bande passante limitée des dispositifs de rétroaction et du degré de stabilité requis pour les références externes, et il est impossible d’utiliser des asservissements basés sur une stabilisation employant une référence radiofréquence. De plus, ces dispositifs sont souvent complexes et coûteux.

Une nouvelle approche originale est présentée dans cette thèse comme une alternative séduisante à la méthode de stabilisation des peignes de fréquences sur une référence externe ultra-stable, qui pourrait possiblement permettre à tous les laboratoires d'accéder au plein potentiel de la spectroscopie de Fourier à deux peignes.

Cette nouvelle méthode, nommée échantillonnage adaptative, consiste à utiliser un signal de battement entre les dents adjacentes des deux peignes de fréquences comme signal de référence pour générer un signal d'horloge externe avec lequel se fera l'acquisition. Inspirée de ce qui est fait en spectroscopie de Fourier classique où un laser HeNe est utilisé pour obtenir un échantillonnage régulier lors de l'exploration de la différence de marche en dépit des fluctuations de vitesse du miroir mobile, cette méthode permet d'obtenir un échantillonnage constant du point de vue du délai optique en dépit des variations de la cadence des impulsions et du déphasage entre porteuse et enveloppe survenant dans les sources peignes de fréquences. L'extraction du signal de battement entre deux dents adjacentes des deux peignes de fréquences est réalisée grâce à l'utilisation d'un laser continu intermédiaire dont la fréquence d'émission se situe proche de celles-ci.

Nous résumons dans la suite les résultats et les performances obtenus à l'aide des différents systèmes de spectroscopie à deux peignes de fréquences employés au cours de cette thèse. Puis nous discutons ensuite les perspectives à court et à long termes qu'offre cette méthode.

VII.1 Résumé des résultats obtenus

VII.1.1 Spectroscopie de Fourier à deux peignes en temps réel dans le proche infrarouge

Grâce à la méthode d'échantillonnage adaptatif, il est possible d'enregistrer en des temps très court des spectres d'absorption s'étendant sur une centaine de nanomètres sans erreur de phase. Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus en laissant les sources lasers (ici des lasers femtosecondes à fibre dopée à l'erbium) en fonctionnement libre. Des spectres d'absorption de l'acétylène ont été mesurés en quelques centaines de microsecondes pour une limite de résolution apodisée de 1 GHz avec une correction de l'interférogramme en temps réel se faisant de manière analogique.

Un temps de mesure plus long permet d'enregistrer plusieurs centaines d'interférogrammes consécutivement, qu'il devient alors possible de moyenner pour augmenter le rapport signal à bruit. Les résultats montrent une acquisition de 200 spectres moyennés (correspondant à un temps total d'acquisition de 580 ms), et la comparaison avec un spectre calculé à partir d'une base de données ne dépasse pas une erreur de 1,75

%. L'erreur sur la position des raies d'absorption obtenues est alors de 7 MHz, avec un étalonnage sur deux raies d'absorption connues, sur tout le domaine spectral analysé.

Atteindre une limite de résolution telle que celle présentée ici n'est pas possible avec un interféromètre de Michelson dans un temps de mesure aussi court. En effet, la spectroscopie à deux peignes permet, à limite de résolution équivalente, une réduction du temps de mesure d'un facteur d'un million par rapport à la méthode de spectroscopie de Fourier classique basée sur l'interféromètre de Michelson.

VII.1.2 Spectroscopie à deux peignes à très haute limite de résolution instrumentale

En spectroscopie de Fourier à deux peignes de fréquences, il n'y a plus de limitations mécaniques comme celles présentes avec le spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson. En particulier, la largeur de raie instrumentale est seulement limitée par la durée de l'acquisition sur laquelle la transformation de Fourier est effectuée (il n'y a plus la contrainte de la course maximale du miroir mobile).

Concrètement, cela signifie que, même si la limite de résolution du spectre d'absorption mesuré ne peut pas être inférieure à la fréquence de répétition des lasers femtosecondes (qui définit l'échantillonnage dû aux raies discrètes du peigne de fréquences), la largeur de raie instrumentale peut être beaucoup plus fine, laissant alors apparaître la structure en dents du peigne de fréquences radios enregistré.

Dans le cas où les peignes de fréquences sont stabilisés, résoudre les dents du peigne procure un avantage intéressant : celui de créer une échelle de fréquences qui peut être utilisée comme référence pour auto-étalonner le spectre.

D'autre part, en spectroscopie à deux peignes, lorsque la limite de résolution instrumentale devient plus faible que le taux de répétition des peignes de fréquences, le spectre observé s'apparente alors à un spectre d'émission, et donc le rapport signal à bruit s'améliore lorsque la limite de résolution diminue.

Les résultats présentés dans cette thèse montrent qu'il est possible d'enregistrer, grâce à la méthode d'échantillonnage adaptatif, un interférogramme sur une durée de près de 3 secondes, ce qui permet d'atteindre une largeur de raies instrumentales apodisées de l'ordre de 200 kHz, tout en laissant les sources lasers en fonctionnement totalement libre. Cela indique que nous conservons la cohérence entre les deux peignes de fréquences tout au long de la mesure expérimentale. Une telle largeur de raie instrumentale n'est pas atteignable par un spectromètre de Fourier basé sur l'interféromètre de Michelson.

VII.1.3 Spectroscopie à deux peignes dans le visible

La technique de spectroscopie adaptative à deux peignes de fréquences peut être étendue à d'autres domaines spectraux. En l'occurrence, nous avons montré au cours de cette thèse son fonctionnement dans le domaine du visible (autour de 520 nm). La mesure du spectre d'absorption dense de l'iode dans cette région est effectuée, en utilisant des lasers femtoseconde à fibre dopée à l'ytterbium, doublés en fréquence à l'aide de la génération de second harmonique, qui sont ici aussi laissés en fonctionnement totalement libre.

La méthode d'échantillonnage adaptatif permet d'avoir une correction du spectre visible, obtenu par conversion de fréquences non linéaire, en utilisant la longueur d'onde fondamentale des sources femtosecondes pour générer le signal de référence nécessaire. Cette spécificité pourrait se montrer essentielle dans le cas de régions spectrales où des peignes de fréquences peuvent être obtenus mais où les lasers continus sont difficilement accessibles, comme l'extrême ultra-violet.

VII.1.4 Spectroscopie avec un peigne de fréquences dans le moyen infrarouge

Le moyen infrarouge est une région spectrale très intéressante pour la spectroscopie d'absorption, car de nombreuses molécules y possèdent des transitions fondamentales intenses. Cependant, la technologie des peignes de fréquences ayant leur domaine d'émission situé dans cette région spectrale reste encore émergente. Plusieurs méthodes permettant d'obtenir un peigne de fréquences dans le moyen infrarouge sont développées. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la technique employant la génération de différence de fréquences.

Nous présentons ici un peigne de fréquences dont le spectre d'émission s'étend sur 600 nm autour de 3 μ m pour une puissance de sortie de 120 mW. Outre le fait que ce peigne de fréquences obtenu par génération de fréquence différence émette dans le moyen infrarouge, un des aspects les plus importants de cette source est qu'il s'agit alors d'un peigne de fréquences harmonique, c'est-à-dire que la position des modes est un multiple de la fréquence de répétition. L'absence de fréquence de décalage porteuse-enveloppe implique que le peigne de fréquences harmonique obtenu est seulement affecté par les fluctuations dues à la fréquence de répétition. La méthode d'échantillonnage adaptatif pourrait être alors amplement simplifiée par l'emploi de telles sources. Nous pouvons cependant noter qu'il s'agit de résultats préliminaires et que la source présente des problèmes, notamment du point de vue du bruit d'intensité, vingt fois plus élevé que dans le cas d'une source de lumière blanche.

