

**UNIVERSITÉ PARIS 13
INSTITUT GALILÉE**

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS

THÈSE

Discipline : Physique

présentée par

Papa Lat Tabara SOW

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ PARIS 13

Sujet de la thèse :

**DÉVELOPPEMENT D'UN SPECTROMÈTRE LASER À
CASCADE QUANTIQUE POUR DES APPLICATIONS EN
SPECTROSCOPIE DE HAUTE RÉOLUTION ET EN
MÉTROLOGIE DES FRÉQUENCES**

Soutenue le 23 avril 2015 devant la commission d'examen :

Monsieur	Pierre ASSELIN	Rapporteur
Monsieur	Christian CHARDONNET	Co-directeur de thèse
Monsieur	Christophe DAUSSY	Directeur de thèse
Monsieur	Bruno MANIL	Président du jury
Monsieur	Bertrand PARVITTE	Rapporteur
Madame	Angela VASANELLI	Examinatrice

Table des matières

Introduction	10
1 La mesure de la constante de Boltzmann (k_B)	13
1.1 Mesure de k_B : le CODATA 2010	13
1.1.1 Mesure de k_B par thermométrie acoustique à gaz (AGT)	14
1.1.2 Mesure de k_B par thermométrie à bruit de Johnson (JNT)	14
1.1.3 Mesure de k_B par thermométrie à gaz par la mesure de constante diélectrique (DCGT)	15
1.1.4 Mesure de k_B par thermométrie à gaz par mesure de l'indice de réfraction (RIGT)	16
1.1.5 Mesure de k_B par DBT (Doppler Broadening Thermometry)	18
1.2 Vers une mesure de k_B par DBT au niveau du ppm	20
1.2.1 Contexte international	20
1.2.1.1 Mesure par spectroscopie de l'eau en Italie	20
1.2.1.2 Mesure par spectroscopie du rubidium	21
1.2.1.3 Mesure par spectroscopie CRDS de l'acétylène	22
1.2.2 Premières mesures de k_B réalisées au Laboratoire de Physique des Lasers	24
1.2.2.1 L'expérience de première génération	24
1.2.2.2 L'expérience de deuxième génération	24
1.3 Mesure de k_B au LPL : analyse et réduction des effets systématiques	28
1.3.1 Les principaux effets systématiques	28
1.3.2 Etude de l'impact de la chaîne de détection	34
1.3.2.1 Modèle théorique	35

1.3.2.1.1	Impact de la bande passante finie de la chaîne de détection sur le signal d'absorption enregistré	35
1.3.2.1.2	Effet de la bande passante de détection sur la fonction de corrélation du dipôle	36
1.3.2.2	Application au profil de Voigt	37
1.3.2.3	Analyse dans le cas du balayage de la fréquence pas à pas	38
1.3.3	Validation expérimentale du modèle	40
1.3.4	Application à la détermination exacte des paramètres des profils d'absorption	43
1.3.4.1	La fréquence de résonance	43
1.3.4.2	La largeur collisionnelle	44
1.3.4.3	Ouverture vers l'analyse des formes de raie	45
1.3.5	Application à la détermination de l'élargissement Doppler et la mesure de k_B	46
1.3.5.1	Mesure de la largeur Doppler	46
1.3.5.2	Détermination de k_B	48
1.4	Conclusion	51
2	Développement d'une source laser à cascade quantique autour de 10 μm	53
2.1	Les motivations actuelles de ce travail	53
2.1.1	Le projet de mesure de la constante de Boltzmann	53
2.1.2	Le projet d'observation de la non conservation de la parité dans les molécules chirales	54
2.1.2.1	Non conservation de la parité en physique moléculaire	55
2.1.2.2	Les expériences NCP réalisées au LPL	56
2.2	Lasers à cascade quantique dans le moyen infrarouge	58
2.2.1	Brefs rappels historiques	58
2.2.2	Structures des lasers à cascade quantique	59
2.2.3	Performances des lasers à cascade quantique	61
2.2.3.1	Puissance et accordabilité	61

2.2.3.2	Propriétés spectrales	62
2.3	Méthodes pour la caractérisation spectrale des lasers	64
2.3.1	Oscillateur idéal	64
2.3.2	Oscillateur réel	65
2.3.2.1	Largeur de raie d'un laser	66
2.3.2.2	Variance d'Allan	67
2.3.2.3	Relation entre variance d'Allan et DSP de bruit de fréquence	68
2.4	Caractéristiques et performances du laser à CO ₂	70
2.5	Caractérisation de la source QCL libre	73
2.5.1	Description de la source QCL	73
2.5.2	Mesure de DSP de bruit	74
2.5.2.1	DSP de bruit d'amplitude	76
2.5.2.1.1	DSP de bruit d'amplitude du QCL-LLH et d'un QCL-HHL	76
2.5.2.1.2	DSP de bruit d'amplitude du QCL-LLH et bruit d'amplitude de lasers à CO ₂	78
2.5.2.2	Caractérisation de la source de courant du QCL-LLH	80
2.5.2.3	DSP de bruit de fréquence	82
2.5.2.3.1	DSP de bruit de fréquence mesurée par absorption linéaire du NH ₃	82
2.5.2.3.2	Etude du convertisseur fréquence-tension	84
2.5.2.3.3	DSP de bruit de fréquence mesurée à l'aide d'un VCO	87
2.5.2.4	Comparaison avec la littérature	88
2.5.3	Détermination de la largeur de raie du QCL libre	90
2.5.3.1	Mesure directe	90

2.5.3.2	Calcul de la largeur de la raie à partir de la DSP de bruit de fréquence	92
2.6	Asservissement en phase du QCL sur le laser à CO ₂	96
2.6.1	Principe et méthode d'asservissement	96
2.6.2	Résultats et performances	97
2.7	Conclusion	102
3	Spectroscopie avec un QCL asservi en phase sur un laser à CO₂	105
3.1	Spectroscopie du NH ₃ et MTO	105
3.1.1	Choix des molécules	105
3.1.2	Dispositif expérimental	106
3.1.3	Spectroscopie de l'ammoniac	107
3.1.3.1	Spectres en absorption linéaire	107
3.1.3.2	Comparaison des fréquences avec celles de la littérature	111
3.1.3.3	Spectres en absorption saturée	114
3.1.3.4	Spectres du MTO	117
3.2	Conclusion	120
	Conclusion générale	121
A	Modélisation de la forme de raie	126
A.1	L'absorption linéaire	126
A.2	Profils de raie de raie en absorption linéaire	127
A.2.1	Le profil Doppler	127
A.2.2	Au-delà du profil Doppler : le profil de Voigt	128
A.2.3	Au-delà du profil de Voigt	129
A.2.3.1	Prises en compte de l'effet Dicke	129
A.2.3.1.1	Le profil de Galatry	
	131
A.2.3.1.2	Profil de Rautian	
	132
A.2.3.2	Le profil de Voigt dépendant des vitesses	132

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Physique des Lasers sous la responsabilité de Christophe DAUSSY, Christian CHARDONNET et de Benoît DARQUIÉ.

Je remercie Monsieur Bertrand PARVITTE et Monsieur Pierre ASSELIN pour leur disponibilité et pour le temps qu'ils ont consacré à juger mes travaux en tant que rapporteurs. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Bruno MANIL et à Madame Angéla VASANELLI pour avoir accepté d'être mes examinateurs.

J'exprime ma vive reconnaissance et ma gratitude à Christophe DAUSSY et à Benoît DARQUIÉ pour avoir dirigé mes travaux de thèse et participé grandement à ma formation par leurs conseils judicieux et leur rigueur scientifique. J'ai beaucoup apprécié leur esprit scientifique et leurs qualités humaines. A mon directeur de thèse Christophe DAUSSY, j'ai été particulièrement sensible à la confiance qu'il a su me témoigner et pour tous les efforts qu'il a consentis afin de trouver des moyens qui m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions. Merci Christophe ! A Benoît DARQUIÉ, je le remercie très vivement de s'être investi dans ce travail. Je lui témoigne tout mon estime. Merci Benoît !

Je tiens bien sûr à remercier Anne Amy-KLEIN et Christian CHARDONNET pour m'avoir accueilli dans l'équipe Métrologie Molécules et Tests Fondamentaux (MMTF). Tout au long de ces années de thèse, j'ai pu profiter de leurs multiples compétences scientifiques et ils ont été tous les deux déterminants dans la réalisation de ce projet. Je tiens également à exprimer tous mes remerciements aux autres membres de l'équipe avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Sinda MEJRI post-doctorante avec qui j'ai travaillé au cours de cette thèse et qui s'est grandement investie pour la réussite du projet. J'ai beaucoup apprécié sa disponibilité, sa rigueur et sa curiosité scientifique. J'exprime mes vifs remerciements à Olivier LOPEZ qui a réalisé toute la partie électronique. Ses compétences, son engagement personnel et ses conseils ont permis l'avancement de ce projet. Je remercie très particulièrement Vincent RONCIN. J'ai beaucoup apprécié ses conseils et ses encouragements pendant les moments les plus difficiles au cours de cette thèse. Merci Vincent ! Je remercie également Sean TOKUNAGA pour sa disponibilité et son investissement pour la réussite de ce projet. J'exprime également mes remerciements à Andrei Goncharov professeur invité dans l'équipe avec qui j'ai travaillé sur le projet. J'ai appris

beaucoup de méthodes expérimentales à ses cotés. Je lui témoigne toute ma reconnaissance. Je n'oublierai pas bien sûr Anthony BERCY doctorant en dernière année dans l'équipe. J'ai beaucoup apprécié au-delà de son esprit scientifique, sa disponibilité, son humanisme et son ouverture d'esprit. Merci Anthony!

A mes amis thésards : Daniel et Tatiana je vous remercie énormément.

Je ne saurai finir sans exprimer ma reconnaissance à mon frère Alioune SOW qui s'est beaucoup investi pour ma réussite personnelle. Merci à ma famille et à tous mes amis pour leur soutien sans faille.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur le développement d'un spectromètre laser à cascade quantique (QCL) dans le moyen infrarouge pour des applications en spectroscopie et en métrologie des fréquences. Les principaux objectifs ont été tout d'abord de lever la forte contrainte que constitue le faible domaine spectral accessible au laser à CO₂ mais également d'accroître la faible puissance laser disponible pour nos expériences de spectroscopie. Ce nouvel instrument intéresse directement les expériences développées au sein du groupe Métrologie Molécules et Tests Fondamentaux : « la mise en évidence de non conservation de la parité dans les molécules chirales et la détermination de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser ».

Au cours de ce travail de thèse, nous avons caractérisé le bruit d'intensité, le bruit de fréquence ainsi que la largeur de raie de la source QCL libre. Les résultats obtenus comparés à la littérature montrent une grande qualité spectrale de cette source laser. L'asservissement en phase de la source QCL sur un laser à CO₂ ultra-stable a permis de démontrer le transfert des propriétés spectrales du laser à CO₂ à la source QCL. Le spectromètre a ensuite été utilisé pour des expériences de spectroscopie en absorption linéaire des molécules NH₃ et de la molécule de Méthyltrioxorhénium, molécules d'intérêt pour les projets de mesure de la constante de Boltzmann et de recherche d'un effet de la non-conservation de la parité. Le potentiel de ce spectromètre a également été démontré dans des expériences de spectroscopie à très haute résolution, en absorption saturée.

Mots clés : laser à cascade quantique, accordabilité, caractérisation spectrale, asservissement, puissance, spectroscopie de haute résolution

Introduction

La spectroscopie, discipline expérimentale étudiant l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière joue un rôle crucial dans plusieurs domaines de la physique. Elle a accompagné le développement de la mécanique quantique et permis l'étude de la matière à l'échelle atomique. En chimie physique et analytique les spectres atomiques et moléculaires sont utilisés pour détecter, identifier et quantifier la composition d'un échantillon. Deux catégories de méthodes d'analyse spectrale sont principalement utilisées pour déterminer la composition d'un échantillon : la spectroscopie des rayonnements et la spectroscopie de masse. Au cours des dernières années, un intérêt croissant a été porté à la description précise et exacte des formes de raie moléculaire en absorption. Dans ce contexte plusieurs programmes de recherche portent par exemple sur les gaz à effet de serre et leur impact global sur le changement climatique en se fixant comme objectif la détection de gaz avec des précisions sans précédent dans la mesure des intensités absolues [1]. L'analyse des formes de raie atomique et moléculaire requiert notamment la détermination des intensités et des fréquences de transition [2, 3]. La détermination des intensités et la connaissance des profils de raie jouent aussi un rôle crucial aux mesures de température spectroscopique basées sur la comparaison des intensités des raies [4]. La spectroscopie joue également un rôle central dans les mesures de précision dédiées aux applications en métrologie et aux tests fondamentaux de la physique. L'utilisation de la spectroscopie s'étend également dans les mesures de constantes fondamentales de la physique (mesures de constantes fondamentales et leurs possibles variations dans le temps par exemple). Des expériences de mesures de fréquences absolues de transitions de l'atome d'hydrogène permettent ainsi de déduire une mesure de la constante de Rydberg [5, 6]. La constante de structure fine α qui caractérise la force des interactions dans la théorie de l'électrodynamique quantique est mesurée en utilisant la spectroscopie d'électrons piégés [7] ou d'atomes ultrafroids [8]. La constante de Boltzmann est également mesurée par spectroscopie atomique ou moléculaire [9, 10, 11, 12]. Des expériences de spectroscopie moléculaire à très haute résolution sont par ailleurs menées dans le but de mettre en évidence l'effet de la non conservation de la parité dans des molécules chirales [13].

C'est dans cette optique que notre équipe, possédant une expertise en spectroscopie moléculaire à haute résolution pour des applications en métrologie ou en physique fondamentale, a développé deux projets majeurs : la mesure de la constante de Boltzmann

par spectroscopie laser [14] et le test de la non conservation de la parité (NCP) dans les molécules chirales [13]. Le premier projet qui consiste à mesurer la constante de Boltzmann (k_B) par spectroscopie laser est une expérience proposée par Ch.J.Bordé en 2002 [15]. Le principe repose sur l'enregistrement par spectroscopie laser du profil Doppler d'une raie isolée d'un gaz atomique ou moléculaire maintenu à l'équilibre thermodynamique. Notre équipe a été la première à développer à partir de 2004 une expérience de mesure de k_B basée sur cette technique.

Le deuxième projet conduit dans l'équipe vise à mettre en évidence la différence de fréquence entre les transitions de deux énantiomères d'une molécule chirale, effet dû à la NCP [16, 17]. La mesure de cet effet dans une molécule chirale est aujourd'hui un défi expérimental majeur en physique expérimentale. La valeur estimée de l'effet sur les spectres d'absorption IR par des calculs de chimie quantique dans les molécules chirales est très faible (de l'ordre 10^{-15} en valeur relative). Notre équipe a entrepris de réaliser un tel test depuis 1997.

La mesure de k_B et la recherche d'un effet NCP ont en commun l'utilisation d'un spectromètre basé sur un laser à CO_2 ultra-stable. Cependant ce spectromètre comporte deux contraintes majeures : la faible puissance disponible pour la spectroscopie et une accordabilité en fréquence très restreinte. Le développement d'un spectromètre basé sur un laser à cascade quantique est la solution retenue par l'équipe pour pallier les limites du spectromètre laser à CO_2 . Ce travail de thèse débuté en 2011, s'inscrit dans ce cadre et a pour objectif de montrer la pertinence des évolutions instrumentales autour du spectromètre. Dans ce mémoire, comportant trois parties, le travail qui a été mené au cours de ma thèse pour atteindre cet objectif est rapporté.

Le premier **chapitre** de ce manuscrit est consacré à la mesure de la constante de Boltzmann dans le contexte international. Nous détaillons l'état de l'art des différentes méthodes de mesures de k_B mentionnées dans le dernier CODATA (Committee on Data for Science and Technology), le CODATA 2010. Nous nous intéressons ensuite plus particulièrement à l'expérience de la mesure de k_B par spectroscopie laser, méthode choisie par notre équipe pour mesurer cette constante. Les travaux et résultats obtenus, antérieurs à mon arrivée dans l'équipe sont rappelés. Ma participation à l'étude de la forme de la raie $saQ(6,3)$ (raie de l'ammoniac choisie pour réaliser cette expérience) et les résultats importants obtenus ainsi que les limites actuelles qui ont conduit au développement du spectromètre laser à cascade quantique sont donnés.

Le deuxième **chapitre** est dédié au développement du nouveau spectromètre laser à cascade quantique. Les motivations actuelles et les caractéristiques très intéressantes des QCL qui nous ont conduit à les choisir pour remplacer nos lasers à CO_2 sont présentées. Les méthodes pour caractériser les lasers sont rappelés. Le dispositif expérimental développé pour caractériser la source QCL est détaillé. La caractérisation du QCL libre est présentée et les résultats importants obtenus sont discutés. L'asservissement du QCL sur une référence de fréquence ultra-stable nécessaire pour son utilisation dans des expériences de spectroscopie à haute résolution ou de métrologie des fréquences de

haute précision est présenté. Les résultats obtenus et les performances du QCL stabilisés en fréquence sont présentés et discutés.

Enfin le troisième **chapitre** est consacré au potentiel du QCL stabilisé en fréquence pour des expériences de spectroscopie à haute résolution. Dans ce chapitre, une première démonstration du potentiel des sources QCL pour des applications en spectroscopie moléculaire et métrologie est présentée. La spectroscopie de molécules (NH_3 et triméthylxorrhénium (MTO)) d'intérêt pour les projets de mesure de k_B et de mise en évidence de l'effet NCP dans les molécules, réalisée avec un QCL asservi en fréquence est présentée.

Chapitre 1

La mesure de la constante de Boltzmann (k_B)

1.1 Mesure de k_B : le CODATA 2010

Mon travail de thèse a débuté en 2011, au moment où le CODATA publiait son dernier ajustement des constantes fondamentales. C'est dans ce contexte international que s'inscrit le projet de mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser menée dans l'équipe MMTF (Métrologie, Molécules et Tests Fondamentaux). La mesure de la constante de Boltzmann entre dans le cadre général de la redéfinition du système international d'unités. Le kelvin est défini actuellement comme étant la fraction de $1/273,16$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau. Le CIPM (Comité Internationale des Poids et Mesures) a proposé une nouvelle définition de l'unité de température, le kelvin lié directement à une valeur fixée de la constante de Boltzmann. Cette définition sera formulée de la manière suivante :

Le kelvin, K est l'unité de température thermodynamique, son amplitude est déterminée en fixant la valeur numérique de k_B à exactement $1,3806\dots\times 10^{-23}$ lorsqu'elle est exprimée en $\text{s}^{-2} \text{m}^2 \text{kg K}^{-1}$, unité du SI est égale au J K^{-1} [18].

Pour cette nouvelle définition, la valeur numérique de k_B sera fixée au moment de l'adoption de la redéfinition du système international d'unités. Cette nouvelle valeur numérique de k_B se basera sur la valeur recommandée par le CODATA à cette date. C'est ainsi que des expériences variées de mesures de cette constante sont réalisées à travers le monde afin de réduire encore l'incertitude sur cette constante. Dans la suite, une présentation de l'état de l'art des différentes méthodes de mesures de k_B mentionnées dans la dernière publication du CODATA, le CODATA 2010 sera donnée. L'expérience de mesure de k_B menée dans notre équipe, ses limites actuelles ainsi que ses perspectives seront présentées.

1.1.1 Mesure de k_B par thermométrie acoustique à gaz (AGT)

La valeur actuelle de la constante de Boltzmann admise par le CODATA découle essentiellement des mesures expérimentales effectuées avec la méthode de thermométrie acoustique à gaz. Cette méthode repose sur la mesure de la vitesse quadratique du son dans un gaz réel à la pression p et à la température T . C'est une méthode dite indirecte car la constante k_B est déduite de la constante des gaz parfaits R et du nombre d'Avogadro N_A par la relation :

$$k_B = \frac{R}{N_A} = R \frac{2R_\infty h}{c A_r(e) M_u \alpha^2} \quad (1.1)$$

où R_∞ est la constante de Rydberg, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, $A_r(e)$ représente la masse atomique relative à l'électron, M_u est la masse molaire du gaz et α la constante de structure fine.

Les valeurs de la constante des gaz parfaits et du nombre d'Avogadro recommandées par le CODATA en 2010 sont [19] :

$$R_{(2010)} = 8,3144621(75) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (9,1 \times 10^{-7}) \quad (1.2)$$

$$N_{A(2010)} = 6,02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} (4,4 \times 10^{-8}) \quad (1.3)$$

La valeur de $R_{(2010)}$ recommandée est déduite de l'ensemble des mesures réalisées jusqu'au 31 décembre 2010 (voir tableau 1.1). Le tableau 1.1 répertorie toutes les mesures de R qui ont contribué à la valeur $R_{(2010)}$ recommandée par le CODATA. L'incertitude sur $N_{A(2010)}$ est quant à elle limitée au niveau de $4,4 \times 10^{-8}$ par celle sur $h_{(2010)}$ mais n'affecte pas l'incertitude de k_B qui est fixée par celle de R . Ainsi la valeur de k_B tirée de $R_{(2010)}$ et $N_{A(2010)}$ est :

$$k_{B(2010)} = 1,3806488(13) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} (9,1 \times 10^{-7}) \quad (1.4)$$

Parmi les 8 mesures du tableau 1.1, 6 ont été réalisées entre 2009 et 2011. Ceci traduit le travail intense mené au sein des laboratoires afin de disposer de nouveaux résultats en vue de la future redéfinition du kelvin. La majorité des mesures ont été réalisées avec la méthode AGT (mesure indirecte) et peu de mesures directes de la constante Boltzmann k_B ont été faites. Il est dans ce contexte important de disposer de nouvelles valeurs avant l'adoption du nouveau système international d'unité qui fixera la valeur de k_B .

1.1.2 Mesure de k_B par thermométrie à bruit de Johnson (JNT)

Contrairement à la méthode AGT, basée sur la mesure de la vitesse du son, la technique JNT (Noise Thermometry) repose sur une approche purement électronique. Le bruit Johnson ou bruit thermique décrit les fluctuations de courant et de tension dans un conducteur électrique. Ces fluctuations sont dues à l'agitation thermique des

électrons de conduction. Ce bruit est caractérisé par la moyenne quadratique de la tension $\langle U^2 \rangle$ aux bornes d'un conducteur ohmique. Le théorème de Nyquist [20] donne pour des fréquences inférieures à 10 MHz et des températures supérieures à 250 K, le bruit en tension approximé à mieux que 10^{-6} par la relation :

$$\langle U^2 \rangle = 4k_B T R_s \Delta f \quad (1.5)$$

où R_s représente la résistance du conducteur ohmique à la température T et Δf la bande passante de mesure du bruit en tension $\langle U^2 \rangle$. De manière générale, le bruit Johnson est utilisé pour réaliser des mesures de température. Mise à part sa dépendance à la résistance, cette mesure est totalement indépendante des propriétés du conducteur. En pratique, les bruits de tension d'une résistance à température T connue et d'une résistance à température T inconnue sont mesurées. La température inconnue est déduite du rapport des bruits de tension des résistances en utilisant l'équation 1.5. Inversement la mesure du bruit de tension permet de déterminer k_B en connaissant les températures et résistances des conducteurs ohmiques. Les premières mesures qui ont permis de déduire une mesure de k_B n'ont atteint des incertitudes que de 10^{-4} en valeur relative limitée par les performances des composants électroniques disponibles à l'époque [21]. Grâce à l'utilisation de sources de tension stables basées sur l'effet Josephson AC et au développement de l'électronique notamment en terme de rapidité et de linéarité des convertisseurs analogique-numérique, les thermomètres à bruit Johnson sont devenus plus performants et ont atteint des incertitudes de mesure dans la gamme des 10^{-5} [22, 23]. Benz et al. [24] ont ainsi réalisé en 2010 au NIST, une mesure du rapport k_B/h par la technique JNT qui a contribué au CODATA 2010 (voir tableau 1.1).

1.1.3 Mesure de k_B par thermométrie à gaz par la mesure de constante diélectrique (DCGT)

La méthode DCGT (Dielectric Constant Gas Thermometry) a été utilisée pour la première fois pour effectuer des mesures de températures entre 4,2 K et 27,1 K avec une exactitude d'environ 0,3 mK. Ces mesures ont été réalisées au NPL par Gegan et al. en 1980 [25]. Cette méthode repose sur deux équations.

La première est le développement du viriel de l'équation d'un gaz réel :

$$p = \rho RT [1 + \rho b(T) + \rho^2 c(T) + \rho^3 d(T) + \dots] \quad (1.6)$$

où p représente la pression du gaz, ρ sa densité, T sa température thermodynamique, R la constante des gaz parfaits, $b(T)$ est le premier coefficient du viriel, $c(T)$ est le deuxième coefficient, $d(T)$ le troisième ...

La seconde équation est l'équation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \rho A_\epsilon [1 + \rho B_\epsilon(T) + \rho^2 C_\epsilon(T) + \rho^3 D_\epsilon(T) + \dots] \quad (1.7)$$

où $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ est la constante diélectrique relative (permittivité relative), ϵ la constante diélectrique du gaz, ϵ_0 est la permittivité du vide (dont la valeur est exactement connue), A_ϵ est la polarisabilité molaire du gaz et $B_\epsilon(T)$, $C_\epsilon(T)$, $D_\epsilon(T)$ sont les coefficients diélectriques du viriel. On peut montrer que k_B est directement reliée à la polarisabilité A_ϵ par la relation :

$$\frac{A_\epsilon}{R} = \frac{\alpha_0}{3\epsilon_0 k_B} \quad (1.8)$$

où α_0 est la polarisabilité statique qui est déterminée par des calculs ab initio dans le cas de l'hélium [26, 27] avec une incertitude de 0,2 ppm. Pour mesurer k_B , le rapport A_ϵ/R est déterminé via une mesure de la constante diélectrique ϵ_r . ϵ_r est déduite de la variation relative de la capacité C mesurée entre les électrodes d'un condensateur rempli de gaz à la pression p . La relation entre la variation relative de la capacité C et ϵ_r est :

$$\frac{C(p) - C(0)}{C(0)} = \epsilon_r - 1 + \epsilon k_{eff} p = \gamma \quad (1.9)$$

où $C(0)$ est la capacité à pression nulle ($p = 0$) et k_{eff} un coefficient décrivant la variation de la capacité due à la déformation mécanique des électrodes (compressibilité effective du condensateur). La combinaison des équations 1.6 et 1.7 permet d'écrire la pression p sous la forme :

$$p = A_1(\mu + A_2\mu^2 + A_3\mu^3 + \dots) \quad (1.10)$$

où $\mu = \gamma/(\gamma + 3)$, $A_1 = (A_\epsilon/RT + k_{eff}/3)^{-1}$ et A_2 , A_3 dépendent de $b(T)$, $c(T)$, A_ϵ . Le coefficient A_1 peut être déterminé par régression linéaire en disposant d'un grand nombre de paires de données (p, μ) mesurées à température constante. k_{eff} est calculé à partir des paramètres du matériau du condensateur. Ensuite le rapport A_ϵ/R est déduit du paramètre A_1 . Connaissant le rapport A_ϵ/R , la constante k_B est alors déduite de l'équation 1.8. La première mesure de k_B réalisée en 2001, était limitée au niveau de 30×10^{-6} par la mesure expérimentale de A_ϵ/R . L'incertitude a ensuite été réduite d'un facteur 2 par l'amélioration des mesures de capacité, de température et de pression et en réalisant des mesures entre 3,7 K et 26 K [28].