Méthode	Réf	T	δ_ν	Δ_ν	NEA	Err.
Correction adaptative	V.3.3	580 ms	1 GHz	12 THz	1×10^{-7}	$\leq 1,75\%$
	V.3.3	2,68 s	100 MHz ($\delta_{inst} : 200 \text{ kHz}$)		$5,3 \times 10^{-7}$	
Peignes de fréquences en régime libre	[7]	53 μs	6 GHz	12 THz	2×10^{-8}	$\emptyset$
Peignes de fréquences asservis	[7]	6 s	100 MHz ($\delta_{inst} : 2,3 \text{ kHz}$)	13,3 GHz	$\emptyset$	1%
	[119]	45 min	220 MHz	9 THz	$3,1 \times 10^{-8}$	$\emptyset$
	[133]	122 min	100 MHz	43 THz	$4,5 \times 10^{-7}$	$\leq 2\%$
Correction <i>a posteriori</i>	[121]	2 s	100 MHz ($\delta_{inst} : 600 \text{ kHz}$)	12 THz	$\emptyset$	$\emptyset$
	[134]	24 h	100 MHz	22 THz	$1,5 \times 10^{-7}$	$\emptyset$

TABLE VII.1 – Comparaison des principales caractéristiques de notre méthode de correction adaptative avec les autres expériences de la littérature. δ_{inst} : Largeur de raie instrumentale, Réf : Référence, T : Temps de mesure, δ_ν : Limite de résolution, Δ_ν : Largeur du domaine spectral, NEA : Noise equivalent absorption (en $\text{cm}^{-1} \text{Hz}^{-1/2}$), Err : Erreur relative à un spectre calculé, $\emptyset$: Pas d'information disponible.

VII.1.5 Comparaison à la littérature

La méthode de correction adaptative introduit une nouvelle technique d'échantillonnage du signal interférométrique permettant de corriger les erreurs de phase sur tout le domaine spectral observé. Cette méthode autorise des temps de mesure plus rapides que dans les autres expériences rapportées dans la littérature, où les systèmes d'asservissement nécessitent un temps d'intégration [133, 119] ou un temps de calcul *a posteriori* [121, 134]. Le tableau VII.1 montre une comparaison entre les différentes techniques.

L'expérience concernant le peigne de fréquence émettant dans l'infrarouge moyen a montré que nous pouvions obtenir une telle source ayant une puissance de sortie 80 à 100 fois plus importante que les sources démontrées précédemment [145, 147]. Cette caractéristique offre de nouvelles opportunités et pourrait par exemple permettre d'augmenter la longueur d'interaction avec l'échantillon dans une expérience de spectroscopie à deux peignes de fréquences pour augmenter la sensibilité.

VII.2 Perspectives

La possibilité d'étendre la méthode de spectroscopie à deux peignes dans d'autres régions spectrales que le proche infrarouge en fait un outil très intéressant. Même si

pour le moment les sources peignes de fréquences sont encore au stade de développement, plusieurs techniques prometteuses peuvent permettre d'obtenir des peignes de fréquences (potentiellement harmoniques) à l'avenir.

Une méthode alternative pour accéder aux transitions fondamentales des molécules dans le moyen infrarouge est d'utiliser des techniques de spectroscopie non linéaires. Plusieurs expériences de ce type sont actuellement étudiées au **Max Planck Institut für Quantenoptik**, utilisant comme sources des lasers femtosecondes émettant dans l'infrarouge proche.

Dans l'expérience publiée en 2012, Ideguchi et al. présentent une méthode de spectroscopie à deux peignes de fréquences basée sur l'effet Kerr induit-Raman (**Raman-Induced Kerr Effect**) [123] dans laquelle les transitions Raman stimulées, imprimées sur un premier peigne de fréquences, sont observées grâce au battement avec un second peigne de fréquences possédant une fréquence de répétition légèrement différente.

Une autre expérience de spectroscopie Raman est réalisée actuellement au MPQ, utilisant la méthode de diffusion Raman anti-Stokes cohérente (**Coherent Anti-Stokes Raman Scattering**) [154]. Cette démonstration employant deux lasers femtosecondes Ti :Sa a montré l'acquisition de spectres du rayonnement anti-Stokes en 15 μs pour une limite de résolution de 4 cm^{-1} . Cette expérience a de plus montré des possibilités d'imagerie hyperspectrale en utilisant une plaque capillaire remplie avec un mélange d'échantillons liquides.

Les potentielles améliorations de cette première démonstration sont nombreuses (élargissement du spectre par une fibre non linéaire, utilisation d'une caméra haute vitesse, etc.) et offrent un aperçu des possibilités futures de cette méthode.

Enfin, une expérience de spectroscopie d'absorption à deux photons employant la spectroscopie à deux peignes de fréquences est aussi conduite au MPQ [155]. Dans cette expérience, deux lasers femtosecondes à fibre dopée à l'erbium sont doublés en fréquence pour observer les transitions à deux photons du rubidium aux alentours de 780 nm.

Ici, une méthode de correction *a posteriori* est employée pour obtenir un spectre sans erreurs de phase.

La méthode d'échantillonnage adaptatif développée au cours de cette thèse permet de corriger en temps réel l'interférogramme enregistré, tout en laissant les sources fonctionner en régime libre. Cette nouvelle méthode pourrait permettre l'utilisation de la spectroscopie à deux peignes de fréquences, et aider sa diffusion dans d'autres lieux que les laboratoires de métrologie.

De plus, la possibilité d'employer une stabilisation radiofréquence pour les sources lasers permet d'avoir accès à un spectre mesuré auto-étalonné.

La spectroscopie à deux peignes adaptative pourrait alors trouver des applications dans de nombreux domaines, notamment ceux où la spectroscopie de Fourier basée sur l'interféromètre de Michelson est actuellement utilisée. Cette technique permettra dans ce cas une amélioration considérable des caractéristiques instrumentales (temps de mesure, limite de résolution, etc.). Il est possible qu'elle devienne aussi une alternative pour certaines applications de spectroscopie à très haute résolution mettant en œuvre des lasers accordables, du fait de l'étendue spectrale de son domaine d'analyse simultanée (beaucoup plus large, de l'ordre de la centaine de nm, contre de l'ordre du kHz) et de la précision relative de l'échelle de fréquence par l'étalonnage du spectre.

Bien qu'elle puisse être utilisée en employant diverses sources lasers femtosecondes, comme l'attestent les résultats présentés dans le chapitre V de ce manuscrit, la plupart de ces sources émettent dans l'infrarouge proche. Or l'infrarouge moyen, en raison des transitions moléculaires fondamentales intenses qu'il recèle est le domaine spectral de prédilection de nombreuses applications de la spectroscopie d'absorption. Le chapitre VI présente une source générée par différence de fréquences pouvant atteindre un domaine réservé jusque là aux sources basées sur des oscillateurs paramétriques optiques (figure VI.9), et bien que possédant plus de bruit, est plus facile d'utilisation que ces dernières.

Les expériences de spectroscopie à deux peignes non linéaire dans l'infrarouge proche menées récemment au MPQ [123, 154, 155] et la forte puissance par modes ($>10^{-7}$ W/mode) de cette source présentent une utilisation potentielle pour la spectroscopie à deux peignes non linéaire dans l'infrarouge moyen, par exemple avec l'excitation à deux photons de transitions rovibrationnelles de molécules.

Tous les avantages qu'elle procure, et, à plus long terme, la miniaturisation (avec par exemple le développement des microrésonateurs [144, 84]) et la réduction du coût des peignes de fréquences (avec par exemple le développement des fibres optiques pour les télécommunications déjà présent), pourraient permettre à la méthode de spectroscopie à deux peignes adaptative de devenir la prochaine génération d'instruments de spectroscopie embarqués. Elle pourrait ainsi constituer un nouvel outil très performant et polyvalent de diagnostic optique en temps réel, et devenir l'instrument de référence pour des applications en chimie, biologie, défense, médecine, sécurité industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CONNES P. : Pierre Jacquinot and the beginnings of Fourier transform spectrometry. *Journal de Physique II*, **4**:565 – 571, 1992.
- [2] HÄNSCH, T.W. : Nobel Lecture : Passion for precision. *Reviews of Modern Physics*, **78**:1297–1309, 2006.
- [3] HALL, J.L. : Nobel Lecture : Defining and measuring optical frequencies. *Reviews of Modern Physics*, **78**:1279–1295, 2006.
- [4] SCHILLER S. : Spectrometry with frequency combs. *Optics Letters*, **27**(9):766–768, 2002.
- [5] LEE S.-J., WIDIYATMOKO B., KOUROGI M. et OHTSU M. : Ultrahigh scanning speed optical coherence tomography using optical frequency comb generators. *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**(Part 2, No.8B):L878 – L880, 2001.
- [6] MANDON J. : *Spectroscopie de Fourier par Peignes de Fréquences Femtosecondes*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/51/90/27/PDF/JMThA_se.pdf, 2009.
- [7] JACQUET P. : *Interférométrie avec des lasers femtosecondes infrarouges*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/59/86/80/PDF/VA2_JACQUET_PATRICK_26012011.pdf, 2011.
- [8] BERNHARDT B. : *Dual Comb Spectroscopy*. Thèse de doctorat, Ludwig Maximilians Universität München, http://edoc.ub.uni-muenchen.de/13435/1/Bernhardt_Birgitta.pdf, 2011.
- [9] MICHELSON A.A. : The Relative Motion of the Earth and the Luminiferous Ether. *American Journal of Science*, **22**:120–129, 1881.
- [10] CONNES J. : Domaine d'utilisation de la méthode par transformée de Fourier. *Journal de Physique et le Radium*, **19**(3):197 – 208, 1958.
- [11] CONNES J. et GUSH H.P. : Étude du ciel nocturne dans le proche infrarouge. *Journal de Physique et le Radium*, **21**(8–9):645 – 654, 1960.
- [12] RICHARDS P.L. : High-resolution Fourier transform spectroscopy in the far-infrared. *Journal of the Optical Society of America*, **54**:1474–1484, 1964.
- [13] COOLEY J.W. et TUKEY J.W. : An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series. *Mathematics of Computation*, **19**:297–301, 1965.

- [14] FELLGETT P. : A propos de la théorie du spectromètre interférentiel multiplex. *Journal de Physique et le Radium*, **19**(3):187 – 191, 1958.
- [15] LOEWENSTEIN E.V. : The history and current status of Fourier transform spectroscopy. *Applied Optics*, **5**(5):845 – 854, 1966.
- [16] GUELACHVILI G. : Near infrared wide-band spectroscopy with 27-MHz resolution. *Applied Optics*, **16**(8):2097–2101, 1977.
- [17] WHITE J.U. : Very long optical paths in air. *Journal of the Optical Society of America*, **66**(5):411 – 416, 1976.
- [18] MÉRIENNE M.F., JENOUVRIER A., HERMANS C., VANDAELE A.C., CARLEER M., CLERBAUX C., COHEUR P.F., COLIN R., FALLY S. et BACH M. : Water vapor line parameters in the 13000-9250 cm^{-1} region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **82**(1-4):99 – 117, 2003.
- [19] MIKHAILENKO S.N., TYUTEREV V.L.G., STARIKOV V.I., ALBERT K.K., WINNEWISSER B.P., WINNEWISSER M., MELLAU G., CAMY-PEYRET C., LANQUETIN R., FLAUD J.-M. et BRAULT J.W. : 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. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **213**(2):91 – 121, 2002.
- [20] DE ANGELIS M., GAGLIARDI G., GIANFRANI L. et TINO G.M. : Test of the symmetrization postulate for spin-0 particles. *Physical Review Letters*, **76**:2840–2843, 1996.
- [21] BERNATH P.-F., MCELROY C.-T., ABRAMS M.-C., BOONE C.-D., BUTLER M., CAMY-PEYRET C., CARLEER M., CLERBAUX, CATHY, COHEUR P.-F., COLIN R., DE COLA P., DE MAZIÈRE M., DRUMMOND J.-R., DUFOUR D., EVANS W.-F.-J., FAST H., FUSSEN D., GILBERT K., JENNINGS D.-E., LLEWELLYN E.-J., LOWE R.-P., MAHIEU E., MCCONNELL J.-C., MCHUGH M., MCLEOD S.-D., MICHAUD R., MIDWINTER C., NASSAR R., NICHITIU F., NOWLAN C., RINSLAND C.-P., ROCHON Y.-J., ROWLANDS N., SEMENIUK K., SIMON P., SKELTON R., SLOAN J.-J., SOUCY M.-A., STRONG K., TREMBLAY P., TURNBULL D., WALKER K.-A., WALKTY I., WARDLE D.-A., WEHRLE V., ZANDER R. et ZOU J. : Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) : Mission overview. *Geophysical Research Letters*, **32**(L15S01), 2005.
- [22] MOREAU L., SOUCY M.-A., BUIJS H. et HUGHES R. : ACE-FTS instrument : after five years on-orbit. *Proceedings of SPIE*, **7082**:708212, 2008.
- [23] EREMENKO M.N., ZASETSKY A.Y., BOONE C.D. et SLOAN J.J. : Properties of high-altitude tropical cirrus clouds determined from ACE FTS observations. *Geophysical Research Letters*, **32**(L15S07), 2005.
- [24] HARRISON J.J., BOONE C.D., BROWN A.T., ALLEN N.D.C., TOON G.C. et BERNATH P.F. : First remote sensing observations of trifluoromethane (HFC-23) in the upper troposphere and lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, **117**(D05308), 2012.
- [25] DOERINGER D., ELDERING A., BOONE C.D., GONZÁLEZ ABAD G. et BERNATH P.F. : Observation of sulfate aerosols and SO₂ from the Sarychev volcanic eruption