1.1.4 Mesure de k_B par thermométrie à gaz par mesure de l'indice de réfraction (RIGT)

La mise en œuvre de la technique RIGT (Refractive Index Gas Thermometry) a été réalisée au NIST avec un gaz d'hélium maintenu à la température du point triple de l'eau. Elle a permis de réaliser une mesure de k_B avec une incertitude relative de $9,1 \times 10^{-6}$ [29]. Comme pour la méthode DCGT, la constante de Boltzmann k_B est déterminée à partir du rapport de A_ϵ/R . Il existe néanmoins une différence car la méthode RIGT est basée sur la mesure des valeurs de l'indice de réfraction d'un gaz à la température T et à la pression p par :

$$n^2(T, p) = \epsilon_r \mu_r \quad (1.11)$$

où $n(T, p)$ est l'indice de réfraction, ϵ_r sa constante diélectrique relative, $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$ sa perméabilité magnétique relative avec μ la perméabilité magnétique du gaz, μ_0 la perméabilité du vide connue exactement. Dans la mesure réalisée au NIST, l'indice de réfraction $n(T, p)$ a été obtenu en mesurant les fréquences de résonance micro-ondes d'un résonateur quasi-sphérique. Cette mesure a été réalisée entre 2,7 GHz et 7,6 GHz avec un résonateur vide puis rempli d'hélium à des pressions comprises entre 0,1 MPa et 6,3 MPa. Des valeurs théoriques et expérimentales des coefficients du viriel connues, ont permis d'extrapoler à pression nulle. La quantité obtenue est :

$$\frac{A_\epsilon + A_\mu}{R} \quad (1.12)$$

avec :

$$A_\mu = \frac{4\pi\chi_0}{3} \quad (1.13)$$

où χ_0 est la susceptibilité diamagnétique de l'isotope ^4He connue théoriquement. D'après l'équation 1.13, A_μ est déduit et utilisé pour déterminer le rapport A_ϵ/R . La valeur de k_B déduite de ce rapport est égale à $k_B = 1,380653(13) \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$ avec une incertitude relative de $9,1 \times 10^{-6}$ et a contribué au CODATA 2010 [29].

Source	Laboratoire	Quantité	Méthode (Géométrie, gaz)	Valeur	Incertitude Relative ppm
Colclough et al. (1979)	NPL (UK)	R	AGT (cylindrique, Ar)	8,314 504(70) ($\text{J}^{-1} \text{K}^{-1}$)	8,4
Moldover et al. (1988)	NIST (USA)	R	AGT (sphérique, Ar)	8,314 471(15) ($\text{J}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1,8
Pitre et al. (2009)	LNE (France)	R	AGT (sphérique, He)	8,314 467(22) ($\text{J}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2,7
Sutton et al. (2010)	NPL (UK)	R	AGT (quasi-sphérique, Ar)	8,314 468(26) ($\text{J}^{-1} \text{K}^{-1}$)	3,1
Gavioso et al. (2010)	INRIM (Italie)	R	AGT (sphérique, He)	8,314 412(63) ($\text{J}^{-1} \text{K}^{-1}$)	7,5
Pitre et al. (2011)	LNE (France)	R	AGT (quasi sphérique, Ar)	8,314 456(10) ($\text{J}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1,2
Schmidt et al. (2007)	NIST (USA)	k_B	RIGT (quasi-sphérique, He)	$1,380 653(13) \times 10^{-23}$ (J K^{-1})	9,1
Benz et al. (2011)	NIST (USA)	k_B/h	JNT	$2,083 666(25) \times 10^{10}$ Hz K^{-1}	12,1

TABLE 1.1 – Mesures prises en compte dans le CODATA 2010 pour le calcul de la valeur recommandée $k_{B(2010)}$

1.1.5 Mesure de k_B par DBT (Doppler Broadening Thermometry)

La méthode de mesure de k_B par DBT est la plus récente des méthodes de mesure. Son principe repose sur l'enregistrement par spectroscopie laser du profil d'absorption linéaire élargi par effet Doppler pour une raie isolée d'un gaz maintenu à l'équilibre thermodynamique (voir figure 1.1). Cette technique de mesure est particulièrement intéressante dans la mesure où elle est applicable à une multitude de gaz atomiques ou moléculaires. L'interaction d'un champ laser avec un atome ou une molécule peut être décrite en l'absence de saturation par la loi de Beer-Lambert :

$$P(L, \nu) = P(0, \nu)e^{-\alpha(\nu)L} \quad (1.14)$$

où $P(L, \nu)$ représente la puissance transmise à la fréquence ν , $P(0, \nu)$ la puissance incidente du laser, $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption décrivant tous les effets physiques qui contribuent à la forme de raie et L est la longueur d'absorption. L'effet Doppler est à l'origine d'un décalage de fréquence lorsqu'une molécule ou un atome de vitesse v entre en interaction avec l'onde laser. Ce décalage est simplement donné par $\nu \frac{v_z}{c}$ où ν est la fréquence du laser dans le référentiel du laboratoire et v_z la composante de la vitesse atomique ou moléculaire suivant l'axe de propagation z du laser. Ainsi à chaque atome ou molécule sont associés une vitesse v_z et un décalage par effet Doppler. Dans le cas où toutes les autres sources d'élargissement de la raie sont négligeables, la distribution gaussienne de Maxwell-Boltzmann des vitesses des particules décrit la forme de la raie. La largeur de raie gaussienne est alors directement liée au produit $k_B T$ par la relation :

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} = \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \quad (1.15)$$

où $\Delta\nu_D$ représente la demi-largeur à $1/e$ du profil Doppler, ν_0 la fréquence centrale du profil d'absorption, c la vitesse de la lumière dans le vide, T est la température du gaz et m la masse atomique ou moléculaire du gaz. m est déterminée par le rapport M/N_A où M et N_A représentent respectivement la masse molaire du gaz considéré et le nombre d'Avogadro. Le contrôle très précis de la fréquence et de l'intensité du laser ainsi que la mesure et le contrôle de la température du gaz dans la cellule d'absorption sont nécessaires pour réaliser la meilleure mesure possible de $\Delta\nu_D$. L'incertitude sur m est quant à elle limitée par celle sur N_A . En pratique la forme de la raie est généralement bien plus complexe qu'une simple gaussienne et la mesure nécessite une prise en compte de nombreux effets physiques susceptibles de modifier et d'élargir le profil d'absorption. Les collisions entre particules contribuent majoritairement à la déformation et à l'élargissement de la raie (élargissement par pression). Les déformations peuvent également être d'origine instrumentale (non linéarité de la chaîne de détection, modulation du faisceau laser). Elles peuvent encore être dues aux propriétés spectroscopiques des atomes ou molécules telles que la saturation de la transition ou encore

l'existence d'une structure hyperfine. La prise en compte de ces différents effets sera nécessaire pour une bonne modélisation de la forme de raie et une mesure exacte de k_B . La constante k_B , a été déterminée respectivement avec une incertitude de 50 ppm et 160 ppm, sur des expériences réalisées avec les molécules NH_3 et CO_2 [14, 30]. A cette époque, les analyses spectrales ont été réalisées en utilisant de simples modèles tels que des profils gaussiens et des profils de Voigt (VP).

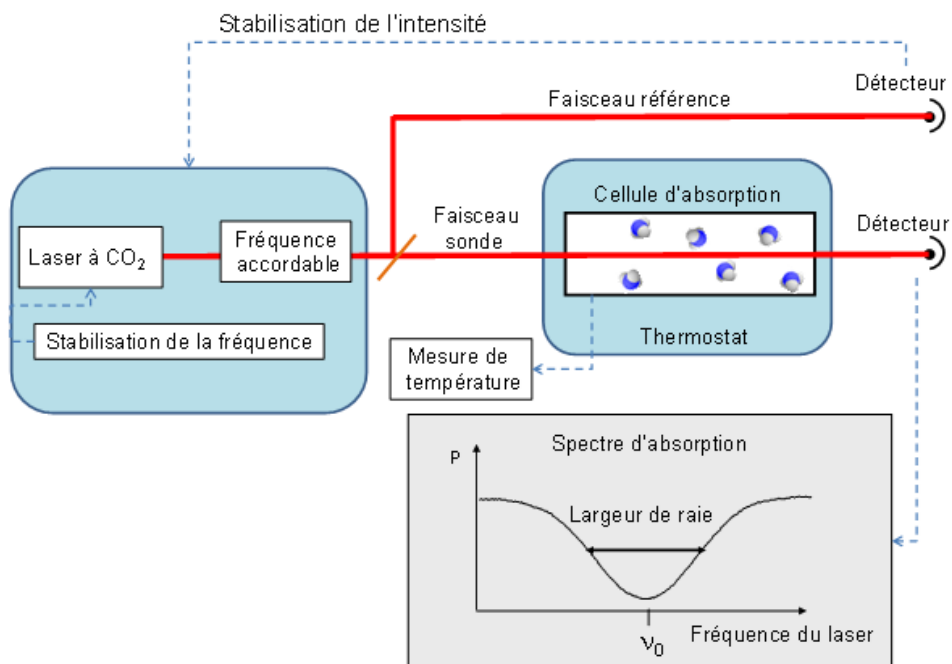


FIGURE 1.1 – Schéma du principe de mesure de k_B par DBT

1.2 Vers une mesure de k_B par DBT au niveau du ppm

1.2.1 Contexte international

Après la publication du CODATA 2010, la spectroscopie de diverses espèces atomiques et moléculaires tels que Rb, H_2^{18}O , C_2H_2 , CO_2 ou NH_3 a été engagée ou poursuivie dans le but de réduire l'incertitude de mesure sur k_B [10, 11, 31, 11, 32].

1.2.1.1 Mesure par spectroscopie de l'eau en Italie

Après avoir travaillé sur la spectroscopie de la molécule de CO_2 et obtenu des résultats très prometteurs avec leur ancien montage [30], l'équipe de L. Gianfrani a développé un nouveau dispositif expérimental (pour la spectroscopie de H_2^{18}O : voir figure 1.2) avec pour objectif de réduire l'incertitude sur la mesure de k_B au niveau de quelques ppm. Le spectromètre de seconde génération repose sur une diode laser à cavité étendue (ECDL) émettant autour de $1,39\ \mu\text{m}$ et asservie sur une seconde diode laser de référence elle-même asservie sur un mode d'une cavité Fabry-Pérot (CFP) par la technique Pound-Drever-Hall [33]. La cavité CFP est asservie sur un signal d'absorption saturée. La longueur d'onde d'émission du laser de référence est mesurée en temps réel et le laser utilisé pour la spectroscopie est contrôlé activement de manière à contrôler l'écart entre sa fréquence et celle du laser de référence. Pour cela, le battent entre les signaux des deux lasers est réalisé et est asservi en phase sur un signal radiofréquence (RF) généré par un synthétiseur. Ce système permet alors par simple balayage de fréquence du signal RF de balayer la fréquence du laser utilisé pour la spectroscopie. L'asservissement de l'intensité du laser est réalisé en utilisant un modulateur acousto-optique piloté par un synthétiseur RF. Une partie du faisceau diffracté est utilisé comme faisceau de référence et permet de contrôler la puissance du laser et l'autre partie sert pour la spectroscopie de la vapeur d'eau. La vapeur moléculaire est contenue dans une cellule de 15 cm de long maintenue à la température du point triple de l'eau avec une incertitude d'environ 0,3 mK. L'avantage de H_2^{18}O est qu'elle possède des raies d'absorption très intenses dans la gamme des longueurs d'onde d'émission du spectromètre et l'impact de sa structure hyperfine sur la largeur de raie est totalement négligeable. La raie d'absorption choisie est la transition $4_{4,0} \rightarrow 4_{4,1}$ de la bande $\nu_1 + \nu_3$. Avec ce nouveau dispositif expérimental, des spectres d'absorption linéaire ont été enregistrés entre 200 Pa et 500 Pa. Pour modéliser la forme de la raie à ces pressions élevées, un profil de raie qui prend en compte à la fois l'effet Dicke, la dépendance en vitesse des coefficients collisionnels et la corrélation entre le changement de vitesse moléculaire et les collisions déphasantes, a été utilisé pour ajuster les données expérimentales [34, 35] (profil PCSDHC). Une nouvelle méthode d'analyse des données issues de l'ajustement visant à réduire l'impact de la modélisation du profil de raie sur la mesure de k_B , a été

utilisée [36]. En tenant compte de l'ensemble des sources d'incertitude sur la mesure (statistiques et systématiques), cette expérience a permis de fournir une nouvelle mesure de la constante de Boltzmann par DBT avec une incertitude relative de 24×10^{-6} [11].

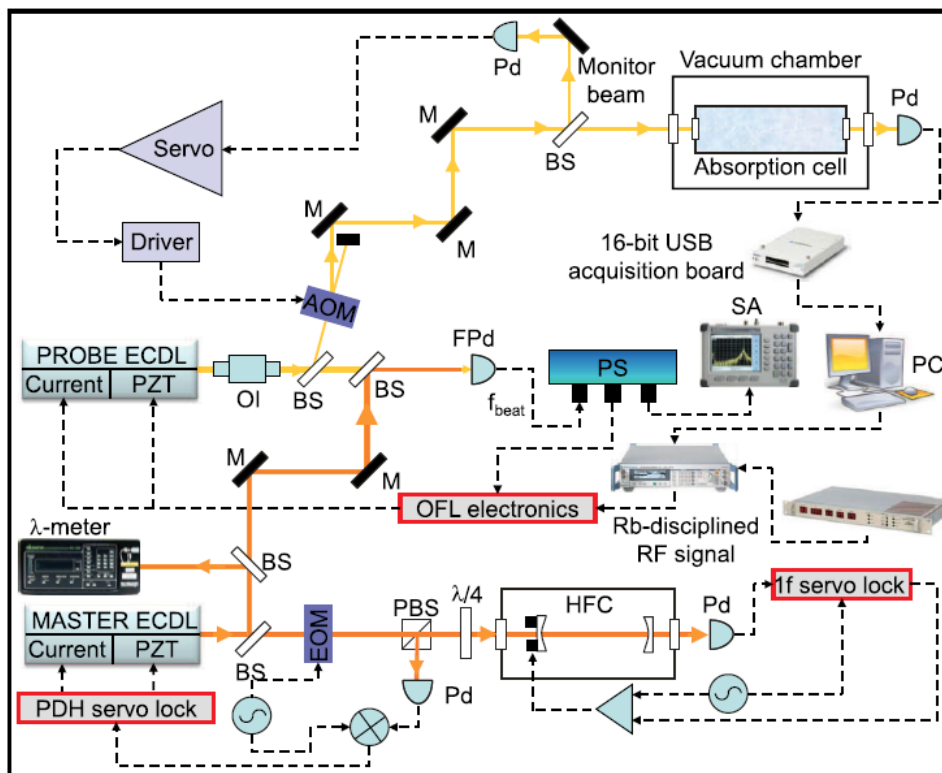


FIGURE 1.2 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de k_B par la méthode DBT d'après [11] : BS, beam splitter ; AOM, acousto-optic modulator ; $\lambda/4$, quarter wave plate ; Pd, photodiode ; M, mirror ; FPd, fast photodiode ; PS, radio frequency power splitter ; HFC, high-finesse cavity ; SA, spectrum analyser ; PC, personal computer ; PBS, polarizing beam splitter ; EOM, electro-optic modulator ; f_{beat} , beat frequency ; OFL, offset-frequency locking ; SA, spectrum analyzer.

1.2.1.2 Mesure par spectroscopie du rubidium

L'équipe de A. Luiten (University of Western Australia) a réalisé la première mesure de k_B par la méthode DBT avec un gaz atomique [10]. Pour réaliser cette expérience, une ECDL est utilisée pour la spectroscopie d'absorption linéaire de la raie D_2 de ^{85}Rb à 780 nm. Le laser est asservi sur une CFP accordable en utilisant la technique Pound-Drever-Hall. La modification de la longueur de la cavité permet de balayer la fréquence du laser. Le battement entre ce laser et un laser de référence lui-même asservi sur

une cavité ultra-stable contrôlée en température, permet une calibration précise en fréquence. Une partie du faisceau en sortie de la CFP est prélevée et utilisée pour contrôler un atténuateur variable optique LCD afin de maintenir constante l'intensité du laser utilisée pour la spectroscopie. Une cellule de 10 cm de long contenant la vapeur atomique, est placée dans un thermostat passif qui permet un contrôle de la température du gaz moléculaire au niveau de 7 mK autour de 295 K. Les spectres sont enregistrés à basse pression ($\approx 3 \times 10^{-5}$ Pa). Dans ces conditions, les collisions sont très rares et leur impact sur le profil de raie et la mesure de k_B est totalement négligeable au niveau du ppm du fait de la section efficace faible du ^{85}Rb . Le rapport signal à bruit reste très bon même pour une faible longueur d'absorption et une très faible densité atomique. Au total, 120 spectres ont été enregistrés et ajustés par un profil de Voigt. Une mesure de k_B avec une incertitude relative de 400×10^{-6} a été obtenue. Le bruit d'amplitude résiduel du faisceau laser à des fréquences plus élevées que la bande passante du système d'asservissement en intensité est la principale source d'incertitude.

1.2.1.3 Mesure par spectroscopie CRDS de l'acétylène

Après les premiers travaux sur la spectroscopie de l'acétylène (C_2H_2) publiés par l'équipe japonaise du NMIJ (National Metrology Institute of Japon) et ayant conduit en 2008 à une incertitude de 1200×10^{-6} sur la mesure de k_B [12], l'équipe chinoise de S.M Hu (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale) a réalisé des expériences basées sur un dispositif de CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) [31]. Cette technique présente l'avantage d'être totalement insensible aux fluctuations d'intensité de la source laser et réduit l'impact de la non-linéarité de la chaîne de détection. Cette méthode innovante introduite par Deacon et O'Keefe [37], consiste à mesurer le temps de décroissance τ de la lumière laser dans une cavité résonnante composée de miroirs de haute réflectivité et remplie du gaz à sonder. L'expression du taux de décroissance correspondant est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{-\ln R + \alpha L}{L/c} \quad (1.16)$$

où L est la longueur de la cavité, R la réflectivité des miroirs de la cavité, α le coefficient d'absorption du gaz dans la cavité et c la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. L'expression de α est déduite de l'équation 1.16 et s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{c\tau} + \frac{\ln R}{L} \quad (1.17)$$

Le dispositif est basé sur un laser continu émettant dans l'infrarouge proche (voir figure 1.3). Le laser est asservi en fréquence sur un mode fondamental d'une CFP ultra-stable contrôlée en température [31]. La cavité en ULE (Ultra-Low-Expansion), est placée dans une cellule stabilisée en température. Elle a un intervalle spectral libre (ISL) de 1497 MHz et présente une dérive en fréquence inférieure à 10 kHz par mois. Le

faisceau laser injecté dans une fibre optique, traverse un modulateur électro-optique qui génère deux bandes latérales accordables en fréquence autour de la porteuse. Seule la bande latérale servant pour la spectroscopie est conservée en utilisant une autre CFP de filtrage mise en résonance avec cette bande latérale. La bande latérale utile est ensuite couplée à la CFP pour la spectroscopie. Ce montage expérimental a été mis à profit pour enregistrer à 788 nm la raie $R(9)$ de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$. Cet isotope de l'acétylène présente des raies d'absorption avec une largeur Doppler importante ($\Delta\nu_D \approx 600$ MHz à 300 K), des effets collisionnels faibles et un faible pourcentage d'absorption.

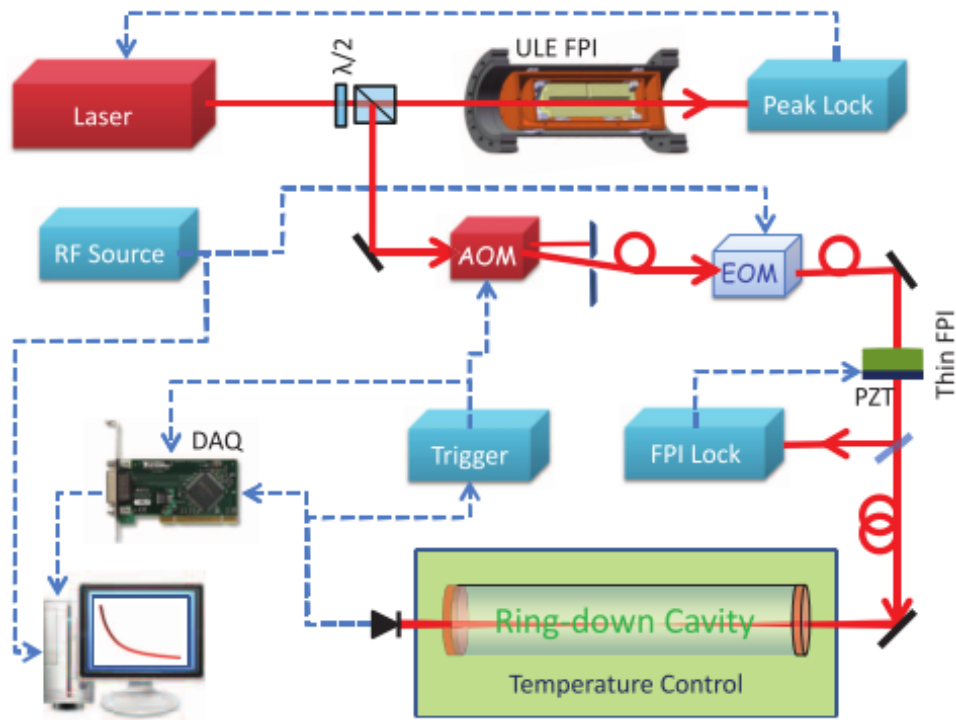


FIGURE 1.3 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de k_B par la méthode DBT d'après [31] : AOM, acousto-optic modulator ; EOM, electro-optic modulator ; DAQ, data acquisition card ; FPI, Fabry-Perot interferometer.

Des spectres d'absorption ont été enregistrés à des pressions comprises entre 0,5 Pa et 3 Pa et ajustés par un profil gaussien. Une mesure de k_B avec une incertitude relative de 2000×10^{-6} a été obtenue. Les résultats obtenus pour cette expérience, ont montré que le profil gaussien n'est pas adapté pour décrire correctement la forme de raie moléculaire.

1.2.2 Premières mesures de k_B réalisées au Laboratoire de Physique des Lasers

1.2.2.1 L'expérience de première génération

L'équipe MMTF du Laboratoire Physique des Lasers (LPL) possède une large expertise en matière de spectroscopie moléculaire à haute résolution pour des applications en métrologie ou en physique fondamentale. Elle a mis en place depuis de nombreuses années un spectromètre à ultra-haute résolution basé sur des lasers à CO_2 stabilisés en fréquence. Ces sources émettent en régime continu autour de $10\ \mu\text{m}$. Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure optique de k_B repose sur un spectromètre laser à CO_2 . L'ammoniac (NH_3) a été choisi pour réaliser la mesure de k_B car elle présente des raies d'absorption intenses et bien isolées comprises entre $8\ \mu\text{m}$ et $12\ \mu\text{m}$ couvrant la plage d'émission du laser à CO_2 . Cette molécule présente également des raies bien isolées permettant de négliger les couplages collisionnels entre raies. Cependant pour l'isotope le plus abondant de l'azote, cette molécule possède une structure hyperfine dont l'effet ne pourra être négligé. Afin de réduire l'impact de cet effet, les transitions $Q(\Delta J = 0)$ dont les spectres hyperfins sont très resserrés spectralement ont été privilégiées. Ainsi la raie $saQ(6,3)$ de la bande ν_2 de $^{14}\text{NH}_3$ a été retenue. La première expérience qui a conduit à la mesure de la constante de Boltzmann par la méthode DBT a été réalisée dans l'équipe en 2006 au cours de la thèse de M. Guinet [38]. Cette expérience a démontré la faisabilité de la méthode et a conduit à une première valeur de $k_B = 1,38065(26) \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$ en 2007 [39, 40] avec une incertitude de 190 ppm. Ces premiers résultats prometteurs ont ouvert la voie à un dispositif expérimental de deuxième génération développé au cours de la thèse de K.Djerroud [41] (voir figure 1.4).

1.2.2.2 L'expérience de deuxième génération

Le dispositif expérimental est basé sur un laser à CO_2 stabilisé en fréquence sur une raie d'absorption de la molécule OsO_4 détectée en absorption saturée. Les caractéristiques spectrales du laser à CO_2 stabilisé sont présentées en détail au chapitre 3 (voir figures 2.8 et 2.10). Le laser à CO_2 est très peu accordable en fréquence ($\approx 100\ \text{MHz}$ autour de chaque raie d'émission distantes d'environ $30\ \text{GHz}$), un modulateur électro-optique (MEO) micro-onde est nécessaire pour sonder la raie $saQ(6,3)$. Ce MEO génère deux bandes latérales haute et basse fréquence notées ν_{BL+} et ν_{BL-} , autour de la porteuse du laser de fréquence fixe ν_L . En sortie de ce modulateur, une CFP est mise en résonance avec la ν_{BL-} afin de filtrer la bande latérale ν_{BL+} et le résidu de la porteuse. La bande latérale ν_{BL-} est ensuite séparée en deux parties par une lame 50/50. Une partie du faisceau va servir pour la spectroscopie de NH_3 (voie sonde (B)) et l'autre partie servira de référence (voie référence (A)). Les signaux sur les voies A et B sont modulés en amplitude à une fréquence $f=40\ \text{kHz}$ via le synthétiseur de fréquence pi-

lotant le MEO. Les signaux sont ensuite démodulés à la même fréquence f par deux détections synchrones. Le signal détecté sur la voie (A) est comparé avec une tension de référence. Le signal d'erreur généré permet de contrôler la cavité de filtrage et ainsi l'asservissement en intensité du laser. La spectroscopie est enfin réalisée en transmission d'une cellule d'absorption en configuration simple passage (SPC) de 37 cm de long ou en configuration multipassage (MPC) de 3,5 m de long. La configuration multipassage est obtenue en faisant des aller-retours multiples dans la cellule ce qui permet d'enregistrer des spectres à très basses pressions, jusqu'à 0,1 Pa environ.