- using data from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE). *Journal of Geophysical Research*, **117**(D03203), 2012.
- [26] NASSAR R., BERNATH P.F., BOONE C.D., MANNEY G.L., MCLEOD S.D., RINSLAND C.P., SKELTON R. et WALKER K.A. : Stratospheric abundances of water and methane based on ACE-FTS measurements. *Geophysical Research Letters*, **32**(L15S04), 2005.
- [27] JIN J.J., SEMENIUK K., MANNEY G.L., JONSSON A.I., BEAGLEY S.R., MCCONNELL J.C., DUFOUR G., NASSAR R., BOONE C.D., WALKER K.A., BERNATH P.F. et RINSLAND C.P. : Severe Arctic ozone loss in the winter 2004/2005 : observations from ACE-FTS. *Geophysical Research Letters*, **33**(L15801), 2006.
- [28] DUPUY E., WALKER K.A., KAR J., BOONE C.D., MCELROY C.T., BERNATH P.F., DRUMMOND J.R., SKELTON R., MCLEOD S.D., HUGHES R.C., NOWLAN C.R., DUFOUR D.G., ZOU J., NICHITU F., STRONG K., BARON P., BEVILACQUA R.M., BLUMENSTOCK T., BODEKER G.E., BORSORFF T., BOURASSA A.E., BOVENSMANN H., BOYD I.S., BRACHER A., BROGNIEZ C., BURROWS J.P., CATOIRE V., CECCHERINI S., CHABRILLAT S., CHRISTENSEN T., COFFEY M.T., CORTESI U., DAVIES J., DE CLERCQ C., DEGENSTEIN D.A., DE MAZIÈRE M., DEMOULIN P., DODION J., FIRANSKI B., FISCHER H., FORBES G., FROIDEVAUX L., FUSSEN D., GERARD P., GODIN-BEEKMANN S., GOUTAIL F., GRANVILLE J., GRIFFITH D., HALEY C.S., HANNIGAN J.W., HÖPFNER M., JIN J.J., JONES A., JONES N.B., JUCKS K., KAGAWA A., KASAI Y., KERZENMACHER T.E., KLEINBÖHL A., KLEKOCIUK A.R., KRAMER I., KÜLLMANN H., KUTTIPTURATH J., KYRÖLÄ E., LAMBERT J.-C., LIVESEY N.J., LLEWELLYN E.J., LLOYD N.D., MAHIEU E., MANNEY G.L., MARSHALL B.T., MCCONNELL J.C., MCCORMICK M.P., MCDERMID I.S., MCHUGH M., MCLINDEN C.A., MELLQVIST J., MIZUTANI K., MURAYAMA Y., MURTAGH D.P., OELHAF H., PARRISH A., PETELINA S.V., PICCOLO C., POMMEREAU J.-P., RANDALL C.E., ROBERT C., ROTH C., SCHNEIDER M., SENTEN C., STECK T., STRANDBERG A., STRAWBRIDGE K.B., SUSSMANN R., SWART D.P.J., TARASICK D.W., TAYLOR J.R., TÉTARD C., THOMASON L.W., THOMPSON A.M., TULLY M.B., URBAN J., VANHELLEMONT F., VIGOUROUX C., VON CLARMANN T., VON DER GATHEN P., VON SAVIGNY C., WATERS J.W., WITTE J.C., WOLFF M. et ZAWODNY J.M. : Validation of ozone measurements from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE). *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**(2):287–343, 2009.
- [29] HARRIS N.R.P., LEHMANN R., REX M. et VON DER GATHEN P. : A closer look at Arctic ozone loss and polar stratospheric clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**(17):8499–8510, 2010.
- [30] GIROUX J., MOREAU L., GIRARD G. et SOUCY M.-A. : Technological evolutions on the FTS instrument for follow-on missions to SCISAT Atmospheric Chemistry Experiment. *Proceedings of SPIE*, **7826**:78261A–78261A–12, 2010.
- [31] CONNES J. et CONNES P. : Near-Infrared Planetary Spectra by Fourier Spectroscopy. I. Instruments and Results. *Journal of the Optical Society of America* (1917-1983), **56**:896, 1966.

- [32] CONNES P. et MICHEL G. : Astronomical Fourier Spectrometer. *Applied Optics*, **14**(9):2067–2084, 1975.
- [33] HASE F., WALLACE L., MCLEOD S.D., HARRISON J.J. et BERNATH P.F. : The ACE-FTS atlas of the infrared solar spectrum. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **111**(4):521–528, 2010.
- [34] KRASNOPOLSKY V.A., MAILLARD J.P. et OWEN T.C. : Detection of methane in the martian atmosphere : evidence for life ? *Icarus*, **172**(2):537 – 547, 2004.
- [35] HAUS R., SCHAFER K., BAUTZER W., HELAND J., MOSEBACH H., BITTNER H. et EISENMANN T. : Mobile Fourier-transform infrared spectroscopy monitoring of air pollution. *Applied Optics*, **33**(24):5682–5689, 1994.
- [36] BRIZ S., DE CASTRO A.J., DÍEZ S., LÓPEZ F. et SCHÄFER K. : Remote sensing by open-path FTIR spectroscopy. Comparison of different analysis techniques applied to ozone and carbon monoxide detection. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **103**(2):314–330, 2007.
- [37] TE Y., JESECK P., PAYAN S., PEPIN I. et CAMY-PEYRET C. : The Fourier transform spectrometer of the Université Pierre et Marie Curie QualAir platform. *Review Of Scientific Instruments*, **81**(10), 2010.
- [38] MOORE D.S. : Instrumentation for trace detection of high explosives. *Review of Scientific Instruments*, **75**(8):2499–2512, 2004.
- [39] RIGAS B., MORGELLO S., GOLDMAN I.S. et WONG P.T. : Human colorectal cancers display abnormal Fourier-transform infrared spectra. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **87**(20):8140–8144, 1990.
- [40] LI Q.-B., SUN X.-J., XU Y.-Z., YANG L.-M., ZHANG Y.-F., WENG S.-F. et SHI D.-S. : Diagnosis of gastric inflammation and malignancy in endoscopic biopsies based on Fourier transform infrared spectroscopy. *Clinical Chemistry*, **51**(2):346–350, 2005.
- [41] WANG T.D., TRIADAFILOPOULOS G., CRAWFORD J.M., DIXON L.R., BHANDARI T., SAHBAIE P., FRIEDLAND S., SOETIKNO R. et CONTAG, CH. : Detection of endogenous biomolecules in Barrett’s esophagus by Fourier transform infrared spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104**(40):15864–15869, 2007.
- [42] CHOO L.P., WETZEL D.L., HALLIDAY W.C., JACKSON M., LEVINE S.M. et MANTSCH H.H. : In situ characterization of beta-amyloid in Alzheimer’s diseased tissue by synchrotron Fourier transform infrared microspectroscopy. *Biophysical Journal*, **71**(4):1672–1679, 1996.
- [43] HAAS S.L., MÜLLER R., FERNANDES A., DZEYK-BOYCHEVA K., WURL S., HOHMANN J., HEMBERGER S., ELMAS E., BRUCKMANN M., BUGERT P. et BACKHAUS J. : Spectroscopic Diagnosis of Myocardial Infarction and Heart Failure by Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Serum Samples. *Applied spectroscopy*, **64**(3):262–267, 2010.