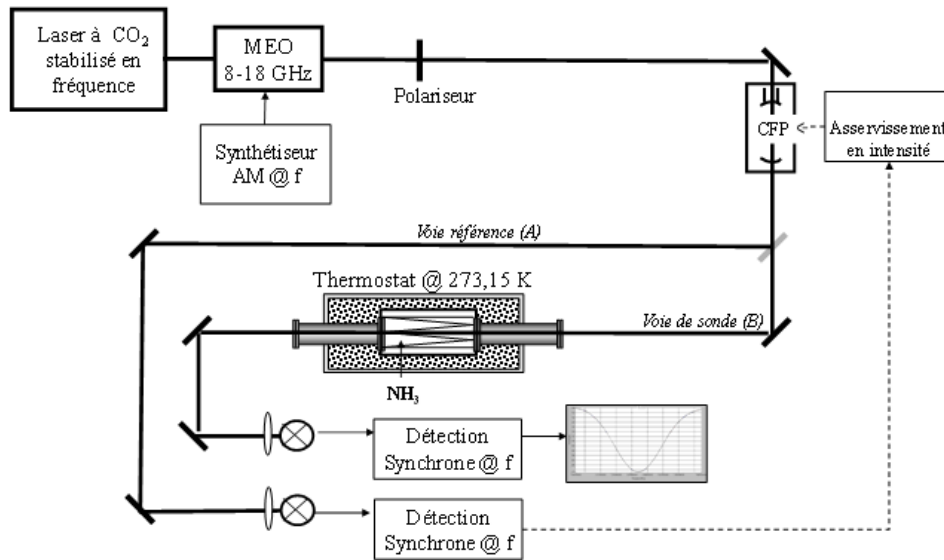


FIGURE 1.4 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de k_B d'après [14], MEO : modulateur électro-optique, AM : modulation d'amplitude, CFP : Cavité Fabry Perot

Une chaîne de mesure de la température a permis d'atteindre une exactitude au niveau de 0,3 mK, soit une incertitude relative de 1×10^{-6} . L'ensemble de ce dispositif expérimental a été mis à profit pour analyser 1420 spectres à des pressions comprises entre 0,2 Pa et 1,3 Pa en configuration multipassage. Ces spectres ont été enregistrés sur une plage de 250 MHz par pas de 500 kHz et une constante de temps par point de 30 ms. Le temps nécessaire pour enregistrer un spectre est d'environ 42 s. Pour modéliser la forme de la raie au-delà du profil de Voigt, le profil de Galatry (voir A.2.3.1.1) qui permet de prendre en compte dans la modélisation de la forme de raie l'effet des collisions qui s'accompagnent d'un changement de vitesse des molécules optiquement actives, a été retenu (pour plus de détails voir [21]). Cet effet introduit pour la première fois par Dicke entraîne un rétrécissement de l'élargissement Doppler du profil de raie

[42]. Le retrécissement de la largeur Doppler est observé dans les conditions où le libre parcours moyen des molécules est inférieur à la longueur de la radiation. Dans le cadre du modèle de Galatry, un grand nombre de collisions est nécessaire pour modifier sensiblement le vecteur vitesse des molécules [43]. On parle alors de collisions « douces ». Au cours de la thèse K.Djerroud [41], un travail a été mené afin de réduire le nombre de paramètres de la fonction modèle. Il a été vérifié tout d'abord que le décalage en fréquence collisionnel δ peut ne pas être pris en compte dans la modélisation. Les résultats obtenus ont montré que l'impact sur l'estimation de la largeur Doppler et donc sur k_B est totalement négligeable au niveau du ppm et que seule l'estimation de la fréquence centrale est affectée d'un effet systématique. Par ailleurs, l'amplitude d'absorption A , le coefficient d'élargissement collisionnel γ et le taux de collisions modifiant les vitesses β_G ont été considérés comme variant linéairement avec la pression en supposant que la pression partielle et la pression totale du gaz sondé sont égales (cellule contenant exclusivement de l'ammoniac) :

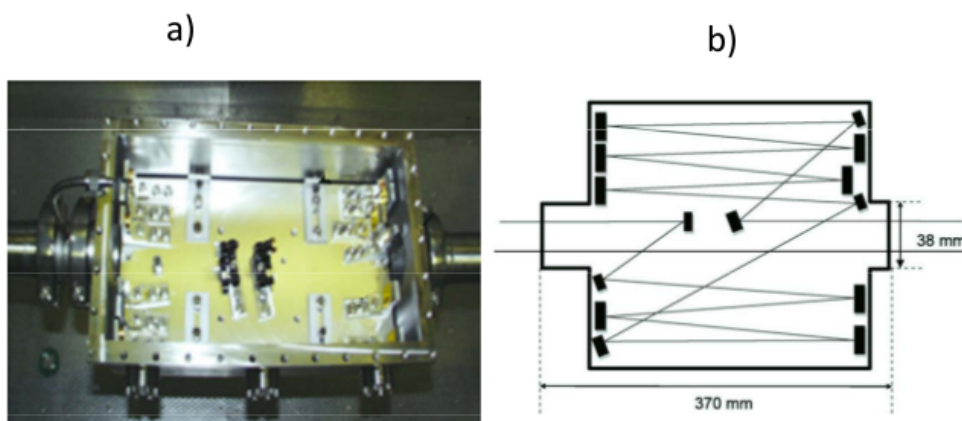


FIGURE 1.5 – a) Cellule multi-passage ; b) Shéma optique

$$\begin{cases} A = A_0 \times P \\ \gamma = \gamma_0 \times P \\ \beta_G = \beta_G^0 \times P \end{cases} \quad (1.18)$$

Les paramètres A_0 , γ_0 et β_G^0 ont été déterminés puis fixés au cours de l'ajustement. Le paramètre A_0 a été déterminé en égalant la pression mesurée par la jauge avec celle donnée par l'ajustement. La valeur numérique obtenue en configuration multipassage est de 40. β_G^0 a été déterminé à partir de la relation $(\frac{k_B T}{2\pi m D})$ le liant au coefficient de diffusion $D=1,58(3) \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ de $^{14}\text{NH}_3$ à 1 atm et 273,15 K, mesuré par spectroscopie de masse, conduisant à $\beta_G^0=13,2(3) \text{ kHz/Pa}$ [44]. La valeur de γ_0 a été déterminée en suivant une méthode itérative développée lors de la thèse de K.Djerroud. La valeur de γ_0 est déterminée en annulant la pente de la fonction $\Delta\nu_D(P)$ (voir figure 1.6).

La moyenne pondérée des données a été calculée en tenant compte de la dispersion

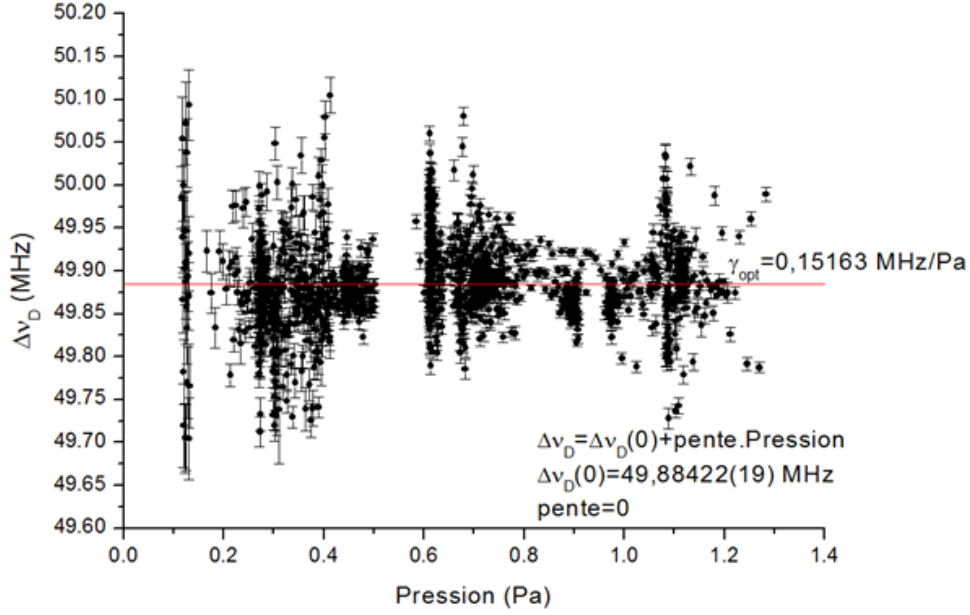


FIGURE 1.6 – Evolution de la demi-largeur Doppler à $1/e$ en fonction de la pression et moyenne pondérée correspondante. Coefficient d'élargissement fixé à $\gamma_0 = \gamma_{opt} = 0,15163$ MHz/Pa.

des mesures dans le calcul de la barre d'erreur finale sur $\Delta\nu_D$ en considérant la barre d'erreur relative associée à chaque point. La moyenne pondérée obtenue en utilisant cette méthode est $\Delta\nu_D = 49,88423(93)$ MHz, soit une incertitude de $18,6 \times 10^{-6}$ (pour plus de détails voir [21]), correspondant à une valeur de $k_B = 1,380716(51) \times 10^{-23}$ JK⁻¹ avec une incertitude statistique relative de 37×10^{-6} . Par ailleurs l'influence de la structure hyperfine sur la largeur Doppler a été estimée au cours de la thèse de Cyril Lemarchand [21]. Une connaissance exacte de la structure hyperfine est requise pour apporter une correction exacte sur la largeur Doppler. La spectroscopie d'absorption saturée de la raie $saQ(6,3)$ a permis d'enregistrer la structure hyperfine de cette transition [14, 45, 21]. La position en fréquence des 78 raies hyperfines présentes dans le profil d'absorption linéaire ainsi que leurs intensités relatives ont été calculées. Pour estimer l'impact de cette structure hyperfine sur l'estimation de la largeur Doppler, la somme de 78 profils de raie de fréquence centrale et intensité associées aux 78 structures hyperfines a été numériquement simulée. La forme de raie obtenue a été ensuite ajustée par un profil de Galatry (estimation indépendante du profil utilisé [14, 21]). Une différence relative sur la largeur Doppler de $+4,356 \times 10^{-6}$ a été obtenue. La valeur k_B corrigée de cet effet systématique est de $k_B = 1,380704(69) \times 10^{-23}$ JK⁻¹, soit la même incertitude relative. Ce résultat a été reporté dans CODATA 2010 [19]. Afin de mieux évaluer les effets systématiques les plus faibles lors de la mesure de k_B , il était nécessaire de réduire de façon importante les incertitudes statistiques (ie améliorer le rapport signal à bruit) pour un temps donné d'enregistrement des signaux. Ce sont les travaux me-

nés au cours de la thèse de C. Lemarchand qui ont permis de progresser de manière significative dans cette direction. Une amélioration du dispositif de mesure a conduit à une forte réduction du temps d’optimisation de la ligne de base (pour plus de détails se référer à [21]), du temps d’accumulation d’un spectre et, par voie de conséquence, à l’augmentation du nombre de spectres enregistrés quotidiennement. Par ailleurs une nouvelle procédure d’ajustement numérique des spectres expérimentaux a été développée afin de prendre en compte l’incertitude statistique sur chaque point expérimental. En effet le bruit de mesure, dominé par le bruit d’amplitude du laser (bruit technique) est plus faible au centre de la raie (à forte absorption) que dans les ailes de raie (à faible absorption). Pour réduire l’incertitude statistique, le rapport signal à bruit a été significativement amélioré en enregistrant des spectres à des pressions plus élevées. Un rapport signal à bruit de 10^3 a été atteint en étendant la pression jusqu’à 2,5 Pa. Enfin une série de 7171 spectres a été analysée pour des pressions comprises entre 0,25 Pa et 2,5 Pa. Chaque spectre a été enregistré sur une plage de 250 MHz par pas de 500 kHz, avec une constante de temps de 30 ms par point et un temps d’acquisition total de 32 s. La régression non-linéaire a été réalisée en attribuant une incertitude à chaque point du spectre expérimental (voir [21] pour plus de détails), en modélisant la forme de raie par un profil de Galatry. La moyenne pondérée de l’ensemble des demi-largeurs Doppler des 7171 spectres est $\Delta\nu_D = 49,88590(16)$ MHz avec une incertitude statistique de $3,2 \times 10^{-6}$ conduisant à une incertitude statistique record de 6,4 ppm sur k_B . A ce niveau d’incertitude statistique il a été alors possible d’étudier d’autres effets systématiques susceptibles d’affecter la mesure.

1.3 Mesure de k_B au LPL : analyse et réduction des effets systématiques

1.3.1 Les principaux effets systématiques

Ces dernières années, un objectif ambitieux a été fixé pour atteindre une incertitude de 1 ppm sur la mesure de k_B , nécessaire à la nouvelle définition du kelvin. Les améliorations techniques avec la mise en place d’un nouveau spectromètre à haute résolution, ont été accompagnées par une interpolation plus fine des profils expérimentaux [9, 46]. Particulièrement, une grande attention est accordée aux effets dépendant des vitesses [47, 48]. La réduction de l’incertitude statistique a rendu possible une étude plus complète des effets systématiques pouvant impacter sur la mesure de la largeur Doppler. Les principales sources d’effets systématiques analysées sont : la composition du gaz, la modélisation de la forme de raie, le contrôle de la température du gaz moléculaire, la modulation en amplitude du faisceau laser et la bande passante limite de détection. La première source d’effet systématique analysée est liée à l’impact des collisions et de la pureté du gaz sur la mesure de la largeur Doppler. Les valeurs de k_B publiées jusqu’en

2011 [49, 14, 45], ont été déterminées à partir de spectres enregistrés sur 250 MHz à des pressions inférieures à 2,5 Pa. A ces pressions, l'élargissement collisionnel γ n'est pas négligeable, mais ces conditions expérimentales ne permettent pas d'ajuster simultanément γ et $\Delta\nu_D$. La solution présentée dans la partie 1.2.2.2 et qui consiste à faire l'hypothèse d'un gaz pur (voir équation 1.18) ne permet pas de prendre en compte à la fois le dégazage des parois de la cellule (durant l'acquisition de spectres) ni la présence d'espèces autres que NH_3 . Or cette composition variable du gaz peut induire une erreur systématique sur la largeur Doppler mesurée. Afin d'évaluer l'impact de ces effets, des spectres enregistrés à basse pression (entre 0,15 Pa et 0,85 Pa) ont été ajustés par un VP en fixant $\Delta\nu_D$ à la valeur déterminée par la température mesurée du gaz de sorte que γ et A puissent être laissés libres lors de l'ajustement. L'analyse de la dépendance en pression du rapport γ/A dans cette gamme de pression (pression très basses) indique un dégazage faible mais une présence nette d'espèces autres que NH_3 dans la cellule d'absorption entraînant potentiellement un décalage systématique jusqu'à 100 ppm sur la largeur Doppler (pour plus de détails voir [21]). De nouveaux développements expérimentaux conduits pendant la thèse de C.Lemarchand, ont permis de réduire la pression résiduelle d'espèces autres que NH_3 de 2 ordres de grandeur en dessous de la pression de remplissage et d'augmenter la plage d'enregistrement d'un spectre d'un facteur 2 (à 500 MHz : voir figure 1.7). L'augmentation de la plage d'enregistrement permet un ajustement des ailes de raie où le comportement lorentzien domine. En configuration simple passage (respectivement multipassage), il a été montré que travailler entre 10 Pa et 20 Pa (respectivement entre 1 Pa et 2 Pa) conduit à une absorption de 80% à 100%, optimale pour l'ajustement simultanée de $\Delta\nu_D$ et γ (pour chaque spectre individuel). L'équipe a récemment montré qu'une des principales sources d'incertitude sur la détermination de k_B est liée à la connaissance de la forme de raie adaptée pour ajuster les données expérimentales [14, 47]. La contribution de la forme de raie au budget d'incertitude est ainsi estimée à 97% du budget publiée en 2011 [14]. Les collisions induisent un élargissement noté γ ainsi qu'un décalage de la fréquence de la raie noté δ . Dans nos conditions expérimentales, γ et δ sont respectivement ≈ 100 kHz/Pa et ≈ 1 kHz/Pa. Cependant l'analyse de spectres expérimentaux en configuration simple passage à des pressions d'environ 20 Pa, a révélé que ni le VP ni le profil de Galatry ne sont adaptés pour reproduire correctement le profil de la raie d'absorption $saQ(6,3)$ [21]. Un autre effet physique doit être considéré au-delà de l'effet Dicke, la dépendance en vitesse moléculaire des coefficients collisionnels (dépendance en vitesse moléculaire de $\gamma(v)$ et $\delta(v)$ mise en évidence expérimentalement dans [50]). La forme de raie est alors modélisée par un profil de Voigt dépendant des vitesses (SDVP : voir A.2.3.2) combinant ou non la prise en compte de l'effet Dicke.

Au début de ma thèse, j'ai participé à une étude de la forme de la raie $saQ(6,3)$ à des pressions comprises entre 2 Pa et 20 Pa afin de déterminer le profil de raie le mieux adapté à l'ajustement de nos données expérimentales. Dans cette gamme de pression, nous avons observé que la déviation de la raie $saQ(6,3)$ observée lorsque les données expérimentales sont ajustées par un VP est dominée par les effets dépendants

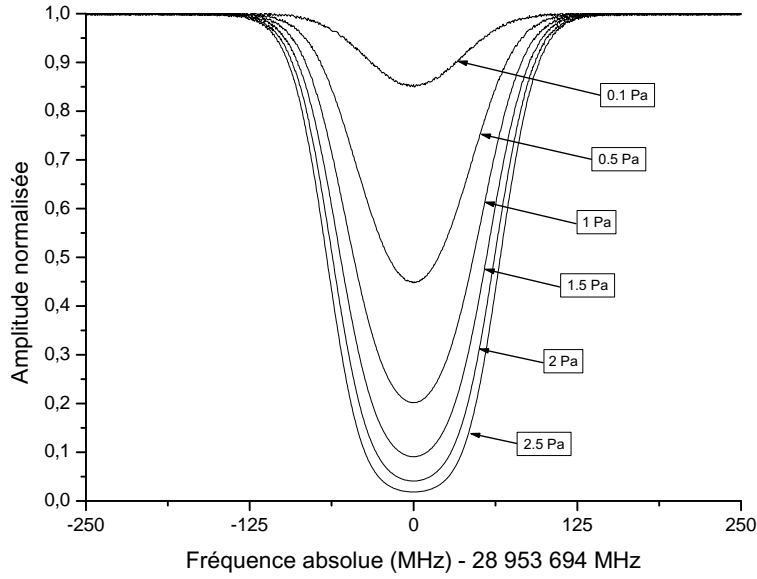


FIGURE 1.7 – Spectres de la raie $saQ(6,3)$ enregistrés en configuration multipassage entre 0,1 Pa et 2,5 Pa; plage de balayage 500 MHz, 500 kHz avec une constante de temps de 30 ms par point.

des vitesses et non par l'effet Dicke [47]. Les figures 1.8 et 1.9 présentent respectivement les spectres d'absorption linéaire de la raie $saQ(6,3)$ enregistrés en configuration multipassage (MPC) à 1,75 Pa et en configuration simple passage (SPC) à 17,3 Pa. Les résidus obtenus en ajustant les spectres par un VP sont présentés à la figure 1.10 et 1.11 et ceux obtenus en ajustant par un SDVP sont présentés à la figure 1.12 et 1.13. Ces spectres ont été enregistrés sur 500 MHz, par pas de 500 kHz avec une constante de temps de 30 ms par point.

A 1,75 Pa en configuration multipassage, les profils VP et SDVP reproduisent correctement la forme de la raie au niveau du bruit de mesure. A 17,3 Pa en configuration simple passage, on observe une déviation de la raie $saQ(6,3)$ lorsque le profil est ajusté par un VP et un bon accord lorsqu'il est ajusté par un SDVP, modèle qui reproduit au mieux la forme de raie expérimentale. Les oscillations observées sur les ailes de la raie d'absorption sont dues à des franges d'interférence résiduelle. Les paramètres de la forme de raie dépendant des vitesses obtenus sont : $d\gamma(v)/dp = 120(3)$ kHz/Pa, $d\delta(v)/dp = 1,2(1)$ kHz/Pa, $m_{SDVP} = 0,360(7)$ et $n_{SDVP} = -3,8(3)$. Les paramètres m_{SDVP} et n_{SDVP} sont reliés à la dépendance en vitesse de l'élargissement collisionnel et du décalage de la fréquence de la raie par pression [47]. Ces paramètres de la forme de raie (m_{SDVP} et n_{SDVP}) ne dépendent pas de la densité moléculaire [47] et ont été extraits avec une bonne précision à partir des spectres enregistrés à haute pression. La

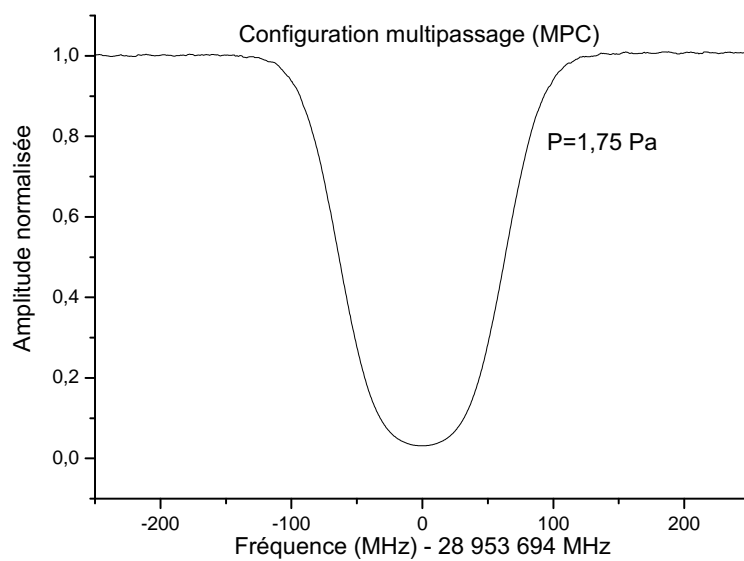


FIGURE 1.8 – Spectre d'absorption linéaire de la raie $saQ(6,3)$ enregistré à 1,75 Pa

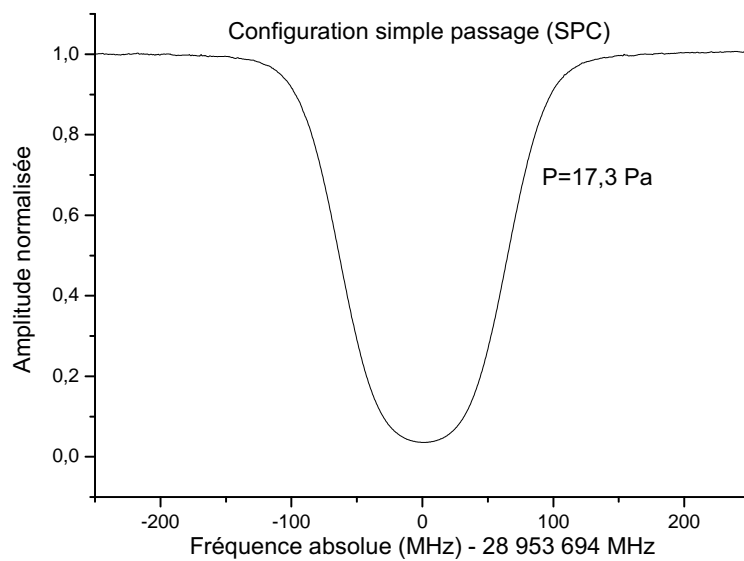


FIGURE 1.9 – Spectre d'absorption linéaire de la raie $saQ(6,3)$ enregistré à 17,3 Pa

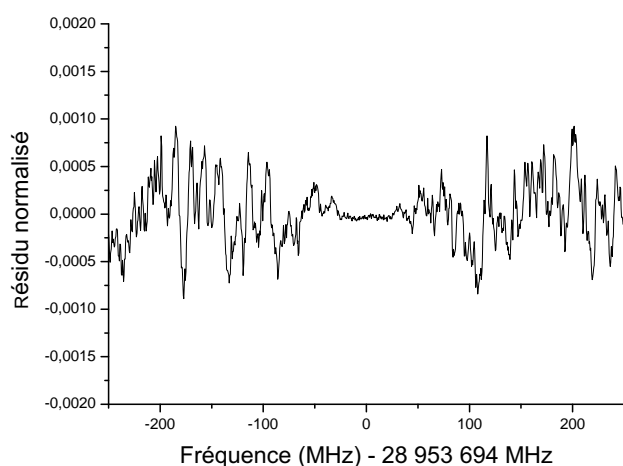


FIGURE 1.10 – Résidu obtenu pour 1,75 Pa (MPC) ; spectre d'absorption linéaire ajusté par un VP

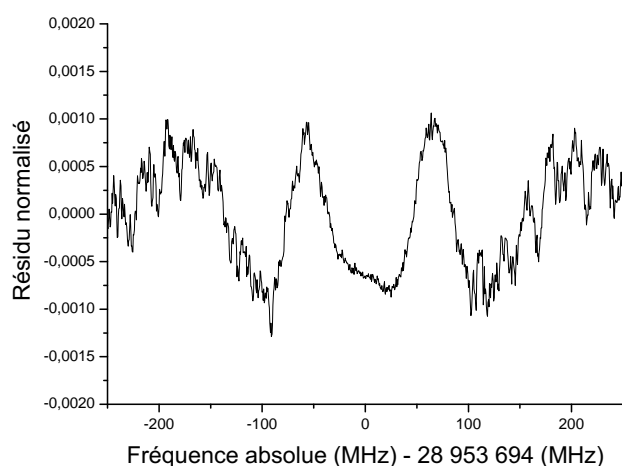


FIGURE 1.11 – Résidu obtenu pour 17,3 Pa (SPC) ; spectre d'absorption linéaire ajusté par un VP

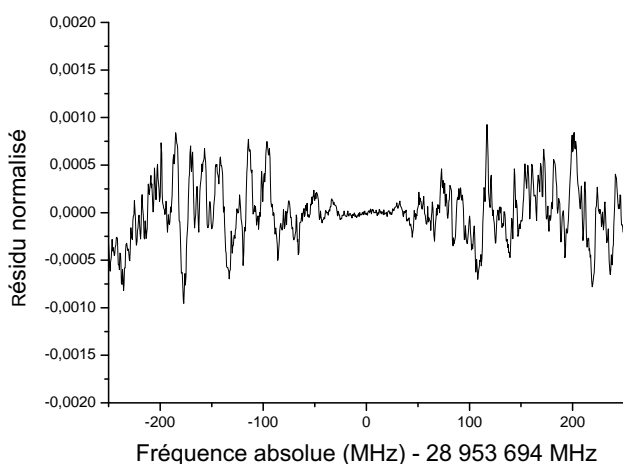


FIGURE 1.12 – Résidu obtenu pour 1,75 Pa (MPC) ; spectre d'absorption linéaire ajusté par un SDVP

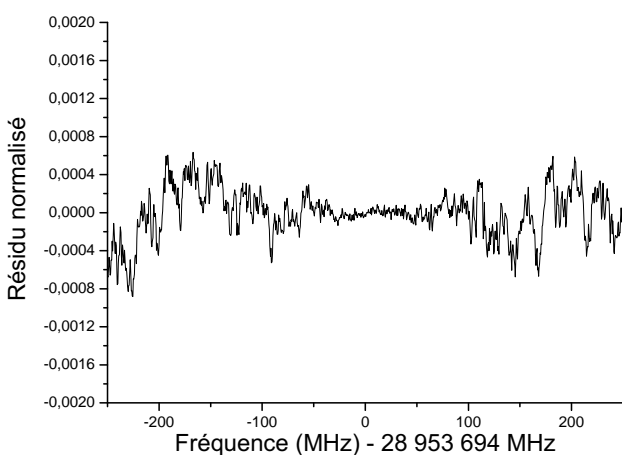


FIGURE 1.13 – Résidu pour 17,3 Pa (SPC) ; spectre d'absorption linéaire ajusté par un SDVP

valeur de k_B pourra ensuite être déterminée à basse pression en fixant ces paramètres extraits à haute pression. L'incertitude sur la largeur Doppler due aux effets collisionnels est à ce stade limitée par notre connaissance des paramètres m_{SDVP} et n_{SDVP} . Des spectres simulés correspondant aux conditions expérimentales optimales en configura-

tion multipassage (pression au dessous de 2 Pa) ont été ajustés par des profils SDVP en prenant en compte les incertitudes sur m_{SDVP} et n_{SDVP} . En appliquant la méthode d'analyse proposée dans [36], nous avons démontré la possibilité de réduire à 0,9 ppm l'impact des incertitudes sur les paramètres m_{SDVP} et n_{SDVP} sur la mesure de k_B . Afin d'estimer quantitativement l'impact du modèle de la forme de raie sur la mesure précise de la largeur Doppler, les spectres simulés ont été ajustés avec un VP. Dans ce cas, la sous estimation de la largeur Doppler conduit à un effet systématique de -8,6 ppm. L'incertitude expérimentale de 0,9 ppm obtenue avec un SDVP représente ainsi une amélioration d'un ordre de grandeur de l'incertitude associée à la forme de raie modèle choisie.