- [44] SANKARI G. : Analysis of serum immunoglobulins using Fourier transform infrared spectral measurements. *Biology and Medicine*, **2**(3):42–48, 2010.
- [45] SKELDON K.D., McMILLAN L.C., WYSE C.A., MONK S.D., GIBSON G. et PADGETT M. : Application of laser spectroscopy for measurement of exhaled ethane in patients with lung cancer. *Respiratory Medicine*, **100**:300–306, 2005.
- [46] PHILLIPS M., HERRERA J., KRISHNAN S., ZAIN M., GREENBERG J. et CATANEO R.N. : Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **729**(1–2):75–88, 1999.
- [47] BAUCCELLS M., FERRER N., GÓMEZ P., LACORT G. et ROURA M. : Determination of caffeine in solid pharmaceutical samples by FTIR spectroscopy. *Microchimica Acta*, **112**:87–98, 1993.
- [48] BUNACIU A.A., ABOUL-ENEIN H.Y. et FLESCHEIN S. : FT-IR spectrophotometric analysis of coenzyme Q10 (CoQ10) and its pharmaceutical formulations. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, **37**(1):59–65, 2007.
- [49] KONOZ E., SARRAFI A.H.M., SAMADIZADEH M. et BOREIRI S. : Quantitative Analysis of Lorazepam in Pharmaceutical Formulation Through FTIR Spectroscopy. *E-Journal of Chemistry*, **9**(4):2232–2238, 2012.
- [50] MATKOVIC S.R., VALLE G.M. et BRIAND L.E. : Quantitative analysis of ibuprofen in pharmaceutical formulations through FTIR spectroscopy. *Latin American applied research*, **35**(7):189–195, 2005.
- [51] DUBERNET M., DUBERNET V., COULOMB S., LERCH M. et TRAINÉAU I. : Objective analysis of vintage quality by Fourier transformation infrared spectrometry (IRTF) and neural network. *Revue française d'oenologie*, **185**:18–21, 2000.
- [52] PATZ C.-D., BLIEKE A., RISTOW R. et DIETRICH H. : Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis. *Analytica Chimica Acta*, **513**(1):81–89, 2004.
- [53] URBANO-CUADRADO M., DE CASTRO M.D.L., PÉREZ-JUAN P.M., GARCÍA-OLMO J. et GÓMEZ-NIETO M.A. : Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis in enology : Determination or screening of fifteen parameters in different types of wines. *Analytica Chimica Acta*, **527**(1):81–88, 2004.
- [54] DUPUY N., HUVENNE J.P., SOMBRET B. et LEGRAND P. : Quantitative analysis by mid-infrared spectrometry in food and agro-industrial fields. *Journal of molecular structure*, **294**:223–226, 1993.
- [55] KELLY J.F.D. et DOWNEY G. : Detection of Sugar Adulterants in Apple Juice Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**(9):3281–3286, 2005.
- [56] MEZA-MÁRQUEZ O.G., GALLARDO-VELÁZQUEZ T., OSORIO-REVILLA G. et DORANTES-ÁLVAREZ L. : Detection of clenbuterol in beef meat, liver and kidney by mid-infrared spectroscopy (FT-Mid IR) and multivariate analysis. *International Journal of Food Science & Technology*, 2012.

- [57] VAN DE VOORT F.R. : Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International*, **25**(5):397–403, 1992.
- [58] DIELS J.C. et RUDOLPH W. : *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Elsevier, 2006.
- [59] RULLIÈRE C. : *Femtosecond Laser Pulses : Principles and Experiments*. Springer Science, 2005.
- [60] REICHERT J., HOLZWARTH R., UDEM T. et HÄNSCH T.W. : Measuring the frequency of light with mode-locked lasers. *Optics Communications*, **172**:59–68, 1999.
- [61] HOLZWARTH R., UDEM, TH., HÄNSCH T.W., KNIGHT J.C., WADSWORTH W.J. et RUSSELL P.ST.J. : Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy. *Physical Review Letters*, **85**(11):2264–2267, 2000.
- [62] UDEM, TH., HOLZWARTH R. et HÄNSCH T.W. : Optical frequency metrology. *Nature*, **416**:233–237, 2002.
- [63] ECKSTEIN J.N., FERGUSON A.I. et HÄNSCH T.W. : High-resolution two-photon spectroscopy with picosecond light pulses. *Physical Review Letters*, **40**(13):847–850, 1978.
- [64] KOUROGI M., NAKAGAWA K. et OHTSU M. : Wide-span optical frequency comb generator for accurate optical frequency difference measurement. *IEEE, Journal of Quantum Electronics*, **29**(10):2693–2701, 1993.
- [65] SPENCE D.E., KEAN P.N. et SIBBETT W. : 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti :sapphire laser. *Optics Letters*, **16**(1):42–44, 1991.
- [66] UDEM T., REICHERT J., HOLZWARTH R. et HÄNSCH T.W. : Absolute optical frequency measurement of the cesium D1 line with a mode-locked laser. *Physical Review Letters*, **82**(18):3568–3571, 1999.
- [67] RUSSEL P.ST.J. : Photonic crystal fibers. *Science*, **299**:358–362, 2003.
- [68] FORTIER T.M., JONES D.J. et CUNDIFF S.T. : Phase stabilization of an octave-spanning Ti :sapphire laser. *Optics Letters*, **28**(22):2198–2200, 2003.
- [69] MATOS L., KLEPPNER D., KUZUCU O., SCHIBLI T.R., KIM J., IPPEN E.P. et KAERTNER F.X. : Direct frequency comb generation from an octave-spanning, prismless Ti :sapphire laser. *Optics Letters*, **29**(14):1683–1685, 2004.
- [70] FORTIER T.M., BARTELS A. et DIDDAMS S.A. : Octave-spanning Ti :sapphire laser with a repetition rate >1 GHz for optical frequency measurements and comparisons. *Optics Letters*, **31**(7):1011–1013, 2006.
- [71] JONES D.J., DIDDAMS S.A., RANKA J.K., STENTZ A., WINDELER R.S., HALL J.L. et CUNDIFF S.T. : Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis. *Science*, **288**:635–639, 2000.
- [72] DIDDAMS S., JONES D., YE J., CUNDIFF S., HALL J., RANKA J., WINDELER R., HOLZWARTH R., UDEM T. et HÄNSCH T.W. : Direct link between microwave and optical frequencies with a 300 THz femtosecond laser comb. *Physical Review Letters*, **84**:5102–5105, 2000.

-
- [73] YE J. et CUNDIFF S.T. : *Femtosecond Optical Frequency Comb : Principle, Operation, and Applications*.
 - [74] BALTUSKA A., UDEM T., UIBERACKER M., HENTSCHEL M., GOULIELMAKIS E., GOHLE C., HOLZWARTH R., YAKOVIEV V.S., SCRINZI A., HÄNSCH T.W. et KRAUSZ F. : Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature*, **421**(6923):611–615, 2003.
 - [75] CORKUM P.B. et KRAUSZ F. : Attosecond science. *Nature Physics*, **3**:381–387, 2007.
 - [76] ONAE A., IKEGAMI T., SUGIYAMA K., HONG F.L., MINOSHIMA K., MATSUMOTO H., NAKAGAWA K., YOSHIDA M. et HARADA S. : Optical frequency link between an acetylene stabilized laser at 1542 nm and a Rb stabilized laser at 778 nm using a two-color mode-locked fiber laser. *Optics Communications*, **183**:181–187, 2000.
 - [77] SOROKINA I.T., SOROKIN E. et CARRIG T. : 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*, 2006.
 - [78] SOROKIN E., NAUMOV S. et SOROKINA I.T. : Ultrabroadband infrared solid-state lasers. *IEEE Journal Of Selected Topics In Quantum Electronics*, **11**(3):690–712, 2005.
 - [79] GOHLE C., UDEM T., HERRMANN M., RAUSCHENBERGER J., HOLZWARTH R., SCHUESSLER H.A., KRAUSZ F. et HÄNSCH T.W. : A frequency comb in the extreme ultraviolet. *Nature*, **436**:234–237, 2005.
 - [80] OZAWA A., RAUSCHENBERGER J., GOHLE C., HERRMANN M., WALKER D.R., PERVAK V., FERNANDEZ A., GRAF R., APOLONSKI A., HOLZWARTH R., KRAUSZ F., HÄNSCH T.W. et UDEM, TH. : High harmonic frequency combs for high resolution spectroscopy. *Physical Review Letters*, **100**(25):253901–1–253901–4, 2008.
 - [81] FOREMAN S.M., JONES D.J. et YE J. : Flexible and rapidly configurable femtosecond pulse generation in the mid-IR. *Optics Letters*, **28**(5):370–372, 2003.
 - [82] DUDLEY J.M., GENTY G. et COEN S. : Supercontinuum generation in photonic crystal fiber. *Reviews Of Modern Physics*, **78**:1135–1184, 2006.
 - [83] TILLMAN K.A., MAIER J.R.R., REID D.T. et MCNAGHTEN E.D. : Mid-infrared absorption spectroscopy of methane using a broadband femtosecond optical parametric oscillator based on aperiodically poled lithium niobate. *Journal Of Optics A : Pure And Applied Optics*, **7**:408–414, 2005.
 - [84] DEL'HAYE P., SCHLIESSER A., ARCIZET O., WILKEN T., HOLZWARTH R. et KIPPENBERG T.J. : Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator. *Nature*, **450**:1214–1217, 2007.
 - [85] DEL'HAYE P., ARCIZET O., SCHLIESSER A., HOLZWARTH R. et KIPPENBERG T.J. : Full stabilization of a microresonator-based optical frequency comb. *Physical Review Letters*, **101**(5):053903–1–053903–4, 2008.
 - [86] DEL'HAYE P., HERR T., GAVARTIN E., HOLZWARTH R. et KIPPENBERG T.J. : Octave spanning frequency comb on a chip. *Physical Review Letters*, **107**:063901, 2011.