Un autre défi à relever dans cette expérience porte sur le contrôle de la température du gaz au cours de l'enregistrement des spectres. En effet l'incertitude sur la mesure de k_B sera limitée de façon ultime par celle sur T . La température du gaz est mesurée par trois thermomètres à résistance de platine de type capsule (cSPRTs) en contact thermique avec la cellule d'absorption. Ces thermomètres sont calibrés au point triple de l'eau et à la température de fusion du gallium au Laboratoire de Métrologie LNE-CNAM. Afin de mesurer la température de la cellule, un pont mesure les résistances des sondes cSPRTs ($R_{273,15\text{ K}}$) calibré au point triple de l'eau par rapport à une résistance étalon (R_{std}). L'incertitude globale sur la température est déterminée par les incertitudes sur la résistance étalon, le pont de mesure des résistances des sondes, la correction de l'auto-échauffement des sondes due au courant électrique ($C(T)$) circulant dans les sondes, mesuré exactement à 1 mA. Les sondes thermiques sont très fragiles et leur stabilité sur un an est autour de 0,8 mK. L'incertitude sur leur calibration au point triple peut être réduite à 0,2 mK en réalisant les mesures jusqu'à 3 mois après la calibration. Une incertitude statistique globale au niveau de 1 ppm sur la température a été ainsi obtenue. Le tableau 1.2 et la figure 1.14 présentent respectivement le budget des incertitudes sur la mesure de la température et l'évolution de l'incertitude statistique sur la température en fonction du temps.

Composante	Valeur	Incertitude	Sensibilité	Incertitude sur la température	Commentaires
R_{std}	10,000516 Ω	8 $\mu\Omega$	25 K. Ω^{-1}	0,2 mK	Reproductibilité de la résistance étalon
$R_{273,16\text{ K}}$	25,517610 Ω	20 $\mu\Omega$	9,8 K. Ω^{-1}	0,2 mK	cSPRTs calibrés au point triple de l'eau
Ratio (T, 1 mA)	2,5519339	$1,0 \times 10^{-6}$	98K	0,1 mK	Reproductibilité du Ratio (mA)
$C(T)$	-68 $\mu\Omega$	5 $\mu\Omega$	9,8 K. Ω^{-1}	0,05 mK	correction de l'auto-échauffement mesuré sur la cellule d'absorption
T	273,18955 K			0,3 mK	Incertitude globale sur la température

TABLE 1.2 – Budget d'incertitude sur la température du gaz

Un des derniers effets systématiques étudiés est lié à l'élargissement de la raie dû à la modulation d'amplitude du faisceau laser. En effet pour filtrer le bruit, les faisceaux de référence (qui sert pour l'asservissement en intensité) et sonde (qui sert pour la spectroscopie du NH_3) sont modulés en amplitude à la fréquence $f = 40$ kHz. Le

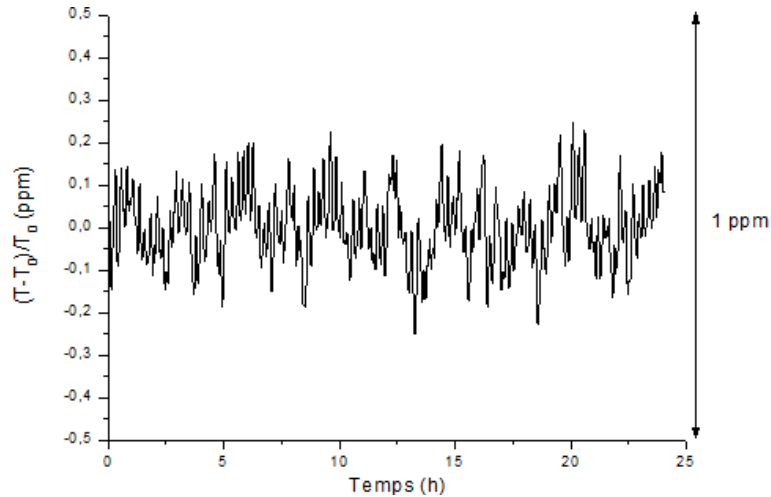


FIGURE 1.14 – Bruit de mesure de la température du gaz en fonction du temps durant une journée. Données enregistrées sur 24 h, avec une sonde cSPRT de 25Ω pour un temps d'intégration de 60 s

signal est détecté après démodulation à la même fréquence f . Le spectre du laser qui sonde le gaz NH_3 comporte ainsi trois composantes : la porteuse du laser à la fréquence angulaire ω et deux bandes latérales aux fréquences respectives $\omega + f$ et $\omega - f$. La présence de ces bandes latérales dans le spectre du laser entraîne un élargissement de la raie. Cet élargissement induit a été évalué en simulant le signal détecté. La forme de raie simulée a été ensuite ajustée par un SDVP. L'effet obtenu est une surestimation de la largeur Doppler de $+0,23(2)$ ppm, élargissement négligeable au niveau du ppm. Enfin le système de détection du signal d'absorption reposant sur la démodulation à la fréquence f du signal modulé en amplitude, la constante de temps de la détection synchrone se traduit par un filtrage du signal analysé. L'étude de l'impact de cette bande passante finie de la chaîne de détection sur la forme du profil d'absorption enregistré et donc sur la détermination de la largeur Doppler a été menée au cours de mon travail de thèse. Nous avons mené un travail en étroite collaboration avec F. Rohart du laboratoire Phlam (Physique des Lasers, Atomes et Molécules) à Lille et du groupe de L. Gianfrani à Naples. L'effet de la chaîne de détection sur la forme de la raie a été modélisé par F. Rohart. Ce modèle a ensuite été confronté aux spectres enregistrés au LPL sur NH_3 et au MPML (Molecules and Precision Measurement Laboratory) sur H_2O .

1.3.2 Etude de l'impact de la chaîne de détection

Dans cette partie, un modèle théorique décrivant l'impact de la bande passante de détection sur la forme de la raie observée est présenté. Pour obtenir les valeurs des paramètres de la raie de manière plus précise, ce modèle prend en compte dans la

description de la forme de la raie enregistrée par spectroscopie d'absorption linéaire, d'éventuels décalages de fréquence, un élargissement et une asymétrie de la raie que pourrait induire la chaîne de détection. Ce modèle sera confronté à des expériences de spectroscopie d'absorption linéaire réalisées sur les molécules de NH_3 au LPL et H_2O au MPML. Dans la suite, la description théorique et la validation de ce modèle par l'expérience seront présentées et discutées.

1.3.2.1 Modèle théorique

Dans ce modèle théorique, deux modes de balayage du laser sont considérés, le balayage continu en fréquence du laser et le balayage de la fréquence du laser pas à pas qui correspond à la façon dont sont enregistrés les spectres en pratique.

1.3.2.1.1 Impact de la bande passante finie de la chaîne de détection sur le signal d'absorption enregistré

En considérant le cas d'une raie isolée d'absorbance $A(\nu)$ dans un régime non saturant, la loi de Beer-Lambert s'applique et la transmittance est donnée par $1-A(\nu)$. En spectroscopie d'absorption laser, l'absorbance est généralement enregistrée comme une fonction de la fréquence ν qui évolue linéairement avec le temps t à une vitesse de balayage constante notée $\dot{\nu} = d\nu/dt$ (Hz/s). La chaîne de détection dont la réponse est dominée dans notre expérience par celle de la détection synchrone, peut être considérée comme un filtre passe-bas généralement du premier ordre ou du second ordre avec des pentes respectives de -6 dB/oct ou -12 dB/oct. D'après [51], l'évolution en fonction du temps du signal enregistré (noté $D(t)$) dans le cas d'un filtre du second ordre peut être écrite sous la forme suivante :

$$\tau_D^2 \frac{d^2 D(t)}{dt^2} + \frac{\tau_D}{Q} \frac{dD(t)}{dt} + D(t) = A(t) \quad (1.19)$$

où τ_D est la constante de temps du filtre, Q le facteur de qualité du filtre qui pour la plupart des filtres passe-bas est plus petit que 1 et $A(t)$ l'évolution de l'absorbance en fonction du temps. L'équation 1.19 peut être réécrite en terme de fréquence du laser de la manière suivante :

$$Q^2 \nu_D^2 \frac{d^2 D(\nu)}{d\nu^2} + \nu_D \frac{dD(\nu)}{d\nu} + D(\nu) = A(\nu) \quad (1.20)$$

où $\nu_D = \tau_D \dot{\nu} / Q$ représente la constante de fréquence qui est un paramètre caractéristique des conditions expérimentales d'enregistrement du signal d'absorption. $D(\nu)$ est le signal enregistré à la fréquence ν du laser. Afin de limiter la possible déformation du signal, le paramètre τ_D doit être choisi de telle sorte qu'il soit assez petit devant le temps nécessaire pour enregistrer l'intégralité du profil d'absorption [52]. D'après [51, 53], une solution approchée de l'équation 1.20 est un signal $D(\nu)$ reproduisant

l'absorbance $A(\nu)$ avec un léger décalage de la fréquence donné par la constante de fréquence ν_D . Le développement du signal $D(\nu)$ en fonction de ν_D peut s'écrire sous la forme suivante :

$$D(\nu) = A(\nu - \nu_D) + \sum_{k=1}^{\infty} (\nu_D)^k \cdot \alpha_k(\nu) \quad (1.21)$$

où $\alpha_k(\nu)$ sont des fonctions d'essai. $A(\nu)$ peut être exprimée comme une fonction de dérivées de $A(\nu - \nu_D)$ par rapport à la fréquence ν :

$$A(\nu - \nu_D) = A(\nu) + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-\nu_D)^l}{l!} \frac{d^l A(\nu)}{d\nu^l} \quad (1.22)$$

En combinant les équations 1.21 et 1.22 et en comparant les puissances identiques de ν_D , l'équation 1.20 devient une série de couples d'équations différentielles liant les fonctions dérivées premières et secondes de $\alpha_k(\nu)$ aux dérivées de $A(\nu)$. $D(\nu)$ est donné par la relation suivante :

$$D(\nu) = A(\nu - \nu_D) + (1/2 - Q^2)(\nu_D)^2 \frac{d^2 A(\nu)}{d\nu^2} - (5/6 - 2Q^2)(\nu_D)^3 \frac{d^3 A(\nu)}{d\nu^3} + \dots \quad (1.23)$$

L'équation 1.23 montre qu'à l'ordre zéro la raie enregistrée est simplement décalée en fréquence (vers les hautes ou basses fréquences suivant le sens de balayage de la fréquence du laser) sans aucune déformation. Le deuxième terme fait intervenir la dérivée seconde de l'absorbance $A(\nu)$, entraînant une réduction de l'amplitude de la raie et une modification de la forme de raie. Il est intéressant de noter que le second terme s'annule pour $Q = \sqrt{1/2}$, filtre de Butterworth (filtre linéaire développé par l'anglais Stephen Butterworth pour présenter un gain aussi constant que possible dans sa bande passante) [51]. Ce type de filtre n'est cependant pas le plus utilisé dans les détections synchrones commerciales pour lesquelles une pente -12dB/oct est généralement obtenue avec deux filtres identiques du premier ordre successifs conduisant à $Q = 1/2$ [54]. Le troisième terme, dépend de la dérivée troisième de l'absorbance $A(\nu)$, une fonction impaire quand la forme de raie est symétrique. Ce terme contribue également à une asymétrie de la raie. Les termes suivant de l'équation sont généralement plus petits et contribuent à des distorsions plus complexes de la forme de raie enregistrée.

En conclusion, dans le cas d'un filtre passe-bas du second ordre un impact sur la largeur de la raie est attendu ainsi qu'une distorsion de la forme de la raie entraînant un décalage apparent de la fréquence centrale. Cette discussion peut être étendue dans le cas d'un filtre du premier ordre.

1.3.2.1.2 Effet de la bande passante de détection sur la fonction de corrélation du dipôle

La transformée de Fourier du signal $D(\nu)$ est donnée par :

$$\tilde{D}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(\nu) \exp(+2\pi\nu\tau) d\nu \quad (1.24)$$

Une fonction similaire peut être écrite pour la TF de l'absorbance $A(\nu)$ qui peut être interprétée comme proportionnelle à la fonction de corrélation $\phi(\tau)$ du dipôle après une excitation laser au temps $\tau = 0$ [3, 55, 56]. Pour un filtre du second ordre, l'équation 1.20 devient :

$$\tilde{D}(\tau) \propto \tilde{G}(\tau) \cdot \phi(\tau) \quad (1.25)$$

où $\tilde{G}(\tau)$ peut être considéré comme un gain linéaire complexe du système donné par :

$$\tilde{G}(\tau) = \frac{1}{1 - 2\pi i \nu_D \tau - (2\pi Q \nu_D \tau)^2} \quad (1.26)$$

D'après l'équation 1.25, les propriétés du système de détection peuvent simplement être prises en compte en multipliant la fonction de corrélation $\phi(\tau)$ par le gain du système $\tilde{G}(\tau)$:

$$\tilde{D}(\tau) \propto \frac{\phi(\tau)}{1 - 2\pi i \nu_D \tau - (2\pi Q \nu_D \tau)^2} \quad (1.27)$$

En outre, $\phi(\tau)$ présente une forme analytique pour de nombreux profils de raie y compris les profils de Voigt, de Galatry, de Voigt dépendant des vitesses [3, 55, 57] en présence de modulation de fréquence [58]. Le résultat ne se limite pas à un filtre du second ordre et peut être généralisé à des méthodes de détection plus compliquées.

Ce résultat peut être étendu à un milieu optiquement épais pour lequel la loi de Beer-Lambert ne peut pas être remplacée par son approximation linéaire. Dans ce dernier cas, la transmittance sera donnée par $T(\nu) = \exp[-A(\nu)]$ et sa transformée de Fourier est $\tilde{\Theta}(\tau)$. Ensuite, le signal transmis par l'échantillon sera simplement proportionnel à la transformée de Fourier de $\tilde{G}(\tau) \cdot \tilde{\Theta}(\tau)$.

1.3.2.2 Application au profil de Voigt

Une première application du modèle développé est ici appliqué à un simple profil de Voigt. La fonction de corrélation du dipôle correspondant est alors donnée par [3, 57] :

$$\phi_{Voigt} \propto \exp[2\pi(i\nu_0 - \Delta\nu_{coll})\tau - (\pi\Delta_{Dop}\tau)^2] \quad (1.28)$$

où ν_0 est la fréquence centrale de la raie, $\Delta\nu_{coll}$ la largeur collisionnelle (la demi-largeur à mi-hauteur de la contribution lorentzienne au profil) et $\Delta\nu_{Dop}$ la largeur Doppler (la demi-largeur à $1/e$ de la contribution gaussienne au profil). En utilisant le développement de Taylor de $\ln[\tilde{G}(\tau)]$ avec l'équation 1.28, la transformée de Fourier $\tilde{D}(\tau)$ du signal détecté $\tilde{D}(\nu)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{Voigt}(\tau) \propto \exp\{2\pi[i(\nu_0 + \nu_D) - \Delta\nu_{coll}]\tau \\ - [\Delta\nu_{Dop}^2 + (2 - 4Q^2)\nu_D^2](\pi\tau)^2 - i(1/3 - Q^2) \cdot (2\pi\nu_D\tau)^3 + \dots \} \quad (1.29) \end{aligned}$$

Pour des valeurs très petites du temps τ , l'équation 1.29 est en bon accord avec l'équation 1.23. Les parties réelles et imaginaires des termes en τ montrent que la fréquence

centrale de la raie d'absorption linéaire ν_0 est décalée d'une quantité ν_D tandis que l'élargissement collisionnel $\Delta\nu_{coll}$ n'est pas affecté. Par ailleurs, les termes en τ^2 sont responsables d'une modification de la forme de la raie. La contribution gaussienne $\Delta\nu_{Gauss}$ est élargie et prend la forme :

$$\Delta\nu_{Gauss} = \sqrt{\Delta\nu_{Dop}^2 + (2 - 4Q^2)\nu_D^2} \quad (1.30)$$

Enfin les termes τ^3 sont imaginaires purs et entraînent ainsi une asymétrie de la raie. Dans des expériences de spectroscopie usuelle, la constante de temps de la détection synchrone doit être au moins 20 fois plus petite que la durée requise pour ne pas trop affecter le profil d'absorption, restreignant ainsi la constante de fréquence ν_D . En régime Doppler (expériences à basse pression), cette condition conduit à $\nu_D = \Delta\nu_{Dop}/10$ dans le cas d'un filtre du second ordre de pente -12 dB/oct et facteur de qualité $Q = 1/2$. La largeur Doppler apparente ($\Delta\nu_{Gauss}$) sera donc légèrement augmentée de $5 \cdot 10^{-3}$. Dans notre expérience de mesure de k_B où l'incertitude de 1 ppm sur la mesure est visée, cette valeur doit être considérée avec beaucoup d'attention. Dans le cas d'un filtre du second ordre et pour $Q = 1/2$, le rapport $\nu_D/\Delta\nu_{Dop}$ doit être inférieur à $1/700$ pour garantir que l'accroissement de la largeur Doppler apparente reste au plus au niveau du ppm de la mesure de k_B . Cette condition requiert une constante de temps et une vitesse de balayage $\dot{\nu}$ très petites.

1.3.2.3 Analyse dans le cas du balayage de la fréquence pas à pas

Notre spectromètre laser fonctionne avec un balayage de la fréquence par pas successifs $\Delta\nu$ via le synthétiseur pilotant le MEO. Chaque pas a une durée Δt conduisant à une vitesse moyenne de balayage $\dot{\nu} = \Delta\nu/\Delta t$. L'absorbance est une séquence temporelle correspondant à $A(t) = A(\nu_n)$ pour $t_n \leq t \leq t_n + \Delta t$. La détection synchrone échantillonne le signal détecté à $t_n + \Delta t$ (juste avant un nouveau changement de fréquence). Ce mode de balayage et d'échantillonnage par pas de fréquence a été modélisé en utilisant l'équation 1.20 afin de générer le profil $D(\nu)$. La forme de la raie de l'absorbance $A(\nu)$ considérée ici est un simple profil Doppler. Afin de mesurer la distorsion induite par le système de détection, la forme de la raie de $D(\nu)$ est ajustée par un profil gaussien. Les paramètres de l'ajustement, la fréquence centrale ν_{fit} , la largeur gaussienne $\Delta\nu_{Gauss}$ et l'amplitude de la raie sont ensuite comparés à leurs « vraies valeurs », valeurs avec lesquelles le profil original $A(\nu)$ est généré.

La figure 1.15 présente l'écart de la fréquence centrale ($\nu_{fit} - \nu_0$) en fonction de la constante de fréquence ν_D , pour $Q = 1/2$. Les résultats correspondant aux valeurs de $\tau_D/\Delta t = 0,2, 0,35$ et 1 sont représentés respectivement par les symboles (\blacktriangle), (\bullet) et (\blacksquare). La courbe pleine représente la limite du modèle du balayage de la fréquence en continu. Les deux axes sont normalisés par rapport à $\Delta\nu_D$. Des comportements similaires ont été obtenus avec les filtres du 1^{er} et 2^{ème} ordre pour $Q = \sqrt{1/2}$. L'écart de fréquence peut finalement s'écrire sous la forme suivante : $\nu_{fit} = \nu_0 + a_\nu \cdot \nu_D$ où a_ν

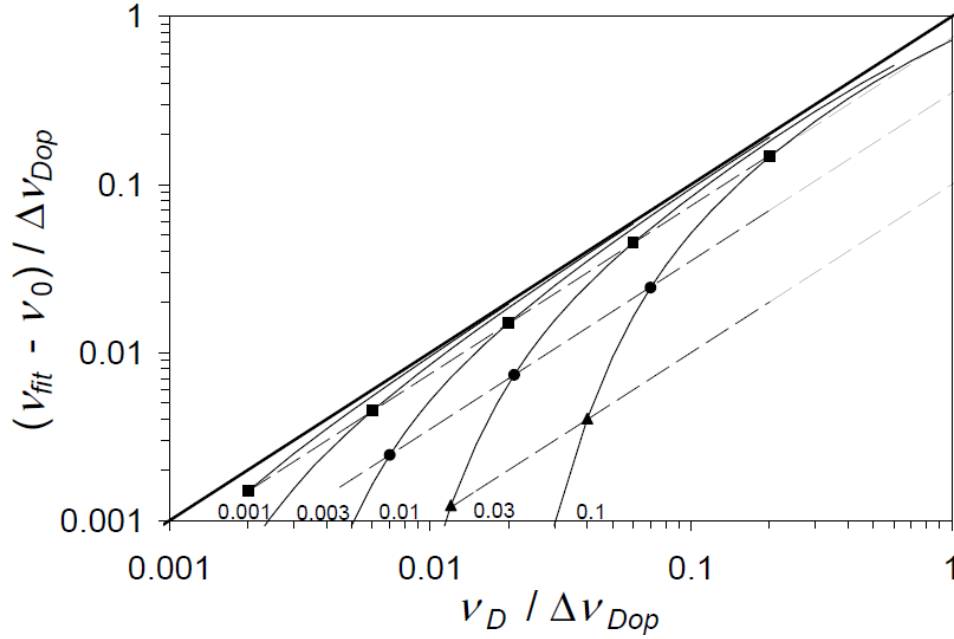


FIGURE 1.15 – Evolution des écarts de la fréquence $(\nu_{fit} - \nu_0)/\Delta\nu_{Dop}$ en fonction de la fréquence constante $\nu_D/\Delta\nu_D$ pour différentes valeurs de pas de fréquence (allant de 0,001 à 0,1).

est un paramètre dépendant du filtre considéré (1^{er} et 2^{ème} ordre avec $Q = \sqrt{1/2}$ ou $Q = 1/2$) et du rapport $\tau_D/\Delta t$. Le tableau 1.3 donne des valeurs de a_ν obtenues pour différentes valeurs de $\tau_D/\Delta t$ correspondant à différents types de filtre.

$\frac{\tau_D}{\Delta t}$	Filtre 1 ^{er} ordre	Filtre du 2 ^{ème} ordre avec $Q = 1/2$	Filtre du 2 ^{ème} ordre avec $Q = \sqrt{1/2}$ (Butterworth)
0	0	0	0
0,1	0,001	0,002	-
0,2	0,036	0,098	-
0,5	0,31	0,52	0,32
1,0	0,58	0,75	0,65
2,0	0,77	0,88	0,83
5,0	0,90	0,95	0,93
∞	1	1	1

TABLE 1.3 – Valeurs de a_ν calculées pour différentes valeurs de $\tau_D/\Delta t$ et pour différents filtres de détection

L'analyse du tableau 1.3 montre des cas limites simples : a_ν tend vers 0 pour de faibles valeurs de $\tau_D/\Delta t$ et vers 1 pour de grandes valeurs de $\tau_D/\Delta t$. Ce dernier cas, correspond au cas où la fréquence est balayée de manière continue qui représente toujours une limite supérieure pour les écarts de fréquence (voir figure 1.15 courbe pleine). L'écart de fréquence $(\nu_{fit} - \nu_0)$ augmente avec ν_D quelque soit la valeur de $\tau_D/\Delta t$ et

pour une valeur de $\Delta\nu$ donnée plus $\tau_D/\Delta t$ est faible plus les écarts de fréquences sont faibles. Cela signifie que pour chaque Δt , un intervalle de temps suffisant est laissé pour une parfaite intégration du signal avant l'échantillonnage. Ces modèles sont comparés par la suite à plusieurs expériences réalisées au LPL et au MPML.

1.3.3 Validation expérimentale du modèle

Une série d'expériences a été réalisée sur la raie rovibrationnelle $saQ(6,3)$ de $^{14}\text{NH}_3$ enregistrée à la température $T = 273,15$ K en transmission d'une cellule de 4,5 cm de long. La fréquence est balayée pas à pas et le signal est modulé en amplitude à la fréquence $f = 40\text{kHz}$ via le synthétiseur pilotant le MEO et démodulé par une détection synchrone (Stanford Reseach model SR-830). Le filtre de la détection synchrone est un filtre du second ordre qui est constitué de deux filtres identiques du premier ordre, avec $Q = 1/2$. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à différentes pressions (entre 53 Pa et 560 Pa) en utilisant plusieurs conditions de détection du signal (vitesse de balayage de 5 MHz/s à 90 MHz/s et constante de détection τ_D de 30 ms à 3 s), de sorte que ν_D soit comprise entre 0,3 MHz et 350 MHz (c'est à dire de 6×10^{-3} jusqu'à 7 fois la largeur Doppler) et le rapport $\tau_D/\Delta t$ entre 0,3 et 60.

Des spectres complémentaires de la vapeur d'eau ont été enregistrés avec le spectromètre du MPML. Ce spectromètre est basé sur deux ECDL (voir 1.2.1.1 et pour plus de détails sur ce spectromètre voir [59]). Pour réaliser les expériences de spectroscopie d'absorption de H_2^{18}O , l'intensité du laser est modulé avec un chopper à une fréquence autour de 2 kHz. Une détection synchrone (Ametek model 509) opérant avec une pente de -12dB/oct, a été utilisée pour filtrer le bruit et démoduler le signal détecté. Le filtre de cette détection synchrone est un filtre du second ordre avec un facteur de qualité $Q = 1/2$. Les expériences ont été réalisées sur la raie $4_{41} \rightarrow 4_{10}$ de H_2^{18}O à la température $T=296,07$ K. La pression P est de ≈ 480 Pa. La vitesse de balayage de la fréquence $\dot{\nu}$ est choisie entre 10 MHz/s et 85 MHz/s et la constante de temps de la détection τ_D entre 0,01 s et 3 s correspondant à une constante de fréquence ν_D entre 0,5 MHz et 500 MHz (c'est à dire entre $1,4 \times 10^{-3}$ à $1,4 \Delta\nu_D$). Le rapport $\tau_D/\Delta t$ varie entre 0,3 et 85. Selon les conditions expérimentales ($\tau_D/\Delta t$), les approximations balayage pas à pas ou balayage continu ont été utilisées. Dans la mesure où aucune forme analytique n'est disponible pour le modèle de balayage de fréquence pas à pas, la procédure d'ajustement a été effectuée dans le cadre de l'approximation du balayage continu (équation 1.25), tandis que quelques conséquences du balayage de la fréquence pas à pas ont été analysées en utilisant des simulations numériques (intégration numérique de l'équation 1.20). Afin de valider le modèle théorique décrit par F. Rohart et calibrer la constante de fréquence, des spectres d'absorption de NH_3 ont été enregistrés avec une vitesse de balayage $|\dot{\nu}|$ de 21,8 MHz/s, un pas de fréquence $|\Delta\nu|$ de 1,5 MHz et une constante de temps τ_D de 3 s (1,3 fois le temps requis pour balayer la demi-largeur Doppler). Ces conditions correspondent à une constante de fréquence $|\nu_D|=130$ MHz (autour de 2,6

fois $\Delta\nu_D$). Le rapport $\tau_D/\Delta t$ est choisi pour être grand (égal à 44) afin d’approcher le modèle de balayage continu. La température du gaz est de $T = 273,15$ K et sa pression est $\approx 133,3$ Pa. La figure 1.16 présente les spectres d’absorption linéaire enregistrés par balayage croissant de la fréquence du laser (figure du haut) et balayage décroissant de la fréquence laser (figure du bas) ainsi que les résidus obtenus en ajustant les formes de raie par un VP pour chacun des deux spectres enregistrés. L’échelle des fréquences est décalée de 28,953 600 THz.

Les paramètres ont été choisis spécifiquement de manière à accentuer la déformation de la raie due au système de détection. En conséquence, les formes de la raie sont fortement asymétriques. Elles montrent également une absorption maximale à des fréquences dont la différence avec la vraie fréquence centrale est de l’ordre de ± 90 MHz. Les deux spectres ont été ajustés par un VP en prenant en compte les propriétés du système de détection via l’équation 1.27. La fréquence centrale ν_{fit} , la largeur collisionnelle, sont des paramètres libres de l’ajustement tandis que la largeur Doppler est fixée ($T = 273,15$ K). Les largeurs collisionnelles données par l’ajustement sont respectivement égales à $\Delta\nu_{coll}=13,6(8)$ MHz et $12,57(7)$ MHz pour les deux spectres aller et retour. Les résidus montrent que les formes de raie enregistrées sont très bien reproduites, donnant des fréquences ν_{fit} qui diffèrent de $0,33(6)$ MHz, soit moins de 0,2% de la différence de fréquence de 180 MHz entre les maxima d’absorption des deux spectres. Dans un second temps, cette différence de fréquence a pu être annulée en ajustant la constante de temps de la détection τ_D à 2,993 s (au lieu de 3 s). La fréquence centrale alors mesurée, est de 28,953 694 15(5) THz, en accord avec la valeur $\nu_0=28,953 693 9(1)$ THz [14] obtenue par spectroscopie d’absorption saturée. Ce résultat illustre l’importance de mesurer précisément la constante de temps τ_D . En effet, d’après les équations 1.23 et 1.29 les fréquences centrales mais également la largeur $\Delta\nu_{Gauss}$ dépendent de τ_D via ν_D . Pour l’étalonnage, nous avons pris en compte plusieurs mesures des constantes de temps τ_D fixées, pour différentes conditions de balayage ($\Delta\nu_{ti}, \Delta t_{ti}$). En définissant ν_{fit}^i comme la fréquence centrale mesurée, pour l’expérience i , la valeur de τ_D a été ajustée pour minimiser la quantité $\sum_i(\nu_{fit}^i - \nu_0)^2$. La constante de temps τ_D de la détection synchrone ainsi déterminée est en accord avec les valeurs nominales à mieux que 10% pour les grandes valeurs de τ_D et 20% pour les valeurs les plus petites. Cette première étude nous a ainsi permis de valider le modèle théorique tout en montrant qu’une caractérisation précise du filtre de la détection synchrone est requise pour une détermination exacte du centre de raie.

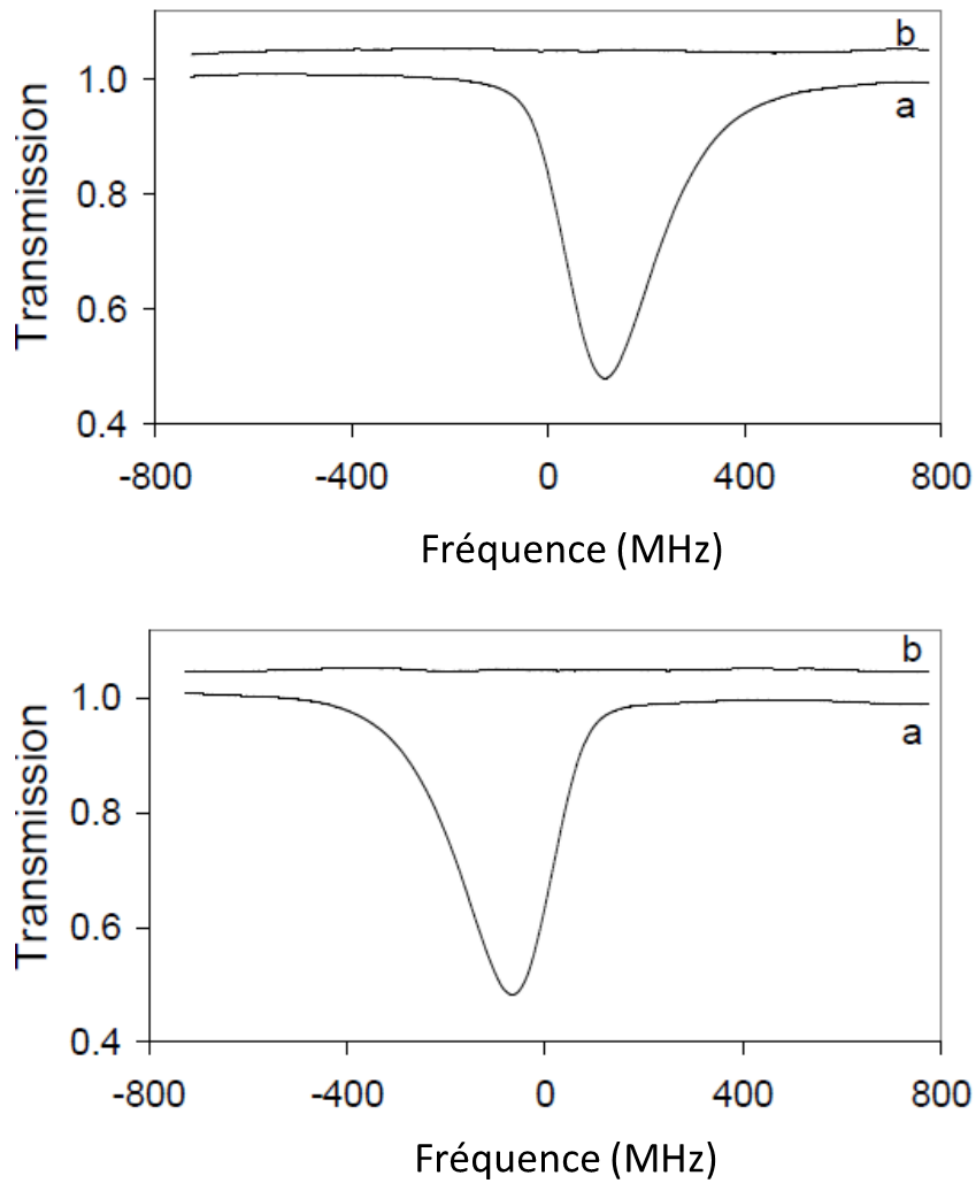


FIGURE 1.16 – Spectres de la raie $saQ(6,3)$ de $^{14}\text{NH}_3$ enregistrée par fréquence croissante et décroissante ; $|\dot{\nu}|$ de 21,8 MHz/s, pas de fréquence $|\Delta\nu|$ de 1,5 MHz, constante de temps τ_D de 3 s.

1.3.4 Application à la détermination exacte des paramètres des profils d'absorption

1.3.4.1 La fréquence de résonance

Afin d'analyser l'impact de ν_D sur la détermination de la fréquence centrale, des expériences ont été réalisées en fixant la constante de temps de la détection τ_D à 30 ms et la durée d'un pas Δt à 74,5 ms, conduisant à une valeur du rapport $\tau_D/\Delta t \approx 0,4$. Des pas de fréquence $|\Delta\nu|$ compris entre 0,5 MHz et 4 MHz (positifs ou négatifs), ont été utilisés. Dans ces conditions ($0,4 \leq |\nu_D| \leq 3,3$ MHz), les spectres enregistrés sont seulement décalés en fréquence sans aucune déformation significative de la forme de raie. Tous les spectres ont été ajustés avec un VP. Le coefficient d'élargissement collisionnel a été fixé à partir de la valeur de la pression du gaz et le coefficient de décalage par pression a été négligé [47]. Le résumé de tous ces résultats est présenté par la figure 1.17.

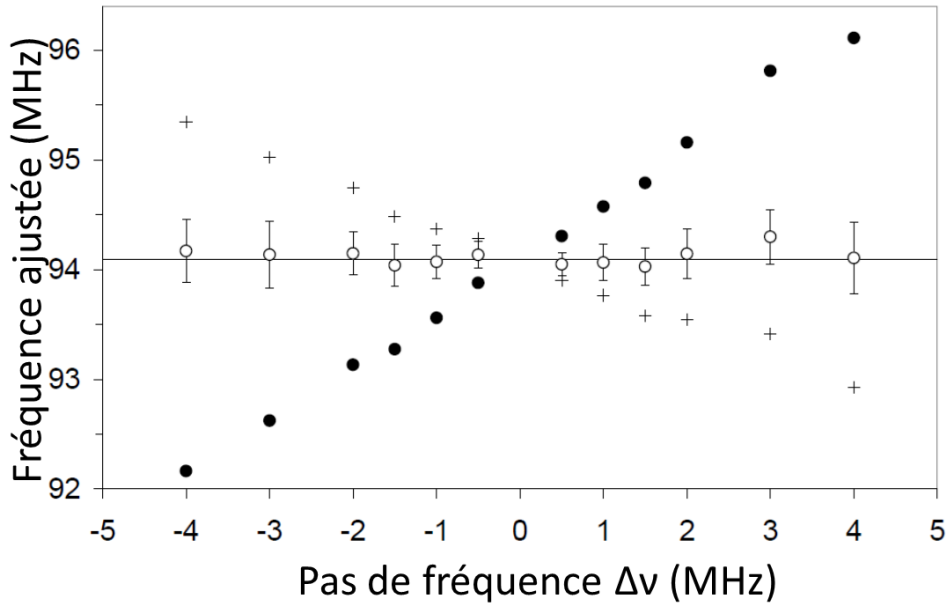


FIGURE 1.17 – Fréquence centrale ajustée ν_{fit} en fonction du pas de fréquence

Les symboles (●), (+) et (○) représentent respectivement la fréquence ν_{fit} obtenue en négligeant tout effet de filtrage de la chaîne de détection, la fréquence ν_{fit} obtenu dans l'hypothèse d'un balayage continu et enfin en considérant un balayage pas à pas du laser. Le trait plein horizontal représente la valeur moyenne pondérée des fréquences ajustées. L'échelle des fréquences est décalée de 28,953 600 THz. Les fréquences centrales ν_{fit} (●) sont positivement (respectivement négativement) décalées si la fréquence est croissante (respectivement décroissante). Dans le cas où l'effet de la chaîne de détection est considéré via l'équation 1.29, le décalage de la fréquence centrale est inversée

(+). Ce résultat ne peut pas être expliqué par une simple erreur de calibration de τ_D (balayage de la fréquence pas à pas). Les fréquences extraites de l'ajustement, ont donc été corrigées à partir de simulations numériques en utilisant l'équation 1.30. Pour $\tau_D=36$ ms ($a_\nu = 0,52$), supérieure de 20% par rapport à la valeur indiquée, les valeurs ν_{fit} corrigées sont indépendantes de $\Delta\nu$. La valeur moyenne pondérée de ces fréquences centrales obtenue est de 28,953 694 09(8) THz (trait plein horizontal), en accord avec la fréquence obtenue par la technique d'absorption saturée [14]. Par ailleurs, il faut noter que l'incertitude globale (0,08 MHz) sur la série de mesures est comparable à l'incertitude sur les fréquences ν_{fit} individuelles (0,04 MHz à 0,11 MHz). Ceci correspond à une reproductibilité des mesures de fréquence meilleure que 10^{-8} en valeur relative.

1.3.4.2 La largeur collisionnelle

Les effets de la bande passante de détection sur la largeur collisionnelle, ont ensuite été analysés. En fixant la pression, des spectres ont été enregistrés (balayage aller et retour) par différentes constantes de fréquence ν_D comprises entre 0,1 MHz et 150 MHz. Les formes de raie ont été ajustées par un VP, en laissant libres la fréquence centrale et la largeur collisionnelle. La largeur Doppler, quant à elle, a été fixée. Chaque jeu de données a été ajusté deux fois : ajusté en premier lieu par VP normal et en deuxième lieu ajusté en tenant compte des déformations de la forme de raie dues à la bande passante de détection via l'équation 1.25 (faisant l'hypothèse d'un balayage continu). La figure 1.18 présente la largeur collisionnelle mesurée en fonction du logarithme de la constante de fréquence ν_D .

Les symboles en forme de cercle et en forme de carré, représentent respectivement les largeurs collisionnelles obtenues en négligeant les propriétés de détection et celles corrigées. Les trait plein représente le modèle théorique. La valeur de la moyenne pondérée obtenue à partir des données corrigées est $\Delta\nu_{coll}=13,59(32)$ MHz. L'analyse de la figure 1.18 montre que, si les propriétés de la détection synchrone sont prises en compte, $\Delta\nu_{coll}$ est, comme attendu, indépendante de la constante de fréquence (symboles carrés). L'incertitude statistique donnée par l'ajustement est également indépendante de ν_D (autour de 0,5-1,5%). Si la bande de détection finie est ignorée, pour de grandes valeurs de ν_D les largeurs collisionnelles extraites $\Delta\nu_{Lorentz}$ de l'ajustement dépassent fortement la valeur $\Delta\nu_{coll}$ attendue. Une telle divergence qui n'apparaît pas dans l'équation 1.29, est en fait artificiellement introduite en fixant la largeur Doppler dans la procédure d'ajustement. A partir des données expérimentales de la figure 1.18 pour lesquelles nous nous trouvons dans le régime Doppler ($\Delta\nu_{coll}\ll\Delta\nu_{Dop}$), cette déviation peut être modélisée par $\Delta\nu_{Lorentz} = \Delta\nu_{coll}\sqrt{1 + 3(\nu_D/\Delta\nu_{Dop})^2}$. Il faut noter que l'acquisition des spectres par fréquences croissantes ou décroissantes conduisent aux mêmes résultats (symboles pleins ou vides).

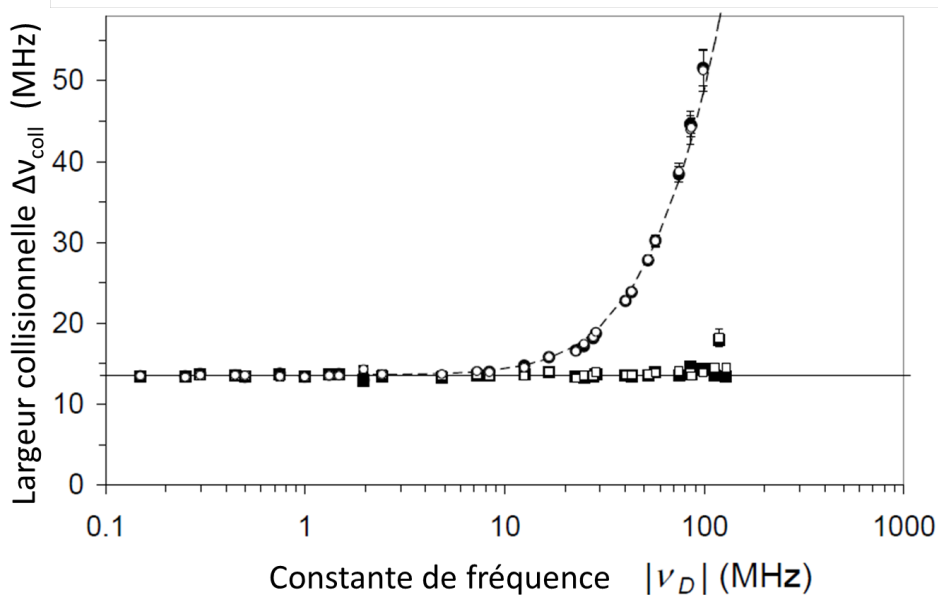


FIGURE 1.18 – Largeur collisionnelle en fonction de la constante de fréquence en échelle logarithmique.

1.3.4.3 Ouverture vers l’analyse des formes de raie

Le modèle développé a été ensuite appliqué à l’analyse de forme de raie. Pour cela, des mesures complémentaires ont été réalisées par le groupe de L. Gianfrani sur la vapeur d’eau avec le spectromètre du MPML. La figure 1.19 présente un spectre enregistré avec une vitesse de balayage de la fréquence $\dot{\nu}=32,6$ MHz/s et une constante de temps $\tau_D=3$ s correspondant à une constante de fréquence $\nu_D=196$ MHz (autour $1/2\Delta\nu_{Dop}$). Sur la figure 1.19, les lettres (a), (b), (c) et (d) représentent respectivement la raie enregistrée, le résidu obtenu en ajustant par un VP les données brutes ($\Delta\nu_{coll}=93,3$ MHz), le résidu obtenu en ajustant par VP corrigées des propriétés du système de détection ($\Delta\nu_{coll}=41,7(2)$ MHz) et le résidu obtenu en ajustant les données par un profil de Galatry dépendant des vitesses, corrigées des propriétés du système de détection ($\Delta\nu_{coll}=49,78(12)$ MHz). L’échelle de fréquence est décalée de 215,823 500 THz.

Par comparaison avec la vraie fréquence centrale ν_0 de la raie, l’absorption maximale est décalée d’environ +180 MHz, proche de la demi-largeur Doppler. Plusieurs ajustements de spectres ont été réalisés en tenant compte de la loi de Beer-Lambert. La fréquence centrale ν_{fit} , la largeur collisionnelle $\Delta\nu_{coll}$ et les paramètres de la ligne de base ont été ajustés, tandis que $\Delta\nu_{Dop}$ est fixée. En ajustant la forme de raie par un VP (en négligeant les propriétés du système de détection), le résidu obtenu est asymétrique (courbe b). La largeur collisionnelle $\Delta\nu_{coll}=93,3$ MHz extraite de l’ajustement est deux fois plus large que la valeur attendue [60]. Le rapport $\tau_D/\Delta t$ égal à 32, est tel que l’approximation du balayage continu en fréquence est valable. En considérant les

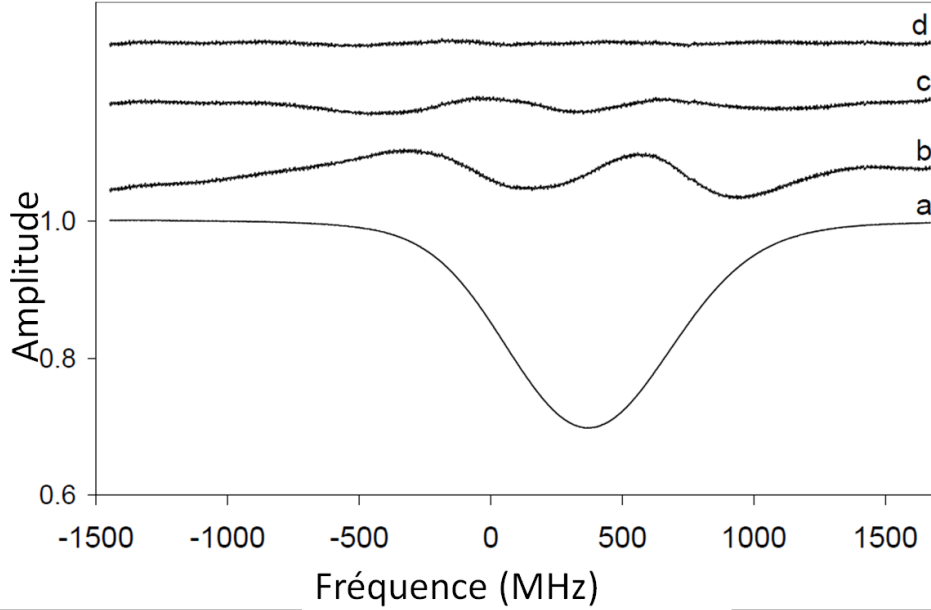


FIGURE 1.19 – Spectre d’absorption linéaire de la raie de H_2^{18}O à $71199,103 \text{ cm}^{-1}$ enregistré.

propriétés du système de détection, le résultat obtenu est amélioré (coube c) mais on constate que le résidu présente une structure en W caractéristique d’un rétrécissement de la largeur de raie [3]. Le résidu (d) obtenu en ajustant la forme de raie par un profil de Galatry dépendant des vitesses montre un très bon accord entre ce profil et la forme de raie enregistrée. Cet ajustement a été réalisé en fixant le paramètre de diffusion β_{Gal} ($\beta_{Gal}=0,4 \text{ MHz/s}$ [60]) tandis que les effets dépendants des vitesses ont été pris en compte via le modèle hypergéométrique [60] en ajustant la largeur collisionnelle et l’exposant m : $\Delta\nu_{coll} = 49,73(12) \text{ MHz}$ et $m = 0,64(1)$. Ces valeurs obtenues à partir d’un unique spectre sont en bon accord avec celles de la littérature [60].

1.3.5 Application à la détermination de l’élargissement Doppler et la mesure de k_B

1.3.5.1 Mesure de la largeur Doppler

Des spectres enregistrés avec le spectromètre du MPML ont été ajustés en considérant le modèle de balayage de la fréquence en continu en utilisant le profil de Galatry dépendant de la vitesse. Contrairement aux analyses précédentes, la largeur Doppler est considérée comme un paramètre libre alors que la largeur collisionnelle $\Delta\nu_{coll}$, le décalage par pression, la vitesse exposant m et le paramètre de diffusion β_{gal} sont fixés. Les mesures de la largeur Doppler sont présentées sur la figure 1.20 où les largeurs

gaussiennes $\Delta\nu_{Gauss}$ sont représentées en fonction de ν_D en échelle logarithmique. Les symboles (\bullet) et (\circ) représentent respectivement les largeurs non corrigées et les largeurs corrigées des propriétés du système de détection. Les valeurs non corrigées théoriques approximatives sont représentées en pointillés. La valeur moyenne pondérée des données corrigées est $\langle\Delta\nu_{Gauss}\rangle=359,1(15)$ MHz et est représentée en trait plein.

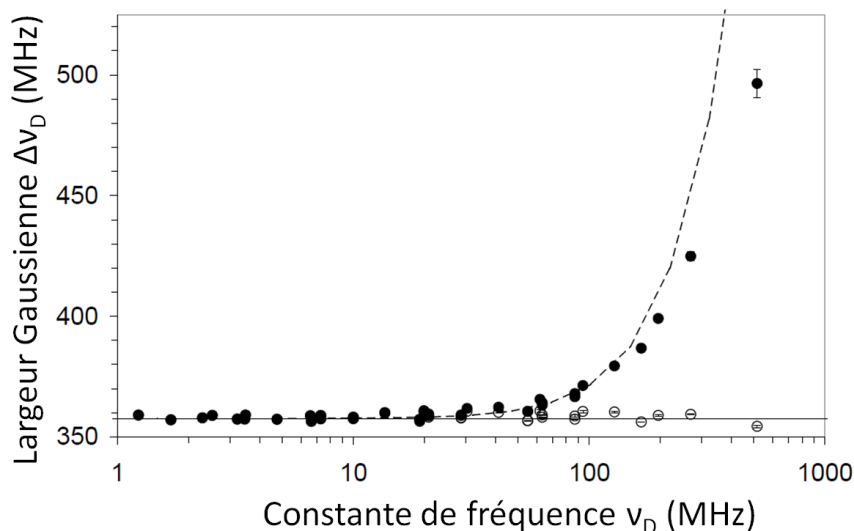


FIGURE 1.20 – Largeur de la raie à $7,199103\text{ cm}^{-1}$ de H_2^{18}O , obtenue à partir du profil Galatry dépendant des vitesses. Les largeurs ajustées $\Delta\nu_{Gauss}$ sont tracées en fonction de ν_D .

Lorsqu'on néglige l'influence des propriétés de la détection, les largeurs gaussiennes, $\Delta\nu_{Gauss}$, semblent être affectées faiblement par ν_D jusqu'à 30 MHz, 1/10 de la largeur Doppler. Les largeurs extraites peuvent être comparées aux résultats obtenus à partir de l'équation 1.30. Cette théorie approximative, pour de petites valeurs de ν_D est en accord avec les observations jusqu'à ν_D d'environ 100 MHz, c'est à dire 1/3 de la largeur Doppler (voir les pointillés figure 1.20). Au delà de cette valeur, les valeurs extraites diffèrent en raison l'asymétrie de la raie. Si les propriétés de détection sont maintenant prises en compte dans la procédure d'ajustement de la raie, les largeurs extraites sont clairement indépendantes de ν_D , même pour les grandes valeurs de la constante de fréquence ν_D . Dans ce cas, la moyenne pondérée obtenue est égale à 359,1(1) MHz, en accord avec la largeur Doppler attendue, un bon résultat pour des conditions inhabituelles de détection en terme de constante de temps et/ou la vitesse de balayage de la fréquence. Une prise en compte des propriétés de la chaîne de détection se traduit à nouveau par une forte amélioration de la précision de mesure, ici la largeur Doppler. Les expériences réalisées au LPL conduisent aux mêmes conclusions, à savoir

que la largeur gaussienne extraite est en accord mieux que 1% avec la largeur Doppler attendue quand les propriétés de détection sont considérées via l'équation 1.27. Nous allons à présent voir plus précisément étudier les conditions d'enregistrement à respecter pour qu'elles n'impactent la précision de la mesure au niveau du ppm.

1.3.5.2 Détermination de k_B

Nous avons montré que la bande passante finie du système de détection peut provoquer des déformations de la forme de raie enregistrée et un modèle a été développé et validé pour tenir compte de ces effets. Ce modèle pourrait être pris en compte dans la procédure d'ajustement des données expérimentales utilisées pour la mesure de k_B mais au prix d'une procédure d'ajustement bien plus complexe et longue. Par ailleurs les caractéristiques du filtrage doivent être mesurées de manière très précise pour une prise en compte de l'effet de la constante de temps de la détection synchrone. La solution alternative la plus simple que nous avons choisie consiste à travailler dans des conditions où le modèle indique que ces effets sont négligeables. Dans cette partie, l'objectif est de déterminer les conditions pour lesquelles ces effets peuvent être négligés. Notons d'ores et déjà qu'il y aura un compromis à trouver entre le niveau de déformation du signal et le rapport signal à bruit (qui augmente avec ν_D). Des simulations similaires à celles effectuées précédemment pour déterminer la fréquence centrale, ont été réalisées pour déterminer la largeur. Des profils de raie gaussiens déformés ont été générés et ajustés avec une fonction gaussienne. L'écart entre la largeur extraite de l'ajustement et sa vraie valeur ($\Delta\nu_{Gauss} - \Delta\nu_{Dop}$) est représenté en fonction de ν_D sur la figure 1.21. Les cas d'un filtre du second ordre pour $Q = 1/2$ et pour $Q = \sqrt{1/2}$ (filtre de Butterworth), avec une pente -12dB/oct sont considérés. L'analyse en supposant un balayage continu en fréquence est également représentée sur la figure 1.21.

Les symboles (\circ), (\blacktriangle), (\bullet), (\blacklozenge) et (\blacksquare) de la figure 1.21 correspondent respectivement aux valeurs du rapport $\tau_D/\Delta t$ égales à 0,1, 0,35, 1,0, 3,5 et 10. Le modèle de balayage continu en fréquence est représenté en pointillés fins pour $Q=1/2$ et en pointillés épais pour $Q = \sqrt{1/2}$. Les traits épais et fin représentent respectivement l'écart obtenu pour $\Delta\nu/\Delta\nu_{Dop}=0,003$ et $\Delta\nu/\Delta\nu_{Dop}=0,01$. La ligne continue horizontale représente l'objectif de 1 ppm.