- [87] CHEMBO Y.K. et YU N. : On the generation of octave-spanning optical frequency combs using monolithic whispering-gallery-mode microresonators. *Optics Letters*, **35**(16):2696–2698, 2010.
- [88] LIU X., OSGOOD JR R.M., VLASOV Y.A. et GREEN W.M.J. : Mid-infrared optical parametric amplifier using silicon nanophotonic waveguides. *Nature Photonics*, **119**:1–4, 2010.
- [89] SÁNCHEZ R., ŽÁKOVÁ M., ANDJELKOVIC Z., BUSHAW B.A., DASGUPTA K., EWALD G., GEPPERT C., KLUGE H.-J., KRÄMER J., NOTHHELPER M., TIEDEMANN D., WINTERS D.F.A. et NÖRTERSHÄUSER W. : Absolute frequency measurements on the 2S→3S transition of lithium-6,7. *New Journal of Physics*, **11**(7):073016, 2009.
- [90] PREDEHL K., GROSCHE G., RAUPACH S.M.F., DROSTE S., TERRA O., ALNIS J., LEGERO, TH., HÄNSCH T.W., UDEM, TH., HOLZWARTH R. et SCHNATZ H. : A 920-Kilometer Optical Fiber Link for Frequency Metrology at the 19th Decimal Place. *Science*, **336**(6080):441–444, 2012.
- [91] HYUN S., KIM Y.-J., KIM Y. et KIM S.-W. : Absolute distance measurement using the frequency comb of a femtosecond laser. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **59**(1):555–558, 2010.
- [92] CODDINGTON I., SWANN W.C., NENADOVIC L. et NEWBURY N.R. : Rapid and precise absolute distance measurements at long range. *Nature Photonics*, **3**:351–356, 2009.
- [93] STEINMETZ T., WILKEN T., CONSTANZA A.-H., HOLZWARTH R., HÄNSCH T.W., PASQUINI L., MANESCAU A., D’ODORICO S., MURPHY M.T., KENTISCHER T., SCHMIDT W. et UDEM T. : Laser Frequency Combs for Astronomical Observations. *Science*, **321**(5894):1335–1337, 2008.
- [94] LI C.H., BENEDICK A.J., FENDEL P., GLENDAY A.G., KÄRTNER F.X., PHILLIPS D.F., SASSELOV D., SZENTGYORGYI A. et WALSWORTH R.L. : A laser frequency comb that enables radial velocity measurements with a precision of $1\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. *Nature*, **452**:610–612, 2008.
- [95] STARK S.P., STEINMETZ T., PROBST R.A., HUNDERTMARK H., WILKEN T., HÄNSCH T.W., UDEM T., RUSSELL P.St.J. et HOLZWARTH R. : 14 GHz visible supercontinuum generation : calibration sources for astronomical spectrographs. *Optics Express*, **19**(17):15690–15695, 2011.
- [96] BILLINGS L. : Astronomy : Exoplanets on the cheap. *Nature*, **470**:27–29, 2011.
- [97] WILKEN T., LO CURTO G., PROBST R.A., STEINMETZ T., MANESCAU A., PASQUINI L., GONZÁLEZ HERNÁNDEZ J.I., REBOLO R., HÄNSCH T.W., UDEM T. et HOLZWARTH R. : A spectrograph for exoplanet observations calibrated at the centimetre-per-second level. *Nature*, **485**:611—614, 2012.
- [98] CROSSON E.R., HAAR P., MARCUS G.A., SCHWETTMAN H.A., PALDUS B.A., SPENCE T.G. et ZARE R.N. : Pulse-stacked cavity ring-down spectroscopy. *Review Of Scientific Instruments*, **70**(1):4–10, 1999.

- [99] GHERMAN T. et ROMANINI D. : Modelocked cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Optics Express*, **10**(19):1033–1042, 2002.
- [100] THORPE M.J., MOLL K.D., JONES R.J., SAFDI B. et YE J. : Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection. *Science*, **311**:1595–1599, 2006.
- [101] THORPE M.J., HUDSON D.D., MOLL K.D., LASRI J. et YE J. : Cavity-ringdown molecular spectroscopy based on an optical frequency comb at 1.45–1.65 μm . *Optics Letters*, **32**(3):307–309, 2007.
- [102] DIDDAMS S.A., HOLLBERG L. et MBELE V. : Molecular fingerprinting with the resolved modes of a femtosecond laser frequency comb. *Nature*, **445**:627–630, 2007.
- [103] THORPE M.J. et YE J. : Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy. *Applied Physics B*, **91**:397–414, 2008.
- [104] THORPE M.J., ADLER F., COSSEL K.C., DE MIRANDA M.H.G. et YE J. : Tomography of a supersonically cooled molecular jet using cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, pages 1–8, 2008.
- [105] MANDON J., GUELACHVILI G., PICQUÉ N., DRUON F. et GEORGES P. : Femtosecond laser Fourier transform absorption spectroscopy. *Optics Letters*, **32**(12):1677–1679, 2007.
- [106] MANDON J., SOROKIN E., SOROKINA I.T., GUELACHVILI G. et PICQUÉ N. : Supercontinua for high-resolution absorption multiplex infrared spectroscopy. *Optics Letters*, **33**(3):285–287, 2008.
- [107] MANDON J., GUELACHVILI G. et PICQUÉ N. : Fourier transform spectroscopy with a laser frequency comb. *Nature Photonics*, **3**:99–102, 2009.
- [108] KASSI S., DIDRICHE K., LAUZIN C., DE GHELLINCK D'ELSEGHEM VAERNEWIJCKB X., RIZOPOULOS A. et HERMAN M. : Demonstration of cavity enhanced FTIR spectroscopy using a femtosecond laser absorption source. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75**(1):142–145, 2010.
- [109] FOLTYNOWICZ A., BAN T., MASLOWSKI P., ADLER F. et YE J. : Quantum-noise limited optical frequency comb spectroscopy. *Physical Review Letters*, **107**(23):233002, 2011.
- [110] FOLTYNOWICZ A., MASLOWSKI, P., FLEISHER A.J., BJORK B.J. et YE J. : Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy in the mid-infrared application to trace detection of hydrogen peroxide. *Applied Physics B*, **107**(2):1 – 13, 2012.
- [111] KEILMANN F., GOHLE C. et HOLZWARTH R. : Time-domain mid-infrared frequency-comb spectrometer. *Optics Letters*, **29**(13):1542–1544, 2004.
- [112] SCHLIESSER A., BREHM M., KEILMANN F. et VAN DER WEIDE D.W. : Frequency-comb infrared spectrometer for rapid, remote chemical sensing. *Optics Express*, **13**(22):9029–9038, 2005.
- [113] YASUI T., SANEYOSHI E. et ARAKI T. : Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition. *Applied Physics Letters*, **87**(061101):1–3, 2005.