Considérons tout d'abord le cas $Q = 1/2$. Dans le cadre du modèle de balayage continu en fréquence, l'écart relatif de la largeur Doppler est donné par $(\Delta\nu_{Gauss} - \Delta\nu_{Dop})/\Delta\nu_{Dop} \approx 0,5(\nu_D/\Delta\nu_{Dop})^2$ d'après l'équation 1.30 (courbe en pointillés). On constate que l'effet est inférieur à 1 ppm si $\nu_D/\Delta\nu_{Dop} < 1,5 \times 10^{-3}$. Les simulations numériques montrent des résultats plus intéressants pour un balayage pas à pas de la fréquence. Deux courbes correspondant à deux valeurs de $\Delta\nu$, sont représentées. Le modèle est bien approximé par le balayage continu en fréquence dans le cas où le rapport $\tau_D/\Delta t$ est grand. On peut remarquer que, si le rapport $\tau_D/\Delta t$ est inférieur à 0,35, l'écart entre la largeur extraite de l'ajustement et la vraie largeur Doppler est fortement

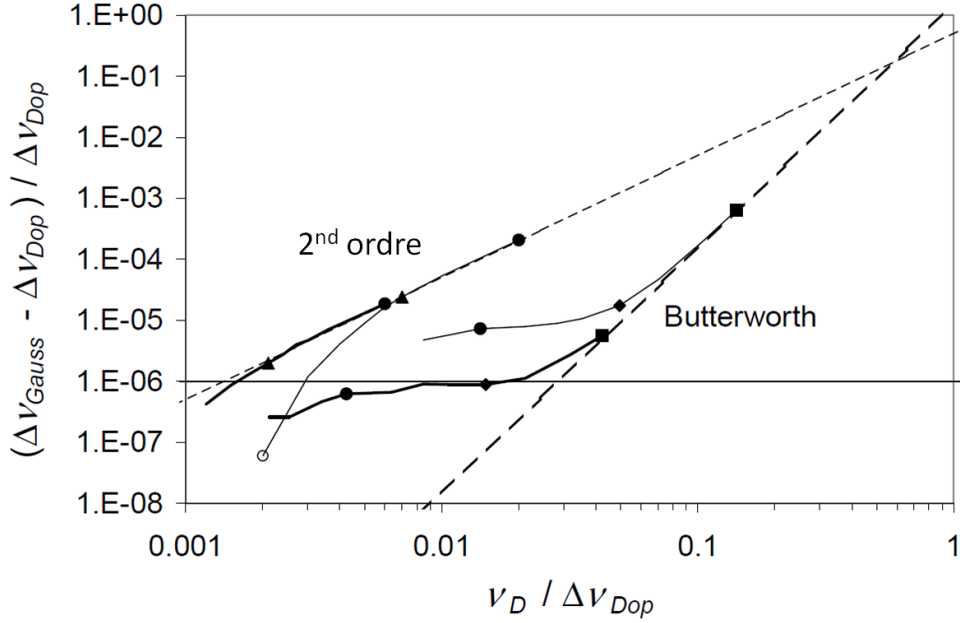


FIGURE 1.21 – Impact de la constante de fréquence sur la détermination de la largeur Doppler (filtres du second ordre avec $Q = 1/2$ et pour $Q = \sqrt{1/2}$).

réduit. Cela peut sembler prometteur mais dans ces conditions le rapport signal à bruit sera fortement réduit ce qui n'est pas favorable du point de vue de la statistique. Nous pouvons conclure que pour un filtre du second ordre de facteur de qualité $Q = 1/2$, l'écart est réduit à un niveau acceptable pour une constante de fréquence environ 700 fois plus petit que $\Delta\nu_{Dop}$, un pas de fréquence de l'ordre $1/330$ de la largeur Doppler $\Delta\nu_{Dop}$, conduisant à un rapport $\tau_D/\Delta t$ inférieur à 0,25.

Considérons maintenant le modèle analytique d'un filtre du second ordre de type Butterworth avec $Q = \sqrt{1/2}$ et une pente de -12dB/oct, représenté en pointillé gras sur la figure. Comme le montre l'équation 1.30, pour $Q = \sqrt{1/2}$, la largeur gaussienne est indépendante de la constante de fréquence ν_D pour les termes en τ^2 . Pour le modèle de balayage continu en fréquence, les simulations numériques montre que cette largeur est donnée par $(\Delta\nu_{Gauss} - \Delta\nu_{Dop})/\Delta\nu_{Dop} \approx 1,5 (\nu_D/\Delta\nu_{Dop})^4$, une dépendance non plus comme le carré du rapport $(\nu_D/\Delta\nu_{Dop})$ mais comme sa puissance quatrième. Contrairement au filtre du second ordre avec $Q = 1/2$, le modèle de balayage continu en fréquence apparaît ici comme une limite inférieure : diminuer le rapport $\tau_D/\Delta t$ ne réduit plus les écarts observés. Une forte réduction est seulement obtenue en réduisant la taille du pas $(\Delta\nu/\Delta\nu_{Dop})$. Néanmoins, l'incertitude visée au niveau du ppm, est atteinte avec $\Delta\nu$ environ 330 fois plus petit que $\Delta\nu_{Dop}$ et le rapport $\tau_D/\Delta t$ peut être aussi grand que 3,5, un ordre de grandeur supérieur au cas d'un filtre du second ordre avec $Q = 1/2$. Ceci démontre l'intérêt d'un filtre de Butterworth qui permettrait l'utilisation d'une constante de temps ou d'une vitesse de balayage plus grande. L'utilisation d'un filtre

Butterworth permettrait ainsi de travailler dans des meilleures conditions du point de vue du rapport signal à bruit. Finalement, l'écart ($\frac{\Delta\nu_{Gauss}-\Delta\nu_{Dop}}{\Delta\nu_{Dop}}$) est supérieur à 10 ppm dans la détermination de k_B réalisée au LPL [49, 14], $\nu_D/\Delta\nu_{Dop}$ étant 7×10^{-3} et le rapport $\tau_D/\Delta t \approx 0,35$. Cet effet systématique non considéré à l'époque reste néanmoins inférieur à l'incertitude standard combinée de 50 ppm reportée dans CODATA 2010 [19].

Les mesures de précision en spectroscopie laser requièrent donc un très bon rapport signal à bruit d'une part et d'autre part une très bonne analyse spectrale. La bande passante de détection peut avoir un impact sur la forme de raie observée, en décalant la fréquence centrale, en l'élargissant ou en ajoutant des asymétries. Un modèle théorique a été proposé pour une analyse de ces effets. Dans le cas d'une évolution continue de la fréquence du laser, la forme de la raie peut être modélisée par une forme quasi-analytique qui permet de considérer l'influence de la bande passante de détection, évitant ainsi d'éventuels écarts systématiques des paramètres extraits.

Des simulations numériques effectuées dans le cas d'un balayage de la fréquence pas à pas, conduisent à une expression empirique pour la correction à appliquer à la fréquence centrale ν_{fit} extraite d'un profil déformé. Le modèle a été validé en l'appliquant à l'analyse de spectres moléculaires. L'impact de la bande de détection a été quantifié pour différents paramètres : la fréquence de résonance, l'élargissement Doppler, l'élargissement collisionnel, la dépendance de l'élargissement collisionnel avec la vitesse moléculaire et le rétrécissement Dicke. Notre étude nous permettra à l'avenir de travailler dans les conditions expérimentales optimales (constante de temps, pas de fréquence, type de filtre) nécessaires pour atteindre l'objectif de 1 ppm. Le tableau 1.4 présente le budget d'incertitude de l'impact des effets systématiques sur la mesure de k_B .

Au final, le budget d'incertitude global sur les effets systématiques étudiés a été réduit au niveau de $2,3 \times 10^{-6}$.

Composantes	Incertitude relative sur k_B (ppm)	Commentaires
	Largeur Doppler	
Largeur naturelle	Négligeable	
Composition du gaz	Négligeable	
Géométrie du faisceau laser	pas d'impact	Voir [21]
Forme de la raie d'absorption	1,8	Incertitude sur m_{SD} et n_{SD}
Modulation du faisceau laser	0,04	Simulations numériques
Structure hyperfine	0,03	
Largeur de raie du laser	Négligeable	Déduite de la largeur spectrale du laser
Linéarité et précision de l'échelle en fréquence	Négligeable	Voir [32]
Impact de la bande passante de la détection	< 1 ppm	Déduite de l'étude présentée (voir 1.3.2)
	Température	
dérive	0,0007	Durant l'acquisition d'un spectre (1 min)
inhomogénéité	0,84	Inhomogénéité de la cellule d'absorption
Mesure de T	1,1	Estimation LCM-LNE-CNAM
Incertitude combinée	2,3	Racine carrée de la somme des variances

TABLE 1.4 – Budget d'incertitude sur la mesure de k_B réalisée dans notre équipe

1.4 Conclusion

Ce chapitre a retracé sans pour autant développer en profondeur, les avancées majeures obtenues sur l'expérience de la mesure de k_B réalisée au LPL ainsi que les limites et les perspectives récentes. L'équipe a proposé pour la première fois de mesurer la constante de Boltzmann par une expérience de spectroscopie laser. Les résultats obtenus ont valu à l'équipe d'être cité dans CODATA 2010 comme une méthode pro-

metteuse pour la mesure de k_B . Une analyse fine des effets systématiques affectant la mesure a été menée. Il existe cependant un autre effet systématique à étudier : l'effet de la saturation de la transition. La statistique est actuellement limitée par le bruit d'amplitude du laser et la vitesse limitée de balayage (à cause CFP filtrage). Le développement d'un spectromètre QCL pourrait pallier les deux limites majeures de ces spectromètres laser à CO_2 : la puissance disponible du QCL permettrait d'étudier l'effet systématique lié à la saturation de la transition (puissance disponible pour la spectroscopie largement suffisante pour étudier cet effet) et un bruit d'amplitude éventuellement inférieur à celui du laser à CO_2 améliorerait la mesure de k_B .

Chapitre 2

Développement d'une source laser à cascade quantique autour de $10\ \mu\text{m}$

Au chapitre précédent nous avons donné le contexte général, l'évolution et les limites actuelles de l'expérience de la mesure de la constante k_B . Ces limites nous ont amené à développer un nouveau spectromètre basé sur une source laser à cascade quantique. Ce nouveau spectromètre sera mis en œuvre sur l'expérience de la mesure de k_B mais également pour le deuxième projet du groupe MMTF visant à mettre en évidence la différence de fréquence entre les transitions rovibrationnelles de deux énantiomères d'une molécule chirale. Dans la suite nous donnerons une brève présentation de l'expérience NCP dans les molécules chirales et de ses performances actuelles pour ensuite présenter le spectromètre laser à CO_2 et enfin décrire et caractériser le nouveau spectromètre laser à cascade quantique développé.

2.1 Les motivations actuelles de ce travail

2.1.1 Le projet de mesure de la constante de Boltzmann

L'utilisation d'un spectromètre basé sur un QCL pourrait constituer une avancée majeure pour le projet de mesure de k_B avec une incertitude au niveau du ppm. En effet l'asservissement en fréquence d'un QCL sur un laser à CO_2 ultra-stable pourrait permettre de transférer les propriétés spectrales du laser à CO_2 au QCL. Une fois le QCL stabilisé en fréquence celui-ci pourrait alors être balayé en fréquence s'il est asservi sur une bande latérale du laser à CO_2 , en modifiant simplement la fréquence du synthétiseur qui pilote le modulateur électro-optique. Cela aura pour avantage de sonder directement le gaz moléculaire avec la porteuse du QCL sans utiliser les bandes latérales et de s'affranchir ainsi des variations de l'efficacité du modulateur électro-optique. L'utilisation d'une cavité de filtrage ne sera plus nécessaire puisque la porteuse

du QCL sera utilisée directement pour sonder le gaz moléculaire (voir figure 1.4). Le temps d'enregistrement des spectres pourrait être diminué dans la mesure où sa limite est due en partie au temps de réponse de la cavité de filtrage pendant l'enregistrement d'un spectre. Cela pourrait participer à la réduction significative de l'incertitude statistique sur la mesure de k_B . La puissance disponible, largement supérieure à celle de la bande latérale du laser à CO₂, permettrait notamment d'étudier l'effet de la saturation de la transition. Par ailleurs l'utilisation d'un QCL avec un bruit d'amplitude éventuellement inférieur à celui du laser à CO₂, pourrait permettre d'augmenter le rapport signal à bruit ce qui conduirait à la réduction de l'incertitude statistique sur la mesure de k_B . Au delà, cette expérience sera plus compacte et transportable pour d'éventuelles comparaisons avec les autres groupes qui travaillent sur des thématiques similaires.

2.1.2 Le projet d'observation de la non conservation de la parité dans les molécules chirales

Les quatre interactions fondamentales que sont la force nucléaire forte, la force électromagnétique, la force gravitationnelle et la force nucléaire faible, ont été considérées jusqu'au milieu du XX^e siècle comme invariantes dans l'opération d'inversion des coordonnées d'espace $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. Cette invariance est connue aussi sous le nom de la symétrie par parité. En 1956 deux jeunes théoriciens C.N. Yang de l'université de Princeton et T.D Lee de l'université de Columbia, remettent en cause cette loi de conservation pour la force nucléaire faible [61]. Leur hypothèse sera démontrée dès l'année suivante par Wu et al. dans une expérience de désintégration β du ⁶⁰Co [62]. Au même moment, l'équipe de L. Lederman [63] venait également de mettre en défaut la symétrie par parité dans une expérience indépendante sur la décroissance des mésons π . Ces expériences ont révolutionné notre vision de la physique des particules. Dans la désintégration β du ⁶⁰Co, un neutron se transforme en proton tandis qu'un électron et un antineutrino sont émis :



Pour mettre en évidence cet effet de NCP par l'interaction faible, les atomes de cobalt sont placés dans un champ magnétique \vec{B} . Les moments magnétiques $\vec{\mu}$ et spin nucléaires \vec{I} des atomes s'orientent parallèlement au champ \vec{B} . Le principe de conservation de la parité (souvent désigné symétrie gauche-droite ou symétrie-miroir) indique que tout processus physique est équivalent au processus image dans un miroir. Cependant dans l'expérience de Wu, la majorité des électrons sont émis dans la direction opposée à celle du spin nucléaire brisant ainsi la symétrie par parité. Les manifestations de la NCP ont depuis été décrites et mesurées très précisément. S. Glashow, A. Salam [64] et S. Weinberg [65] ont élaboré entre 1961 et 1967 une théorie qui unifie les forces électromagnétique et faible, désignée sous le nom de modèle standard électrofaible. Ce modèle prédit l'existence de trois particules messagères de l'interaction faible,

deux chargées W^+ et W^- , responsables des désintégrations β^+ et β^- et une neutre Z^0 ne changeant pas la nature des particules. Des expériences de diffusion de neutrino menées au CERN en 1973 ont permis de confirmer de manière très claire cette théorie [66]. De nombreuses expériences furent également entreprises pour observer l'effet NCP dans les atomes après que M.A Bouchiat et C.Bouchiat suggérèrent d'observer cet effet dans des atomes lourds (tels que $_{83}\text{Bi}$, $_{82}\text{Pb}$, $_{81}\text{Tl}$, $_{55}\text{Cs}$). Des calculs théoriques montrent que l'effet NCP dans les atomes croît un peu plus vite que le cube du numéro atomique [67, 68]. Depuis cette proposition cet effet a été mis en évidence sur les atomes de bismuth, de plomb, de césium, d'ytterbium ou encore de thallium. La plus faible incertitude (0,35%) de l'effet NCP mesurée sur les atomes est réalisée avec l'atome de césium [69]. Certes l'effet NCP a été mesurée dans les atomes mais le défi majeur à venir est de mettre en évidence pour la première fois cet effet dans les molécules.

2.1.2.1 Non conservation de la parité en physique moléculaire

L'étude de l'effet NCP en physique moléculaire présente un intérêt particulier dans la mesure où les molécules chirales constituent les seuls éléments existant sous deux formes qui ne diffèrent que par leur parité. La mise en évidence de la NCP dans une molécule chirale demeure aujourd'hui un défi expérimental majeur, l'effet estimé étant très faible (de l'ordre 10^{-15} en valeur relative). Plusieurs expériences ont été menées dans le but d'observer l'effet dans les molécules. Letokhov proposa pour la première fois en 1975 une mesure de cet effet sur la molécule CHFClBr après avoir montré que la NCP peut se manifester par une différence de fréquence dans les spectres rovibrationnels des deux énantiomères [17]. Reprenant cette proposition, Kompanets et al. entreprirent une expérience visant à mesurer une différence de fréquence pour une transition rovibrationnelle de la molécule de CHFClBr [70]. Ils réalisent une première expérience de spectroscopie en absorption saturée d'un mélange racémique (mélange de deux énantiomères) grâce à un laser à CO_2 à $9,4 \mu\text{m}$. La spectroscopie d'absorption saturée est utilisée ici pour s'affranchir de l'effet Doppler et accroître la sensibilité de la mesure. La largeur de raie expérimentale est ainsi de l'ordre de 150 kHz à 200 kHz . Cependant, à cette résolution expérimentale aucune signature de l'effet n'est observée. Une deuxième expérience visant à mesurer cet effet a été réalisée un an plus tard par Arimondo et al. sur la bande C-C*-CO du Camphre (C* est le carbone asymétrique) [71]. Le spectre de chaque énantiomère séparé est enregistré par la technique d'absorption saturée avec un laser à CO_2 à $9,2 \mu\text{m}$. La résolution de l'expérience est ici limitée par l'incertitude avec laquelle le centre de la raie est pointé mais plus par la largeur de la raie. Une sensibilité expérimentale de 10^{-8} a été ainsi obtenue, hélas encore trop faible pour observer la différence de fréquence recherchée entre les transitions des deux énantiomères.

Une expérience de spectroscopie Mössbauer visant à mesurer la différence de fréquence entre deux énantiomères en phase cristalline a également été réalisée [72]. La spectroscopie Mössbauer permet d'observer des raies à très haute résolution en son-

dant des transitions nucléaires. Une différence de $1,9 \times 10^{-10}$ eV entre les énantiomères a été mesurée en contradiction avec l'estimation théorique qui prévoit un effet NCP de 10^{-11} eV. D'autres propositions pour mesurer l'effet NCP dans les molécules ont été données. La proposition de M. Quack consiste à mesurer l'évolution temporelle de la parité d'un état quantique préparé avec une parité bien définie [73]. Une autre proposition de J.B Robert et A.L Barra [74], consiste à mesurer la différence de fréquence entre deux énantiomères par la technique de spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) à ultra haute résolution. Dans cette mesure la force nucléaire faible responsable de la NCP, contribue à un décalage spectral $\Delta\nu = \left(\frac{g}{\pi}\right)\sigma_{NCP}B_0$ avec g le rapport gyromagnétique, B_0 le champ magnétique appliqué et σ_{NCP} la contribution à la constante magnétique d'écran des atomes due à la NCP. Une autre proposition pour mesurer cet effet a été donnée par R.A Harris et consiste à analyser la transformation de deux énantiomères par effet tunnel [75]. De nos jours, aucune de ces trois dernières propositions n'a été mise en œuvre expérimentalement. La meilleure sensibilité par une expérience visant à mesurer l'effet NCP dans une molécule chirale a été obtenue au Laboratoire Physique des Lasers.

2.1.2.2 Les expériences NCP réalisées au LPL

Une expérience de spectroscopie à haute résolution d'énantiomères séparés, basée sur la proposition Lethokov, a été entreprise au LPL en 1997. Les énantiomères de la molécule CHFClBr ont été synthétisés et utilisés pour réaliser cette expérience [76, 77]. Cette expérience est basée sur l'enregistrement simultané et la mesure de la différence de fréquence d'une transition rovibrationnelle pour les deux énantiomères par la technique de spectroscopie d'absorption saturée. Un laser à CO₂ stabilisé en fréquence sur une transition moléculaire est utilisé pour la spectroscopie. Les caractéristiques spectrales de ce laser à CO₂ sont décrites au chapitre 3 (voir figure 2.8 et 2.10). La bande d'absorption de la molécule choisie pour la recherche de l'effet NCP correspond à l'élongation de la liaison C-F accessible avec le laser à CO₂ autour de 9,3 μm . La différence de fréquence mesurée entre les centres de raie des deux énantiomères est [78] :

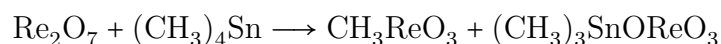
$$\Delta\nu_{NCP}^{R/S} = \nu_R - \nu_S = -4,2 \pm 0,6 \pm 1,6 \text{ Hz} \quad (2.1)$$

où ν_R et ν_S représentent les fréquences de transition des deux énantiomères. Les notations R et S représentent les configurations absolues du carbone asymétrique de CHFClBr. L'incertitude statistique (incertitude de type A) sur cette mesure est de 0,6 Hz et l'incertitude liée aux effets systématiques (incertitude de type B) est de 1,6 Hz. La sensibilité relative sur la mesure de l'effet NCP est de 5×10^{-14} et elle est dominée par l'incertitude de type B. Ce résultat constitue un saut majeur dans notre projet NCP, en améliorant de près de 5 ordres de grandeur la sensibilité de l'expérience NCP dans les molécules chirales. Cependant cet écart observé n'est pas l'effet recherché. En effet une étude en pression a permis de mettre en évidence un décalage par pression de 100 kHz/Pa attribué à des impuretés résiduelles de l'échantillon. La

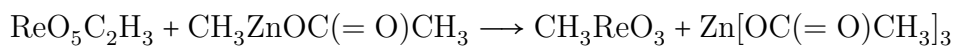
sensibilité expérimentale obtenue, est limitée par ces décalages collisionnels au niveau de $2,5 \times 10^{-13}$. Il est à noter qu'à l'époque de la première expérience NCP dans notre équipe, il n'existait aucune estimation théorique de l'effet recherché. Quelques années plus tard, des calculs théoriques ont estimé la différence de fréquence due à la NCP pour CHFClBr à $\approx 2,4$ mHz sur l'élongation C-F nécessitant une sensibilité relative $\approx 8 \times 10^{-17}$ [79]. A posteriori, il était donc impossible d'observer l'effet NCP compte tenu de la sensibilité du dispositif expérimental. La solution retenue par l'équipe pour contourner cette difficulté a été de choisir une molécule qui présente un effet NCP plus élevé tout en mettant en place un nouveau dispositif permettant de s'affranchir des effets collisionnels.

S'appuyant sur l'expérience de franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique (développée dans l'équipe et permettant d'atteindre une sensibilité de 3×10^{-14} [80] sur la molécule SF_6), l'équipe s'est engagée dans une nouvelle expérience NCP en jet supersonique pour laquelle les effets collisionnels seront fortement réduits. La spectroscopie est réalisée dans une expérience de franges de Ramsey afin d'atteindre la meilleure résolution possible. L'effet NCP présentant dans les molécules une dépendance en Z^5 (Z étant le numéro atomique), le choix de l'équipe s'est donc porté dans un premier temps sur des dérivés chiraux iodés du méthane tels que CHFClI , CHFBrI et CFClBrI (effet NCP égal respectivement à $-23,7$ mHz, $-50,8$ mHz et $+11,6$ mHz calculé dans [81]). Cette famille de molécules a rapidement été abandonnée, l'effet NCP étant trop faible. Par la suite des études théoriques [82] sur des dérivés chiraux du Rhénium ($\text{Re}(\eta^5 - \text{Cp}^*)(=\text{O})(\text{CH}_3)\text{Cl}$) ont prédit une différence de fréquence de l'ordre de 1 Hz. Ces molécules sont synthétisables par nos collaborateurs chimistes en grande quantité et avec une pureté énantiomérique proche de 100%. Les chimistes se sont alors focalisés sur les dérivés chiraux du méthyltrioxorhénium (MTO) qui possèdent des caractéristiques favorables de sublimation.

Le MTO est un organométallique de formule chimique CH_3ReO_3 . Beattie et Jones ont été les premiers à synthétiser cette molécule par oxydation du tétraméthylxorrhénium ($(\text{CH}_3)_4\text{ReO}$) [83]. Par la suite Herrmann et al ont obtenu cette molécule à partir des molécules Re_2O_7 et $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ avec des rendements variant entre 90% et 95% par la réaction chimique suivante [84] :



Cette méthode est néanmoins toxique à cause des sels d'étain. Un nouveau procédé de synthèse moins efficace en terme de rendement (90%) mais moins toxique a été mis au point en 2007 par Herrmann par la réaction chimique suivante [85] :



Des dérivés chiraux du MTO ont été synthétisés récemment et des calculs théoriques [86] ont donné une différence de fréquence entre les énantiomères de $\Delta\nu_{\text{NCP}} \approx 0,5$ Hz,

un ordre de grandeur au dessus de la sensibilité expérimentale obtenue avec l'expérience de franges de Ramsey. Afin d'optimiser et de tester le dispositif expérimental, le MTO est utilisé comme molécule test par l'équipe dans l'attente de la synthèse de ses dérivés chiraux qui serviront pour l'expérience ultime. Cette molécule achirale possède une bande d'absorption autour de $10\ \mu\text{m}$ accessible par le laser à CO_2 (liaison $\text{Re}=\text{O}$). Des expériences de spectroscopie en cellule et en jet ont été réalisées avec le spectromètre laser à CO_2 afin de déterminer la limite de résolution de cette expérience et d'estimer la sensibilité en fréquence que ce spectromètre peut atteindre sur le MTO (pour plus de détails voir [87]). Les résultats obtenus ont ouvert de réelles perspectives même si des limites ont été identifiées.

La spectroscopie du MTO est très peu connue et devra donc être réalisée sur une large gamme spectrale. Pour lever la forte contrainte que constitue le domaine spectral très restreint du laser à CO_2 , les sources QCL semblent être la solution de choix. Par ailleurs ces lasers qui existent entre $3\ \mu\text{m}$ et $20\ \mu\text{m}$ dans le moyen infrarouge pourrait à terme permettre d'ouvrir le test NCP à d'autres molécules chirales favorables. Le développement d'un spectromètre basé sur un QCL constituera donc une avancée majeure dans la perspective d'un prochain test NCP. Des sources transportables et compactes rendront par ailleurs possible des expériences dans des laboratoires avec lesquels nous collaborons. Ainsi l'équipe a réalisé en 2014 à l'Imperial College à Londres des expériences de spectroscopie du MTO avec un premier spectromètre QCL autour de $10\ \mu\text{m}$.

2.2 Lasers à cascade quantique dans le moyen infrarouge

2.2.1 Brefs rappels historiques

La spectroscopie dans le moyen infrarouge a joué un rôle important dans le développement de la science et de la technologie. Plusieurs sources laser émettant dans ce domaine ont été développées pour des applications civiles et militaires telles que le contrôle de la pollution, la détection de gaz à effet de serre, les contre-mesures optiques. Elles sont également utilisées dans l'industrie où elles peuvent servir dans le découpage et le marquage des matériaux. Parmi ces lasers, on peut citer les lasers à CO_2 possédant des longueurs d'onde d'émission très limitées ($9\ \mu\text{m}$ et $12\ \mu\text{m}$). Les diodes lasers interbande émettent également dans le moyen infrarouge et ont des longueurs d'onde allant sensiblement jusqu'à $20\ \mu\text{m}$. En revanche ces lasers perdent leurs performances en terme de puissance à grandes longueurs d'onde conduisant à des puissances d'émission de l'ordre de quelques dizaines de microwatts. Afin d'augmenter les puissances d'émission et de rendre plus accordables en fréquence les lasers, de nouvelles sources telles que les QCL ont été développées. C'est ainsi qu'en 1971 Kuzarinov et Suris proposèrent pour la première fois la possibilité d'un laser qui émet entre sous-bandes [88].