- [114] YASUI T., KABETANI Y., SANEYOSHI E., YOKOYAMA S. et ARAKI T. : Terahertz frequency comb by multifrequency-heterodyning photoconductive detection for high-accuracy, high-resolution terahertz spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **88**(241104):1–3, 2006.
- [115] CODDINGTON I., SWANN W.C. et NEWBURY N.R. : Coherent multiheterodyne spectroscopy using stabilized optical frequency combs. *Physical Review Letters*, **100**(013902):1–4, 2008.
- [116] GIACCARI P., DESCHÊNES J.D., SAUCIER P., GENEST J. et TREMBLAY P. : Active Fourier-transform spectroscopy combining the direct RF beating of two fiber-based mode-locked lasers with a novel referencing method. *Optics Express*, **16**(6):4347–4365, 2008.
- [117] JÓŹWICKI R. et RATAJ M. : Fourier spectrometry and its applications. *Opto-Electronics Review*, **6**(4):233 – 244, 1998.
- [118] GRIFFITHS P.R. et HASETH J.A. : *Fourier transform infrared spectrometry*. Wiley and Sons, 2007.
- [119] CODDINGTON I., SWANN W.C. et NEWBURY N.R. : Coherent dual-comb spectroscopy at high signal-to-noise ratio. *Physical Review A*, **82**:043817, 2010.
- [120] JACQUET P., MANDON J., BERNHARDT B., HOLZWARTH R., GUELACHVILI G., HÄNSCH T.W. et PICQUÉ N. : Frequency comb fourier transform spectroscopy with kHz optical resolution. In *Fourier Transform Spectroscopy*, page FMB2, 2009.
- [121] DESCHÊNES J.-D., GIACCARRI P. et GENEST J. : Optical referencing technique with CW lasers as intermediate oscillators for continuous full delay range frequency comb interferometry. *Optics Express*, **18**(22):23358–23370, 2010.
- [122] BERNHARDT B., OZAWA A., JACQUET P., JACQUEY M., KOBAYASHI Y., UDEM T., HOLZWARTH R., GUELACHVILI G., HÄNSCH T.W. et PICQUÉ N. : Cavity-enhanced dual-comb spectroscopy. *Nature Photonics*, **4**(1):55 – 57, 2010.
- [123] IDEGUCHI T., BERNHARDT B., GUELACHVILI G., HÄNSCH T.W. et PICQUÉ N. : Raman-induced Kerr-effect dual-comb spectroscopy. *Optics Letters*, **37**(21):4498–4500, 2012.
- [124] DESURVIRE E. : *Erbium-doped fiber amplifiers : principles and applications*. Wiley, 1994.
- [125] MATSAS V.J., NEWSON T.P. et ZERVAS M.N. : Self-starting passively mode-locked fiber ring laser exploiting nonlinear polarisation switching. *Optics Communications*, **92**(1,2,3):61 – 66, 1992.
- [126] TAMURA K., HAUS H.A. et IPPEN E.P. : Self-starting additive pulse mode-locked erbium fibre ring laser. *Electronics Letters*, **28**(24):2226 – 2228, 1992.
- [127] MENLOSYSTEMS : Test report on the oscillators SN060+LH106 & SN058+LH107. *MenloSystems GmbH Martinsried, Germany*, 2008.
- [128] NEWBURY N.R. et SWANN W.C. : Low-noise fiber-laser frequency combs. *Journal of the Optical Society of America B*, **24**(8):1756 – 1770, 2007.

- [129] PREDEHL K. : *A 920 km optical fiber link for frequency metrology at the 19th decimal place*. Thèse de doctorat, Ludwig Maximilians Universität München, http://edoc.ub.uni-muenchen.de/15021/1/Predehl_Katharina.pdf, 2012.
- [130] ROTHMAN L.S., GORDON I.E., BARBE A., CHRIS BENNER D., BERNATH P.F., BIRK M., BOUDON V., BROWN L.R., CAMPARGUE A., CHAMPION J.-P., CHANCE K., COUDERT L.H., DANA V., DEVI V.M., FALLY S., FLAUD J.-M., GAMACHE R.R., GOLDMAN A., JACQUEMART D., KLEINER I., LACOME N., LAFFERTY W.J., MANDIN J.-Y., MASSIE S.T., MIKHAILENKO S.N., MILLER C.E., MOAZZEN-AHMADI N., NAUMENKO O.V., NIKITIN A.V., ORPHAL J., PEREVALOV V.I., PERRIN A., PREDOI-CROSS A., RINSLAND C.P., ROTGER M., ŠIMEČKOVÁ M., SMITH M.A.H., SUNG K., TASHKUN S.A., TENNYSON J., TOTH R.A., VANDAELE A.C. et VANDER AUWERA J. : The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **110**(9–10):533 – 572, 2009.
- [131] GERSTENKORN S. et LUC P. : Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'Iode, 14800 20000 cm^{-1} . *Centre National de la Recherche Scientifique*, 1978.
- [132] SALAMI H. et ROSS A.J. : A molecular iodine atlas in ASCII format. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **233**:157–159, 2005.
- [133] ZOLOT A.M., GIORGETTA F.R., BAUMANN E., NICHOLSON J.W., SWANN W.C., CODDINGTON I. et NEWBURY N.R. : Direct-comb molecular spectroscopy with accurate, resolved comb teeth over 43 THz. *Optics Letters*, **37**(4):638 – 640, 2012.
- [134] ROY J., DESCHÊNES J.D., POTVIN S. et GENEST J. : Continuous real-time correction and averaging for frequency comb interferometry. *Optics Express*, **20**(20):21932, 2012.
- [135] SCHLIESSER A., PICQUÉ N. et HÄNSCH T.W. : Mid-infrared frequency combs. *Nature Photonics*, **6**:440 – 449, 2012.
- [136] BERNHARDT B., SOROKIN E., JACQUET P., THON R., BECKER T., SOROKINA I.T., PICQUÉ N. et HÄNSCH T.W. : Mid-infrared dual-comb spectroscopy with $2.4\ \mu\text{m}\ \text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ femtosecond lasers. *Applied Physics B*, **100**(1):3 – 8, 2010.
- [137] SHARP R.C., SPOCK D.E., PAN N. et ELLIOT J. : 190-fs passively mode-locked thulium fiber laser with a low threshold. *Optics Letters*, **21**(12):881 – 883, 1996.
- [138] JIANG J., MOHR C., BETHGE J., FERMAN M.E. et HARTL I. : Fully stabilized, self-referenced thulium fiber frequency comb. In *Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO EUROPE/EQEC), 2011 Conference on and 12th European Quantum Electronics Conference*, page 1, 2011.
- [139] REID D.T., GALE B.J.S. et SUN J. : Frequency comb generation and carrier-envelope phase control in femtosecond optical parametric oscillators. *Laser Physics*, **18**(2):87 – 103, 2008.
- [140] ADLER F., COSSEL K.C., THORPE M.J., HARTL I., FERMAN M.E. et YE J. : Phase-stabilized, 1.5 W frequency comb at 2.8–4.8 μm . *Optics Letters*, **34**(9):1330 – 1332, 2009.

- [141] LEINDECKER N., MARANDI A., BYER R.L. et VODOPYANOV K.L. : Broadband degenerate OPO for mid-infrared frequency comb generation. *Optics Express*, **19**(7):6296 – 6302, 2011.
- [142] LEINDECKER N., MARANDI A., BYER R.L., VODOPYANOV K.L., JIANG J., HARTL I., FERMANN M. et SCHUNEMANN P.G. : Octave-spanning ultrafast OPO with 2.6-6.1 μm instantaneous bandwidth pumped by femtosecond Tm-fiber laser. *Optics Express*, **20**(7):7046 – 7053, 2012.
- [143] SAVCHENKOV A.A., MATSKO A.B., ILCHENKO V.S., SOLOMATINE I., SEIDEL D. et MALEKI L. : Tunable optical frequency comb with a crystalline whispering gallery mode resonator. *Physical Review Letters*, **101**(9):093902–4, 2008.
- [144] WANG C.Y., HERR T., DEL'HAYE P., SCHLIESSER A., HOFER J., HOLZWARTH R., HÄNSCH T.W., PICQUÉ N. et KIPPENBERG T.J. : Mid-infrared optical frequency combs at 2.5 μm based on crystalline microresonators. *Nature Communications*, **4**(1345):1 – 7, 2013.
- [145] ERNY C., MOUTZOURIS K., BIEGERT J., KÜHLKE D., ADLER F., LEITENSTORFER A. et KELLER U. : Mid-infrared difference-frequency generation of ultrashort pulses tunable between 3.2 and 4.8 μm from a compact fiber source. *Optics Letters*, **32**(9): 1138 – 1140, 2007.
- [146] MADDALONI P., MALARA P., GAGLIARDI G. et DE NATALE P. : Mid-infrared fiber-based optical comb. *New Journal of Physics*, **8**(11):262, 2006.
- [147] KEILMANN F. et AMARIE S. : Mid-infrared frequency comb spanning an octave based on an Er fiber laser and difference-frequency generation. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, **33**(5):479 – 484, 2012.
- [148] CHALUS O., BATES P.K., SMOLARSKI M. et BIEGERT J. : Mid-IR short-pulse OPCPA with micro-joule energy at 100kHz. *Optics Express*, **17**(5):3587 – 3594, 2009.
- [149] BAUMANN E., GIORGETTA F.R., SWANN W.C., ZOLOT A.M., CODDINGTON I. et NEWBURY N.R. : Spectroscopy of the methane ν_3 band with an accurate midinfrared coherent dual-comb spectrometer. *Physical Review*, **84**(6):062513 – 9, 2011.
- [150] SOROKIN E., SOROKINA I.T., MANDON J., GUELACHVILI G. et PICQUÉ N. : Sensitive multiplex spectroscopy in the molecular fingerprint 2.4 μm region with a $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ femtosecond laser. *Optics Express*, **15**(25):16540 – 16545, 2007.
- [151] PHILLIPS C.R., LANGROCK C., PELC J.S., FEJER M.M., JIANG J., FERMANN M.E. et HARTL I. : Supercontinuum generation in quasi-phase-matched LiNbO_3 waveguide pumped by a Tm-doped fiber laser system. *Optics Letters*, **36**(19):3912 – 3914, 2011.
- [152] VODOPYANOV K.L., SOROKIN E., SOROKINA I.T. et SCHUNEMANN P.G. : Mid-IR frequency comb source spanning 4.4-5.4 μm based on subharmonic GaAs optical parametric oscillator. *Optics Letters*, **36**(12):2275 – 2277, 2011.
- [153] SELL A., SCHEU R., LEITENSTORFER A. et HUBER R. : Field-resolved detection of phase-locked infrared transients from a compact Er :fiber system tunable between 55 and 107 THz. *Applied Physics Letters*, **93**(25):251107–1 – 251107–3, 2008.

- [154] IDEGUCHI T., HOLZNER S., BERNHARDT B., GUELACHVILI G., PICQUÉ N. et HÄNSCH T.W. : Coherent Raman spectro-imaging with laser frequency combs. *soumis*, 2013. <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1302/1302.2414.pdf>.
- [155] HIPKE A., MEEK S., HÄNSCH T.W. et PICQUÉ N. : Two-photon dual-comb spectroscopy. *en préparation*, 2013.

Résumé :

La spectroscopie par transformation de Fourier par peignes de fréquences femtosecondes tire parti d'un interféromètre sans partie mobile. Il mesure les interférences entre deux peignes de fréquences, sources lasers à large bande spectrale constituée de raies fines et équidistantes. Il améliore significativement le temps de mesure et la limite de résolution spectrale des spectromètres de Fourier. Néanmoins, les conditions sur la stabilité à court terme des peignes ne peuvent pas être remplies par les techniques d'asservissement classique. Jusqu'à présent, aucun spectre de qualité n'a pu être mesuré avec un très faible temps d'acquisition.

Cette thèse présente le développement d'une méthode de correction en temps réel capable de compenser les fluctuations résiduelles des peignes et de restituer des spectres sans artefacts. La méthode, analogique, ne nécessite aucun asservissement ou traitement informatique *a posteriori*. Ses performances sont démontrées dans le proche infrarouge (1,5 μm) et le visible (520 nm), à l'aide d'oscillateurs femtosecondes fibrés. Des spectres moléculaires couvrant 12 THz sont mesurés en 500 μs à limite de résolution Doppler. Ils sont en excellent accord avec les données de la littérature. Pour la première fois, le plein potentiel de la spectroscopie de Fourier par peignes de fréquences est démontré.

Le domaine de l'infrarouge moyen est la région de prédilection de la spectroscopie moléculaire car la plupart des molécules y présentent des absorptions fortes et caractéristiques. Étendre la spectroscopie par peignes de fréquences à cette région est donc l'objectif suivant à atteindre. Dans cette optique, un peigne émettant autour de 3 μm est caractérisé. Il est basé sur la conversion non-linéaire par différence de fréquences d'un oscillateur à erbium élargi spectralement par une fibre fortement non-linéaire.

Mots clés :

Spectroscopie par transformation de Fourier, Laser femtoseconde infrarouge, Peigne de fréquences proche infrarouge, Spectroscopie à deux peignes, Échantillonnage adaptatif, Peigne de fréquences infrarouge moyen.

ADAPTIVE DUAL-COMB SPECTROSCOPY

Abstract :

Dual-comb Fourier-transform spectroscopy takes advantage of an interferometer without moving parts. Interferences pattern between two femtosecond frequency combs, broadband laser sources whose spectra consist of evenly-spaced narrow lines, is measured. The measurement time and the spectral resolution are significantly improved compared to traditional Fourier spectrometers. However, the required short-term stability of the combs cannot be achieved by classic locking methods. Until now, no high-quality spectra could be recorded within a very short acquisition time.

This thesis reports on the development of a real-time correction method able to compensate for the combs' residual fluctuations and to restore non-distorted spectra. This analog technique does not require any locking system or *a posteriori* calculation. Its performance is demonstrated in the near-infrared (1.5 μm) and in the visible (520 nm) with fiber-based femtosecond lasers. Doppler-limited molecular spectra spanning 12 THz are measured within 500 μs . They are in excellent agreement with databases. For the first time, the full potential of dual-comb spectroscopy is demonstrated.

The mid-infrared region is an attractive spectral range for molecular spectroscopy due to the molecules' strong and characteristic absorptions. Therefore, extending dual-comb spectroscopy to this region is the next goal to achieve. Toward this goal, a comb emitting around 3 μm is characterized. It is based on the non-linear difference frequency generation from an erbium oscillator spectrally broadened with a highly non-linear fiber.

Keywords :

Fourier transform spectroscopy, Infrared femtosecond laser, Near infrared frequency comb, Dual comb spectroscopy, Adaptive sampling, Mid infrared frequency comb.