Cette idée consistait à utiliser une structure multipuits quantiques émettrice avec pour porteur de charge unique des électrons.

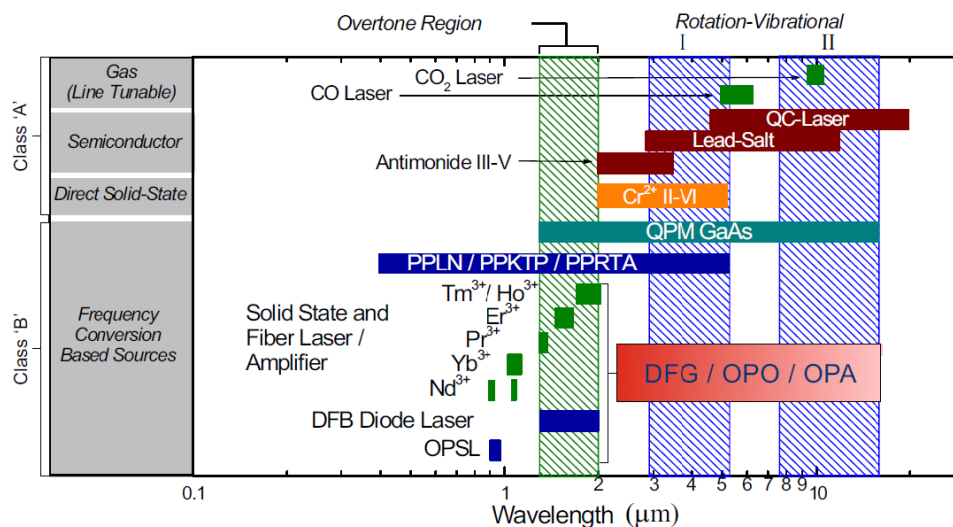


FIGURE 2.1 – Lasers dans l’infrarouge moyen d’après [89]

Par la suite, l’existence d’états discrets dans les puits quantiques a été observée par la réalisation de spectroscopie d’absorption [90]. Des études très poussées sur les super-réseaux et la résonance tunnel à travers les hétérostructures ont également été menées [91], [92], [93]. L’introduction de l’épitaxie par jets moléculaires (MEB) [94], [95] a été très déterminante dans le développement des hétérostructures. Ainsi en 1994 une équipe des laboratoires Bell dirigée par A. Cho et F. Capasso [96] démontra l’existence d’un laser dont l’inversion de population est réalisée entre les sous-bandes électroniques dans les super-réseaux de semiconducteurs dénommé laser à cascade quantique. Le développement des QCL a par la suite connu une évolution très rapide.

2.2.2 Structures des lasers à cascade quantique

Les QCL sont conçus en utilisant des matériaux semiconducteurs. Ce sont des sources unipolaires qui exploitent des transitions électroniques dans la bande de conduction. Les électrons constituent les seuls porteurs de charge. Une ingénierie complexe des niveaux électroniques dans les puits quantiques des couches des super-réseaux détermine la longueur d’onde d’émission d’un QCL contrairement aux diodes lasers bipolaires (longueur d’onde déterminée par la bande interdite du semiconducteur : voir figure 2.2). Le contrôle de la composition et de l’épaisseur des semiconducteurs permet de créer des puits quantiques artificiels lors du dépôt. La création de tels puits quantiques restreint le mouvement de l’électron. L’électron perd de l’énergie par sauts quantiques en émettant un photon. Il peut passer d’un puits quantique à un autre par effet tunnel

où il transite en émettant un autre photon. Le terme de laser à cascade quantique provient de cette émission successive de photons par cascade des électrons de puits en puits.

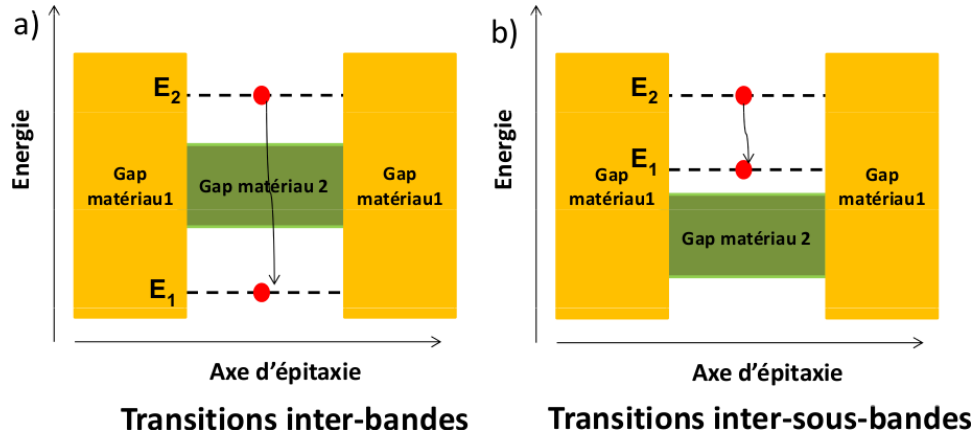


FIGURE 2.2 – a) Transitions inter-bandes : recombinaison électron-trou entre la bande de conduction et la bande de valence. b) Transitions inter-sous-bandes : le mouvement de l'électron est restreint dans la bande de conduction et il se relaxe dans la bande de conduction

La figure 2.3 présente une image de microscopie à transmission électronique montrant la structure d'un QCL. On y voit une alternance de puits quantiques et de barrières de potentiel. Les motifs sont périodiques et chaque période est constituée d'une région active et d'une région d'injection des porteurs de charge. La région active est composée de trois puits de potentiel. La transition laser se fait entre les niveaux 3 et 2. Une relaxation d'un quantum d'énergie de vibration du matériau semi-conducteur (phonon) vide le niveau 2 vers un niveau de plus basse énergie, le niveau 1. La région d'injection permet la transition électronique du niveau bas vers le niveau haut de la région active. Sa vitesse d'extraction est donc responsable de l'inversion de population. Une tension de polarisation appliquée aux bornes du dispositif crée une chute de potentiel le long de l'axe de croissance.

En considérant N_3 , N_2 et N_1 les populations d'électrons dans les niveaux 3, 2 et 1 respectivement d'après [97], les équations bilan peuvent être modélisées comme suit :

$$\frac{dN_3}{dt} = \eta \frac{J}{q} - \frac{N_3}{\tau_3} - gS(N_3 - N_2) \quad (2.2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = (1 - \eta) \frac{J}{q} + \frac{N_3}{\tau_{32}} + gS(N_3 - N_2) - \frac{N_2 - N_{2th}}{\tau_2} \quad (2.3)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{c}{n_e f f} \left((gS(N_3 - N_2) - \alpha_t^{opt})S + \beta \frac{N_3}{\tau_{sp}} \right) \quad (2.4)$$

où J , q représentent respectivement la densité de courant injecté et la charge de l'électron. S (cm^{-1}), g et η sont respectivement le flux de photons dans la cavité, le gain et l'efficacité d'injection du niveau 1 vers le niveau 3. c/n_{eff} , α_t^{opt} représentent la vitesse des photons dans le matériau et les pertes optiques totales dans la cavité laser. N_{2th} est le peuplement thermique de l'injecteur vers le niveau bas. Enfin β , les τ_n ($n = 2, 3$), τ_{sp}^{-1} sont respectivement la fraction de photon de l'émission spontanée du laser, les durées de vie des photons dans les niveaux 2, 3 et le taux d'émission spontanée.

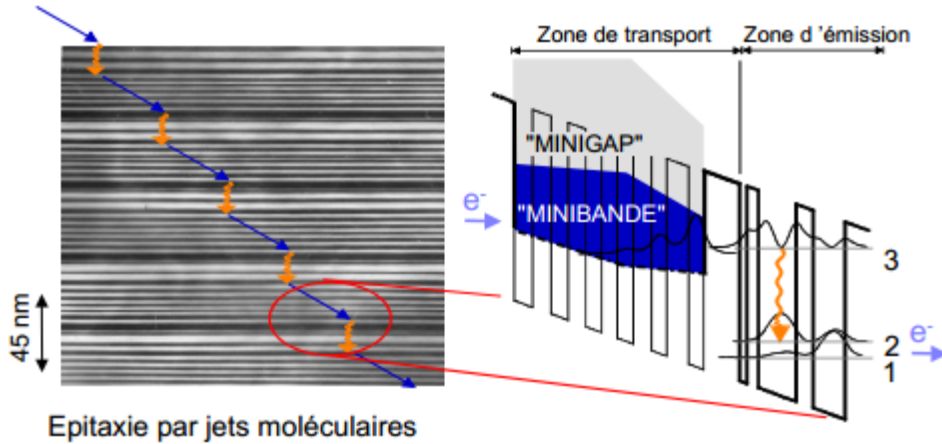


FIGURE 2.3 – Gauche : image de microscopie à transmission électronique de la région active d'un QCL. Droite : région active et région d'injection d'un QCL d'après [98]

2.2.3 Performances des lasers à cascade quantique

2.2.3.1 Puissance et accordabilité

La technologie de fabrication des QCL a beaucoup évolué ces dernières années. Une des évolutions notoires dans la conception des QCL a été de passer d'une technologie double tranchée (substrat entre la zone active et l'embase) à une technologie enterrée où le laser est monté directement sur l'embase du côté de la zone active. Les structures double tranchées ont été les premières à être réalisées. De part et d'autre de deux tranchées est gravée la zone active. Les flancs du QCL sont électriquement isolés par un dépôt de silice. L'avantage est que les courants de fuite sont faibles. En revanche la dissipation thermique est peu efficace, elle se produit en effet dans l'axe où la conductivité de la région active est faible.

La réalisation de la technologie enterrée est rendue possible en gravant la région active sur toute la surface de la plaque. Une étape de reprise d'épitaxie InP dopé Fe sur du substrat Inp s'ensuit et a l'avantage d'améliorer la dissipation thermique latérale du laser. Les premiers prototypes ont ainsi fonctionné en mode pulsé à une température de

90 K [99]. Le premier ayant fonctionné en mode continu à température ambiante a été réalisé à l'université de Neuchâtel [100]. Les progrès réalisés dans la microélectronique et les techniques de croissance des matériaux ont permis une évolution rapide des QCL. Des QCL qui émettent en continu entre 4,5 μm et 10 μm avec des puissances de l'ordre du watt ont été mis au point [101]. Autour de 5 μm , il existe même des sources qui délivrent des puissances allant jusqu'à 2 W [101]. Un QCL émettant à 4,6 μm en mode continu et à température ambiante délivrant une puissance de quelques centaines milliwatts à 2,5 W a été obtenu [102]. Au laboratoire III-V Lab, des puissances de l'ordre de 5 W ont été obtenues sur des rubans de 14 μm grâce à un nouveau design de la zone active [103] (voir figure 2.4). Cette performance a été rendue possible par une forte réduction des pertes dans les guides d'onde. Par ailleurs, la courbe de gain d'un QCL peut être très large (jusqu'à $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ (15 THz) : voir figure 2.5). Les QCL présentent ainsi des avantages spécifiques à la fois en terme de puissance et d'accordabilité en fréquence.

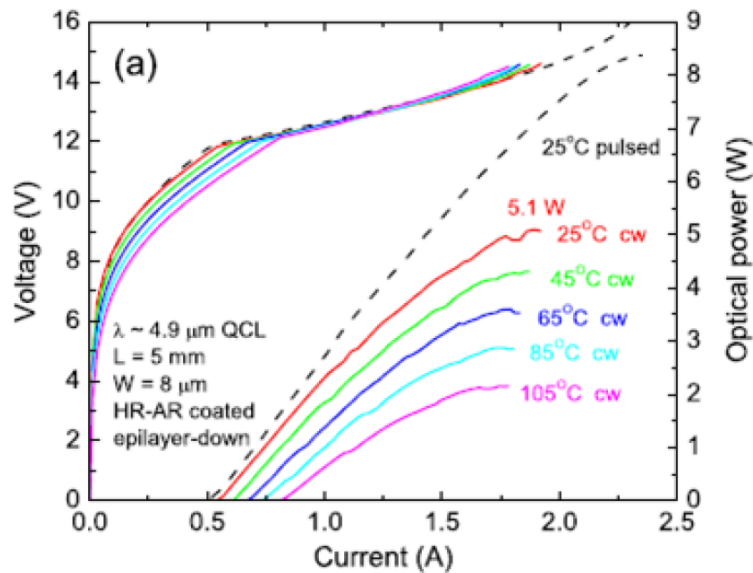


FIGURE 2.4 – Performances réalisées d'après [103]

2.2.3.2 Propriétés spectrales

L'effet laser peut être obtenu en présence d'un réflecteur DFB (Distributed Feedback Laser) ou d'une cavité externe. La longueur d'onde peut être accordée dans ces deux architectures soit par variation de la température pour les DFB soit par rotation d'un réseau de diffraction dans le cas d'une cavité externe. De nombreux groupes de recherche ont étudié ces sources pour caractériser leurs propriétés spectrales. Yamanashi et al. ont tenté par une étude théorique de décrire la physique qui gouverne les QCL en utilisant un modèle d'un laser à 3 niveaux (voir figure 2.6) [105]. Ils ont ainsi reformulé l'équation

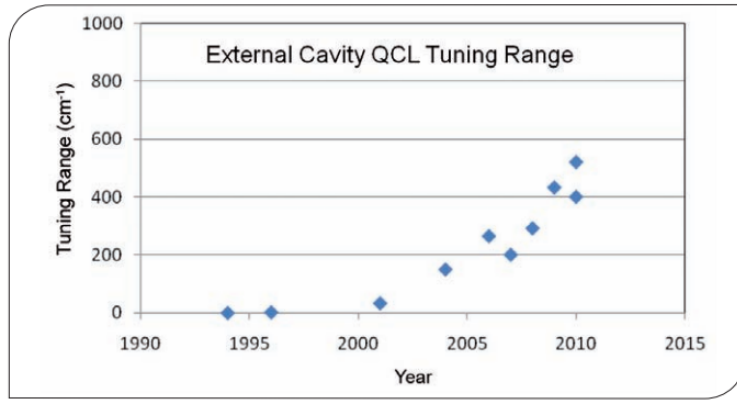


FIGURE 2.5 – Evolution des courbes de gain des QCL depuis 1994 [104]

de Henry [106] qui conduit à la largeur de raie intrinsèque des lasers à semiconducteurs. Dans cette équation, qui est une correction à l'équation de Schawlow-Townes [107], Yamanishi et al. ont introduit un paramètre noté β_{eff} défini comme le rapport entre la durée de vie de l'émission spontanée et la durée de vie de relaxation totale des niveaux supérieurs.

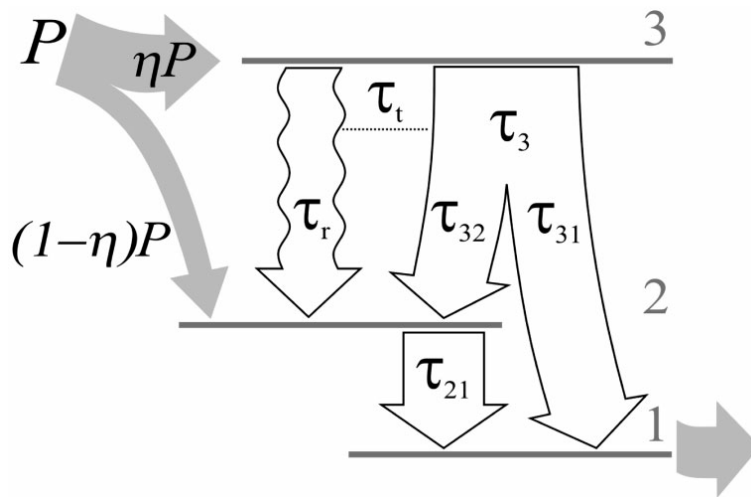


FIGURE 2.6 – Modèle d'un laser à 3 niveaux; P est le taux de pompe correspondant au courant I d'après [107]

L'équation établie s'écrit :

$$\delta\nu = \frac{1}{4\pi} \frac{\gamma\beta_{eff}}{1-\epsilon} \left(\frac{1}{I_0/I_S - 1} + \epsilon \right) (1 + \alpha_e^2) \quad (2.5)$$

avec :

$$\epsilon = \frac{\tau_{21}\tau_{31}}{\eta\tau_t(\tau_{21} + \tau_{31})} \quad (2.6)$$

Les τ_{nm} représentent les durées de vie des niveaux d'énergie dans un modèle à 3 niveaux et τ_t la durée de totale de relaxation des niveaux supérieurs. η est l'efficacité d'injection des niveaux supérieurs. α_e , γ , I_0/I_S sont respectivement le facteur de Henry, le taux d'émission des photons et le rapport entre les courants d'opération et de seuil du laser. Cette étude a montré que la durée de vie des processus non radiatifs est très faible devant les processus radiatifs dus à l'émission spontanée. Au dessus du courant seuil ces relaxations non-radiatives très rapides compensent l'émission spontanée. Ces phénomènes réduisent fortement le bruit de fréquence associé à l'émission spontanée entraînant une large réduction de la largeur de raie des QCL. Des mesures expérimentales de durées de vie des processus non radiatifs et des processus radiatifs dus à l'émission spontanée ($\tau_{nr} \approx 1,3$ ps \ll $\tau_r \approx 7,5$ ns) réalisées avec un QCL DFB à 4,33 μm confirment ces conclusions [107].

Une analyse de la densité spectrale de bruit de fréquence (DSP) permettrait de confronter ces modèles aux résultats expérimentaux. Des mesures de DSP de QCL libres ont ainsi été réalisées par plusieurs groupes ([108, 107, 109]). Il est important de noter que la largeur de raie intrinsèque qui représente une limite fondamentale du laser est en pratique toujours élargie par la présence du bruit en 1/f pour conduire à la largeur de raie observée. Toutes ces mesures révèlent que le bruit est dominé par un tel bruit en 1/f à basse fréquence. A haute fréquence il évolue vers un bruit blanc de fréquence. Les largeurs de raie intrinsèques de QCL à 4,6 μm et 4,33 μm ([109, 107]) ont été estimées (≈ 300 Hz et ≈ 500 Hz respectivement) en considérant qu'à haute fréquence la forme de raie est purement Lorentzienne.

2.3 Méthodes pour la caractérisation spectrale des lasers

Les propriétés spectrales d'une émission laser peuvent être caractérisées en analysant l'oscillateur laser avec les techniques et les théorèmes utilisés en traitement du signal. Cette approche théorique vise à donner quelques notions qui permettront de mieux cerner les techniques de caractérisation puis de stabilisation des oscillateurs laser.

2.3.1 Oscillateur idéal

Le signal d'un oscillateur sinusoïdal idéal s'écrit en notation complexe sous la forme :

$$E(t) = E_0 \exp(i(2\pi\nu_0 t + \varphi_0)) \quad (2.7)$$

où E_0 l'amplitude, ν_0 la fréquence et φ_0 la phase à l'origine sont des constantes. Le théorème de Wiener-Kintchine permet alors d'obtenir la DSP de la grandeur E comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation notée $I(t)$. Par définition

$\Gamma(t)$ est donnée par :

$$\Gamma(\tau) = \overline{E(t+\tau)E^*(t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T E(t+\tau)E^*(t)dt \quad (2.8)$$

et la DSP s'écrit simplement :

$$S_E(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(\tau) \exp(-i2\pi\nu\tau) d\tau \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un oscillateur idéal, la fréquence du signal est constante, la DSP prend donc la forme d'un pic de Dirac δ , d'amplitude $E_0^2/2$.

$$S_E(\nu) = \frac{E_0^2}{2} \delta(\nu - \nu_0) \quad (2.10)$$

2.3.2 Oscillateur réel

En réalité l'oscillateur laser, est affecté de fluctuations d'amplitude et de fréquence. Le signal d'un oscillateur laser réel peut ainsi être représenté par :

$$E(t) = (E_0 + \epsilon(t)) \exp(i(2\pi\nu_0 t + \varphi(t))) \quad (2.11)$$

où $\epsilon(t)$ et $\varphi(t)$ représentent respectivement les fluctuations d'amplitude et de phase du signal. La connaissance du processus pour un instant t ne donne aucune information certaine sur l'état ultérieur de l'oscillateur à $t + dt$. Un traitement statistique est donc nécessaire pour caractériser ces fluctuations. Pour un bruit d'amplitude négligeable l'équation 2.11 peut s'écrire :

$$E(t) = E_0 \exp(i(2\pi\nu_0 t + \varphi(t))) \quad (2.12)$$

La fréquence $\nu(t)$ fluctue autour de la fréquence moyenne ν_0 de telle sorte que :

$$\nu(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{d}{dt} (2\pi\nu_0 t + \varphi(t)) = \nu_0 + \frac{1}{2\pi} \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (2.13)$$

La fonction d'autocorrélation du champ

$$\Gamma(\tau) = \overline{E_0^2 \exp(i(2\pi\nu_0(t+\tau) + \varphi(t+\tau))) \exp(-i(2\pi\nu_0 t + \varphi(t)))} \quad (2.14)$$

s'écrit donc :

$$\Gamma(\tau) = E_0^2 \exp(i(2\pi\nu_0\tau)) \overline{\exp(i(\varphi(t+\tau) - \varphi(t)))} \quad (2.15)$$

Le théorème des moments applicables à des processus gaussiens permet d'écrire [110] :

$$\overline{\exp(i(\varphi(t+\tau) - \varphi(t)))} = \exp\left(-\frac{1}{2} \overline{(\varphi(t+\tau) - \varphi(t))^2}\right) = \exp(\Gamma_\varphi(\tau) - \Gamma_\varphi(0)) \quad (2.16)$$

La fonction d'autocorrélation prend finalement la forme suivante :

$$\Gamma(\tau) = E_0^2 \exp(i2\pi\nu_0\tau) \exp(\Gamma_\varphi(\tau) - \Gamma_\varphi(0)) \quad (2.17)$$

Dans l'hypothèse d'un très faible bruit de phase ($\Gamma_\varphi(\tau) \ll 1$) alors

$$\exp(\Gamma_\varphi(\tau)) \approx 1 + \Gamma_\varphi(\tau) \quad (2.18)$$

En considérant la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation, la densité spectrale de puissance s'écrit sous la forme :

$$S_E(\nu) = E_0^2 \exp(-\Gamma_\varphi(0)) (\delta(\nu - \nu_0) + S_\varphi(\nu - \nu_0)) \quad (2.19)$$

Dans cette expression il y a deux termes principaux qui traduisent la forme de la raie du laser : le premier terme est la porteuse dont l'amplitude est réduite par le terme en $\exp(-\Gamma_\varphi(0))$ qui traduit la présence du bruit de phase mais dont la largeur est nulle. Le second terme traduit l'apparition de bandes latérales dues au bruit de phase. Par ailleurs, on définit une DSP de bruit de fréquence, notée $S_\nu(f)$ reliée à la DSP de bruit de phase $S_\varphi(f)$ par la relation suivante :

$$S_\nu(f) = f^2 S_\varphi(f) \quad (2.20)$$

avec $f = \nu - \nu_0$.

Cette relation très importante montre que la connaissance de l'un des bruits (de phase ou de fréquence) permet de caractériser l'oscillateur et d'en déduire l'autre bruit.

2.3.2.1 Largeur de raie d'un laser

La connaissance de la DSP de bruit de fréquence d'un laser permet d'en déduire sa forme de raie et dans certains cas sa largeur spectrale. La détermination de la forme de raie évolue typiquement d'une gaussienne à une lorentzienne suivant la nature du bruit. Lorsque la DSP de bruit de fréquence est assimilable à un bruit blanc dans une bande passante finie, $S_\nu(f)$ s'écrit :

$$S_\nu(f) = \begin{cases} h_0 & \text{si } f \leq f_c \\ 0 & \text{si } f > f_c \end{cases} \quad (2.21)$$

avec f_c la bande passante dans laquelle le bruit du laser est blanc. Ce cas simple permet d'écrire analytiquement la densité spectrale de puissance de bruit sous forme analytique. La forme de raie du laser est également calculable analytiquement dans deux cas extrêmes : $f_c \rightarrow \infty$ et $f_c \rightarrow 0$.

— Si $f_c \rightarrow \infty$:

$$S_E(\nu) = E_0^2 \frac{h_0}{(\nu - \nu_0)^2 + (\pi h_0/2)^2} \quad (2.22)$$

La forme de raie correspondante est une lorentzienne et la largeur de raie à mi-hauteur est :

$$\Delta\nu = \pi h_0 \quad (2.23)$$

On parle de bruit blanc de fréquence large bande. Cette forme de raie se rencontre notamment dans le cas d'un laser stabilisé en fréquence dont le signal de correction est limité par le bruit de photon.

— Si $f_c \rightarrow 0$:

$$S_E(\nu) = E_0^2 \left(\frac{2}{\pi h_0 f_c} \right)^{1/2} e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2h_0 f_c}} \quad (2.24)$$

La forme de la raie est une gaussienne. La largeur à mi-hauteur est :

$$\Delta\nu = (8 \ln(2) h_0 f_c)^{1/2} \quad (2.25)$$

Cette forme de raie se rencontre notamment dans le cas d'un laser libre dont le bruit est dominé par un bruit technique basse fréquence.

La procédure expérimentale couramment employée pour caractériser les lasers est d'étudier le battement entre deux oscillateurs indépendants et identiques. Pour le premier cas (équation 2.23), la largeur de raie du battement observée, vaut deux fois la largeur de raie de chaque laser. Pour le second cas (équation 2.25), elle vaut $\sqrt{2}$ fois la largeur de chaque laser.

2.3.2.2 Variance d'Allan

L'étude précédente suppose que la fréquence du laser oscille autour de la fréquence ν_0 , fixe au cours du temps, mais ne dérive pas. Dans la pratique, un laser même asservi est susceptible de dériver. Une dérive peut être considérée comme un bruit très basse fréquence. Une description dans le domaine temporel est ainsi parfois plus appropriée qu'une description dans le domaine fréquentiel.

L'équation 2.13 qui définit la fréquence instantanée du laser peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\nu(t) = \nu_0 + \frac{1}{2\pi} \frac{d\varphi(t)}{dt} = \nu_0(1 + x(t)) \quad (2.26)$$

où $x(t)$ représente les fluctuations relatives de la fréquence du laser. Expérimentalement, on ne peut qu'obtenir une estimation de la valeur moyenne de $x(t)$, dans un intervalle t et $t + \tau$ définie par :

$$\bar{x}(t, \tau) = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} x(t') dt' = \frac{\varphi(t+\tau) - \varphi(t)}{2\pi\nu_0\tau} \quad (2.27)$$

La connaissance des moments statistiques du premier ordre et du second ordre des valeurs de $\bar{x}(t, \tau)$, permet de définir entièrement l'ensemble de ses valeurs mesurées (qui constitue une nouvelle variable aléatoire) : la moyenne d'ensemble $E[\bar{x}(t, \tau)]$ est nulle ($x(t)$ est supposée centrée), la variance vraie $\sigma^2[\bar{x}(t, \tau)]$ (correspondant à un nombre infini d'échantillons) étant quant à elle non nulle.

Expérimentalement, la variance n'est estimée que sur un nombre fini d'échantillons N . Chaque mesure de \bar{x} est donnée par :

$$\bar{x}_k = \frac{1}{\tau} \int_{t_k}^{t_k+\tau} x(t') dt' \quad (2.28)$$

où k est un entier allant de 1 jusqu'à N , $T = t_{k+1} - t_k$ la durée entre deux mesures successives et τ la durée de chaque mesure. La variance de cet échantillon de N valeurs s'écrit :

$$\sigma_x^2(N, T, \tau) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\bar{x}_i - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \bar{x}_k \right)^2 \quad (2.29)$$

La variance d'Allan notée $\sigma_x^2(\tau)$, est définie en prenant $N = 2$ avec une prise d'échantillons sans temps mort ($T = \tau$) :

$$\sigma_x^2(\tau) = \overline{\sigma_x^2(2, \tau, \tau)} = \overline{\sum_{i=1}^2 \left(\bar{x}_i - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \bar{x}_k \right)^2} \quad (2.30)$$

Pour les différents types de bruit rencontrés dans les oscillateurs, $\sigma_x^2(\tau)$ converge et est normalement définie que pour une infinité de couples de mesure. La variance d'Allan est estimée expérimentalement à l'aide d'un nombre fini m de valeurs de $\sigma_x^2(2, \tau, \tau)$:

$$\sigma_x^2(\tau) \approx \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \frac{(\bar{x}_{k+1} - \bar{x}_k)^2}{2} \quad (2.31)$$

avec une précision :

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\sigma^2} \approx \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (2.32)$$

2.3.2.3 Relation entre variance d'Allan et DSP de bruit de fréquence

D'après l'équation 2.30, la variance d'Allan peut se réécrire sous la forme :

$$\sigma_x^2(\tau) = \frac{1}{2} \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \left(\frac{1}{\tau} \int_{t+\tau}^{t+2\tau} x(t') dt' - \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} x(t') dt' \right)^2 \quad (2.33)$$

En remplaçant $x(t)$ par $x(t) = \frac{1}{2\pi\nu_0} \frac{d\varphi}{dt}$ (d'après l'équation 2.26), l'équation 2.33 s'écrit :

$$\sigma_x^2(\tau) = \frac{1}{8\pi\nu_0^2\tau^2} \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T (\varphi(t+2\tau) + \varphi(t) - 2\varphi(t+\tau))^2 dt \quad (2.34)$$

A l'aide de la fonction d'autocorrélation de φ l'équation 2.34 s'exprime sous la forme :

$$\sigma_x^2(\tau) = \frac{1}{4\pi\nu_0^2\tau^2} (\Gamma_\varphi(2\tau) + 3\Gamma_\varphi(0) - 4\Gamma_\varphi(\tau)) \quad (2.35)$$

La transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation (théorème Wiener-Khintchine) permet d'obtenir la relation entre σ_x^2 et $S_x(f)$, avec $S_x(f)$ la DSP associée à $x(t)$ et reliée à $S_\nu(f)$ (DSP associée au bruit de fréquence) par : $S_\nu(f) = \nu_0^2 S_x(f)$ d'après l'équation 2.26 :

$$\sigma_x^2(\tau) = \frac{1}{8\pi^3\tau^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S_x(f)}{(f/2\pi)} (\exp(i2\pi f) + 3 - 4\exp(i\pi f)) \quad (2.36)$$

En appliquant le théorème Cutler [111], après transformation de la partie réelle qui seule donne une contribution non nulle on obtient :

$$\sigma_x^2(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_x(f) \frac{\sin^4(f\tau/2)}{(f\tau/2)^2} df \quad (2.37)$$

Dans la pratique on décrit les différents types de bruit selon leur dépendance en fréquence par une DSP de la forme :

$$S_x^j(f) = h_j (|f|/2\pi)^j \quad (2.38)$$

Cette DSP est enfin reliée à la variance d'Allan pour les différents types de bruit suivants :

j	$S_x^j(f)$	$\sigma_x^2(\tau)$	type de bruit
0	h_0	$h_0 \frac{1}{\tau}$	Bruit blanc de fréquence
-1	$h_{-1} (f /2\pi)^{-1}$	$h_{-1} 4 \ln(2)$	Bruit de Flicker
-2	$h_{-2} (f /2\pi)^{-2}$	$h_{-2} \frac{4\pi^2}{3} \tau$	Marche aléatoire

TABLE 2.1 – Relation entre DSP de bruit de fréquence et variance d’Allan pour différents types de bruit

2.4 Caractéristiques et performances du laser à CO₂

En spectroscopie à haute résolution l’utilisation d’un laser ultra-stable et de bonne pureté spectrale est requise. La stabilisation est mise en œuvre pour réduire les fluctuations de sa fréquence. Un signal de référence ultra-stable est utilisé pour stabiliser l’oscillateur laser. Un pic de transmission ou de réflexion d’une CFP, un signal d’absorption ou d’émission d’un atome ou d’une molécule peuvent être utilisés comme signaux de référence. Dans le cas du laser à CO₂ développé dans notre équipe, les raies rovibrationnelles de la molécule OsO₄ sont choisies comme référence de fréquence. Cette molécule possède plusieurs raies d’absorption très proches des raies d’émission du laser à CO₂. L’absence de spin nucléaire dans cette molécule se traduit par l’absence de structure hyperfine. Ainsi ses raies sont très étroites et intenses. Un autre avantage de cette molécule est sa masse élevée et donc des effets Doppler du second ordre et de recul réduits (deux effets systématiques qui peuvent affecter la fréquence de la transition). Dans le dispositif expérimental qui permet d’asservir le laser CO₂, la molécule OsO₄ est sondée en transmission dans une cavité Fabry-Pérot de 1,5 m de long et de finesse 200. La longueur de la cavité est accordée grâce à une céramique piézo-électrique sur laquelle est monté l’un des miroirs du résonateur. Un modulateur électro-optique (MEO) piloté par un synthétiseur RF génère deux bandes latérales accordables de 1 à 500 MHz (voir figure 2.7) de part et d’autre de la porteuse du laser. Les bandes latérales générées permettent de sonder les raies rovibrationnelles de la molécule OsO₄. Pour stabiliser le laser, le mode fondamental de la cavité CFP est dans un premier temps asservi sur une des bandes latérales puis dans un second temps, le laser à CO₂ est asservi sur une transition de la molécule OsO₄.

Les techniques de modulation de fréquence (FM) et de détection d’une harmonique

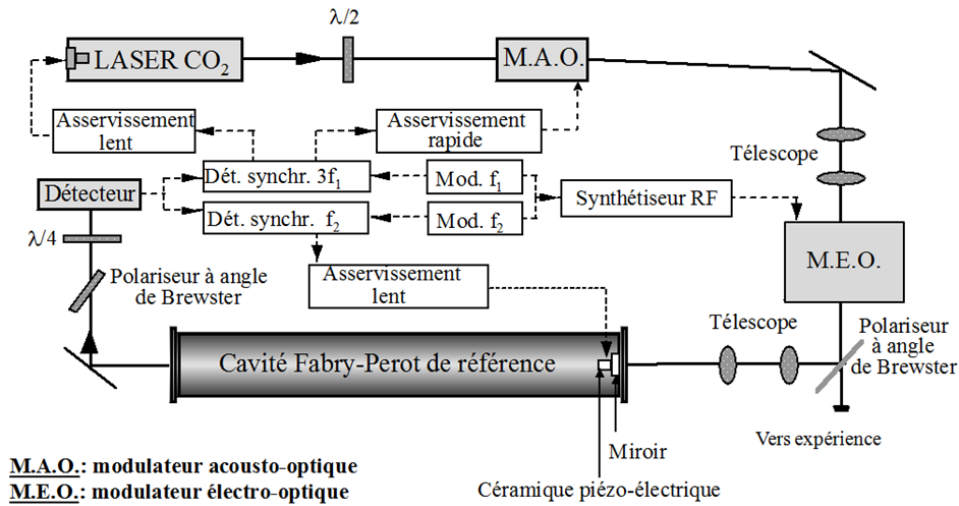


FIGURE 2.7 – Dispositif expérimental de l’asservissement du laser à CO₂

impaire, permettent d’élaborer le signal d’erreur pour chacune de ces deux boucles d’asservissement. Les modulations de fréquence sont appliquées sur les bandes latérales générées par le MEO, la fréquence $f_1=9$ kHz pour détecter le signal moléculaire en harmonique 3 avec une profondeur de modulation de 30 kHz et la fréquence $f_2=90$ kHz pour l’asservissement de la CFP sur le laser à CO₂ détectée en harmonique 1. Les caractéristiques spectrales du spectromètre laser CO₂ stabilisé en fréquence sont données par la variance d’Allan de la fréquence de battement de deux lasers à CO₂ indépendants asservis. Cette mesure a été effectuée bien avant mon arrivée dans l’équipe. La figure 2.8 représente l’écart-type d’Allan de la fréquence de battement de deux lasers identiques stabilisés sur la raie d’absorption saturée P(46) de la molécule OsO₄.

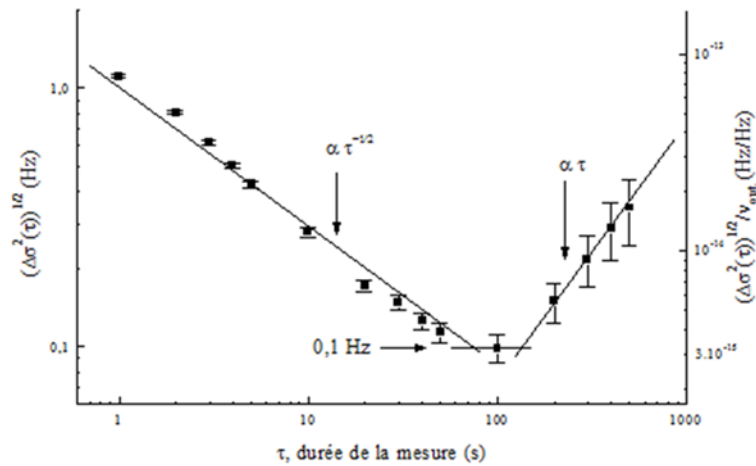


FIGURE 2.8 – Déviation d’Allan du laser CO₂ asservi sur la raie P(46) de la molécule OsO₄ d’après [21]

La figure 2.8 montre que pour des temps d'intégration inférieurs à 100 s, l'écart-type décroît linéairement avec une pente en $\tau^{-1/2}$ caractéristique d'un bruit blanc de fréquence. Ceci démontre un bon fonctionnement de la boucle d'asservissement. On note un minimum de fluctuations à 0,1 Hz (soit $3,3 \times 10^{-15}$ en valeur relative) pour un temps de mesure de 100 s pour lequel est atteint un plancher de bruit limité par le bruit en $1/f$ (plancher de Flicker). Pour des temps d'intégration supérieurs à 100 s, l'écart-type d'Allan augmente linéairement avec une pente en τ correspondant à une marche aléatoire de la fréquence du laser. La reproductibilité du système d'asservissement a été étudiée en effectuant des mesures sur une période de 20 jours. La reproductibilité du laser à CO_2 asservi sur OsO_4 est de l'ordre de 10 Hz ($3,3 \times 10^{-13}$ en valeur relative).

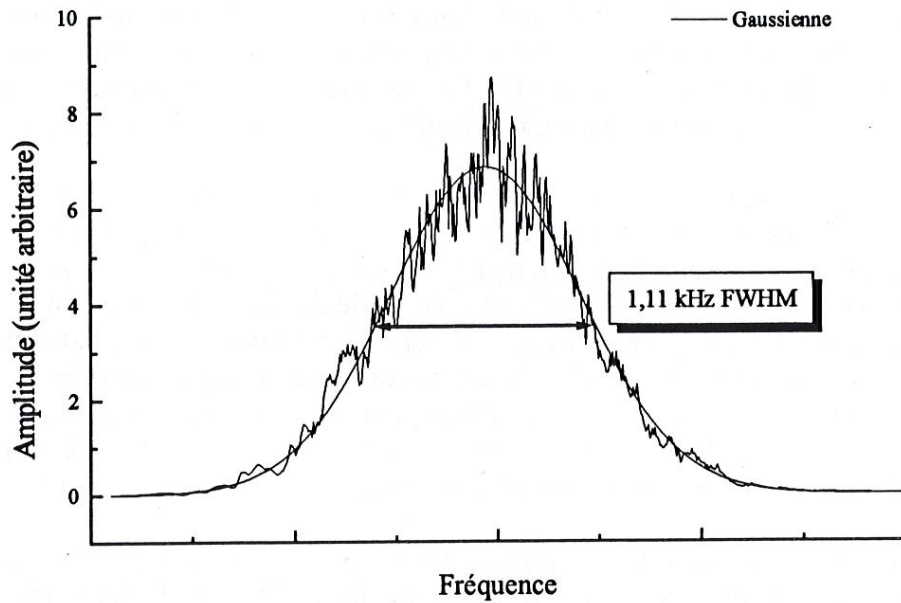


FIGURE 2.9 – Battement entre deux lasers à CO_2 libres d'après [21]

La figure 2.9 présente un signal obtenu par battement entre deux lasers libres identiques. Ce spectre de battement est bien modélisé par une Gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu=1,1$ kHz. La largeur de raie de chacun des lasers est donnée par $\Delta\nu/\sqrt{2} \approx 700$ Hz. Cette forme de raie gaussienne indique que le bruit de fréquence est dominé par un bruit technique basse fréquence qui sera corrigé par asservissement du laser sur une référence moléculaire.

La figure 2.10 présente le battement entre deux lasers à CO_2 asservis sur une transition de la molécule OsO_4 . La forme de raie lorentzienne illustre la correction du bruit basse fréquence. La largeur du battement à mi-hauteur est de 6,8 Hz, chacun des lasers a donc une largeur correspondant à $\Delta\nu/2=3,4$ Hz (soit $1,1 \times 10^{-13}$ en relative). Les performances spectrales ainsi obtenues avec des spectromètre basés sur des lasers à CO_2 ont permis à l'équipe de réaliser de nombreuses expériences de spectroscopie

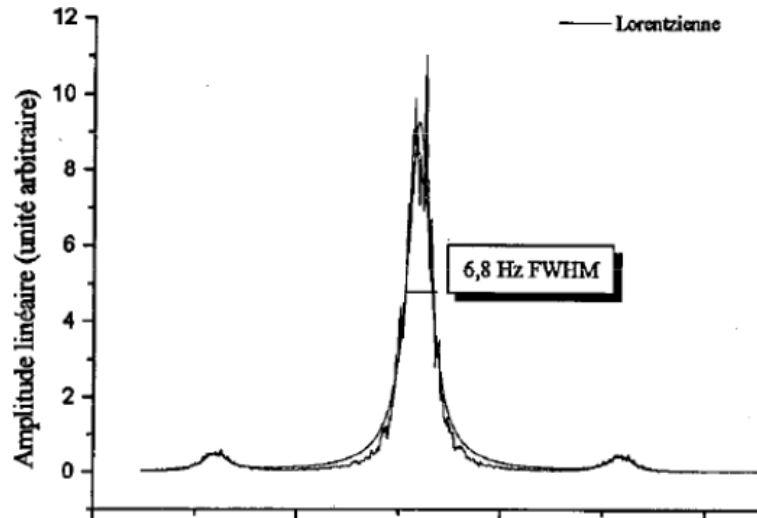


FIGURE 2.10 – Battement entre deux lasers à CO_2 asservis sur une transition de la molécule OsO_4 d'après [21]

moléculaire à haute résolution. Cependant, ces spectromètres comportent deux limites majeures : la faible puissance laser disponible pour la spectroscopie et une accordabilité en fréquence très réduite. La solution envisagée pour pallier ces défauts est de développer un spectromètre basé sur un QCL.

2.5 Caractérisation de la source QCL libre

2.5.1 Description de la source QCL

Notre source QCL est un laser DFB commercial de montage LLH (Laboratory Laser Housing) fabriqué par la société Alpes Lasers. Le LLH est un montage comprenant un Peltier et un boîtier conçu pour contenir la puce QCL (voir figures 2.11). Le laser est refroidi par effet Peltier et muni d'un contrôleur de température (TCU 200, commercialisé également par la société Alpes Lasers). Il existe également un autre type de montage pour les QCL conçu par la même société, le montage HHL (High Heat Load). Le boîtier de ce montage est plus beaucoup petit que celui du LLH et est complètement scellé (voir figure 2.12). Comme pour le LLH, il est refroidi par effet Peltier et muni également d'un contrôleur de température. Notre QCL-LLH émet autour de $10\ \mu\text{m}$ ($10,34\ \mu\text{m}$ à $10,42\ \mu\text{m}$ à $243\ \text{K}$). Il est monomode et fonctionne en régime continu. À $243\ \text{K}$, son courant seuil et sa tension seuil sont respectivement : $I_s = 0,71\ \text{A}$ et $V_s = 8,7\ \text{V}$. Sa température de fonctionnement est comprise entre $243\ \text{K}$ et $293\ \text{K}$. La fréquence d'émission du QCL sera mise en coïncidence avec la raie R(6) du laser à CO_2 pour une température autour de $243\ \text{K}$. Le courant maximal de fonctionnement

de notre QCL est de l'ordre de 1,29 A. Les figures 2.13 et 2.14 représentent respectivement les caractéristiques puissance et courant en fonction du nombre d'onde (données constructeur). Il délivre une puissance maximale de l'ordre de 100 mW à 243 K. Le laser est accordable sur une gamme d'environ 4 cm^{-1} (120 GHz). Son accordabilité en courant est de 230 MHz/mA (voir figure 2.14). Les caractéristiques de la source QCL présentent donc deux avantages : une large accordabilité en fréquence et une puissance maximale disponible pour la spectroscopie 1000 fois supérieure à celle de la bande latérale du laser à CO_2 . Il faut maintenant caractériser le bruit de fréquence du QCL libre et asservi avant des applications en métrologie et spectroscopie à haute résolution.



FIGURE 2.11 – QCL-LLH, connecteurs

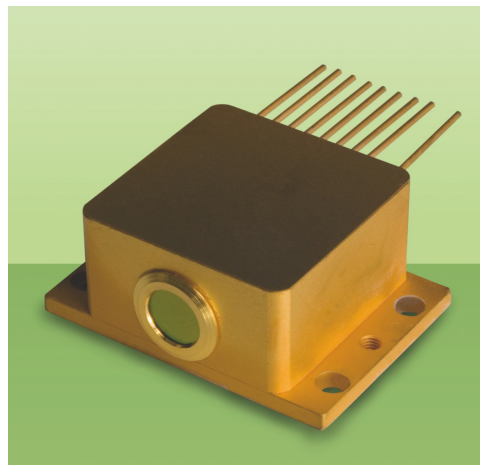


FIGURE 2.12 – QCL-HHL, d'après manuel constructeur

2.5.2 Mesure de DSP de bruit

La source QCL libre a été caractérisée en utilisant le dispositif expérimental présenté à la figure 2.15. Les mesures de la DSP de bruit de fréquence, de la DSP de bruit d'amplitude (figure 2.15 partie a)) du QCL libre ainsi que celle de son spectre de battement avec le laser à CO_2 (figure 2.15 détecteur b), ont été réalisées pour la caractérisation. Une partie du faisceau du QCL, collimatée par une lentille sphérique ZnSe ($f=25 \text{ mm}$), est envoyée après une lame séparatrice dans une cellule d'absorption de 4 cm de long contenant une vapeur d'ammoniac à une pression de 250 Pa. La fréquence du laser est accordée autour de la fréquence de résonance moléculaire de la raie $saQ(6,3)$, utilisée pour convertir les fluctuations de fréquence du laser en fluctuations d'amplitude en transmission de la cellule d'absorption. Le signal d'absorption linéaire est détecté par un détecteur HgCdTe (refroidi à l'azote liquide) de détectivité $2,05 \times 10^{11} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ et de réponse 6,67 A/W (données constructeur du détecteur a sur la figure 2.15). Le signal est amplifié par un amplificateur opérationnel en transimpédance avec une résistance de contre-réaction de 10 k Ω . Le signal est ensuite réamplifié par un amplificateur

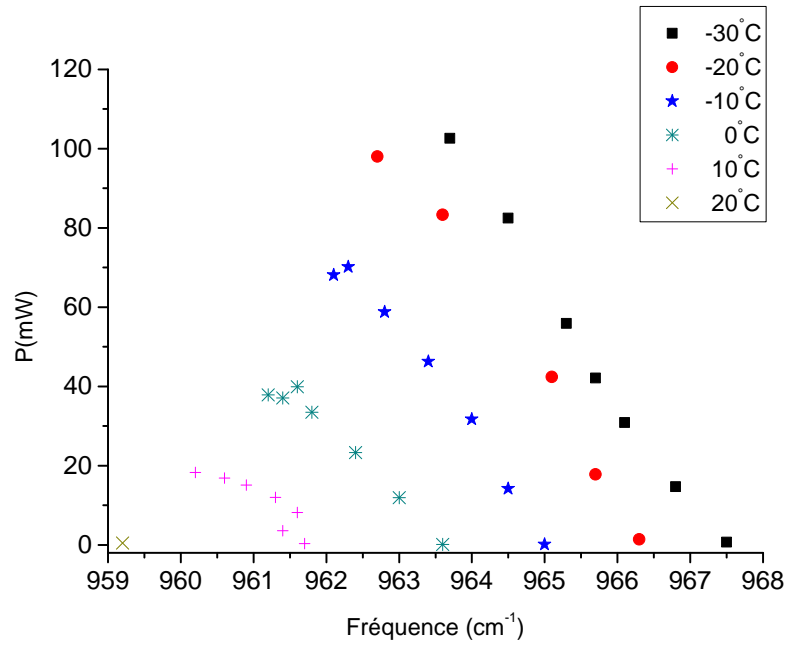


FIGURE 2.13 – Puissance en fonction du nombre d’onde (données constructeurs)

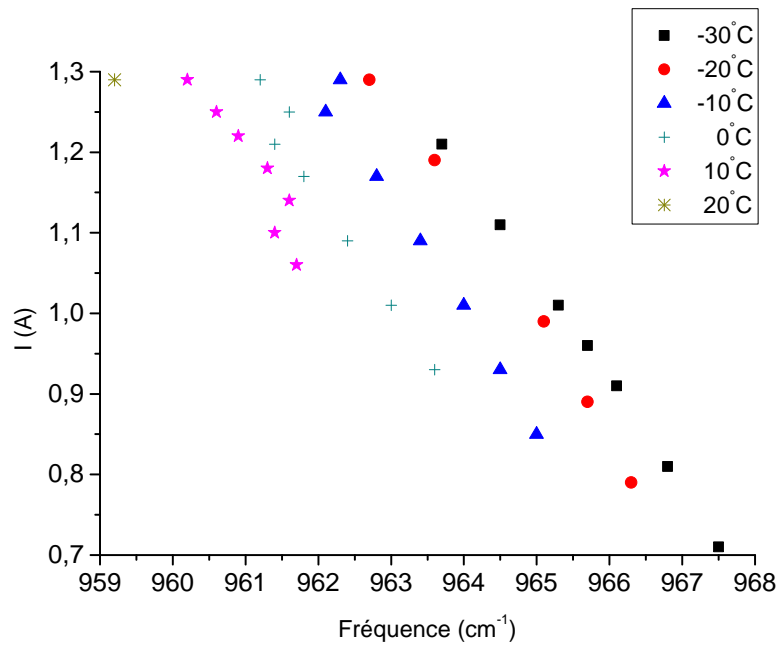


FIGURE 2.14 – Courant en fonction du nombre d’onde (données constructeurs)

de gain 40 dB afin de sortir du bruit de la chaîne de détection. Enfin le signal est traité par un analyseur de spectre à transformée Fourier rapide (FFT) de modèle HP (Agilent) 89441A pour mesurer la DSP de bruit.

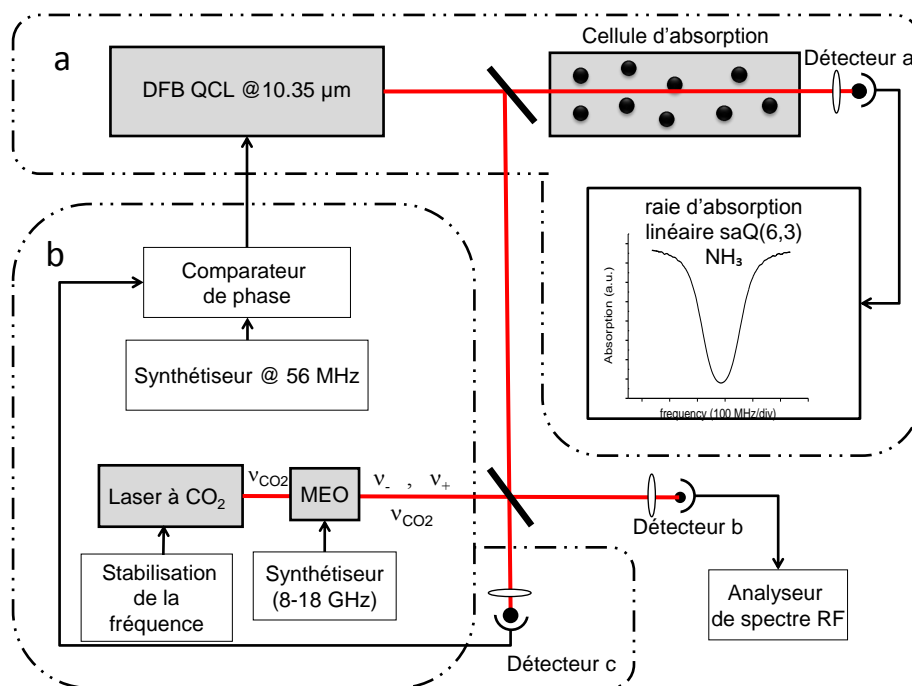


FIGURE 2.15 – Dispositif expérimental développé pour caractériser la source QCL (MEO, modulateur électro-optique).

Afin de ne pas saturer le FFT, une résistance 50Ω est mise en dérivation avec la résistance d'entrée du FFT (50Ω) permettant de diviser le signal par 2. La pente de conversion fréquence-tension est de $2,5 \text{ MHz/V}$ en tenant compte de l'amplification du signal d'un facteur 50. Ce dispositif a permis de réaliser une mesure du bruit d'amplitude du laser en plaçant la fréquence du laser hors de la résonance moléculaire et une mesure du bruit de fréquence en accordant sa fréquence autour de la fréquence de résonance moléculaire de la raie d'absorption linéaire saQ(6,3) de l'ammoniac.

2.5.2.1 DSP de bruit d'amplitude

2.5.2.1.1 DSP de bruit d'amplitude du QCL-LLH et d'un QCL-HHL

La caractérisation et la comparaison de ces deux sources laser (QCL-LLH du LPL et QCL-HHL du GSMA (Groupe Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique) à Reims) entre dans le cadre d'un projet ANR regroupant trois laboratoires (le III-V Lab, le GSMA et le LPL) qui proposent de démontrer en laboratoire les performances d'un

spectromètre hétérodyne utilisant des sources QCL émettant autour de $10\ \mu\text{m}$. Ce projet s'est fixé comme objectif la caractérisation et l'optimisation de ces sources en étroite collaboration avec ces trois laboratoires. Ces sources optimisées sont intégrées dans le nouveau spectromètre hétérodyne du GSMA développé en vue de la détection de gaz dans l'air pour des applications civiles et militaires. C'est dans le cadre de cette collaboration que des mesures de bruit d'amplitude de ces deux sources laser ont été réalisées au LPL avec Marie-Hélène MAMMEZ doctorante au GSMA dans l'équipe spectrométrie laser et applications, en utilisant le montage optique présenté à la figure 2.15. En effet le QCL-HHL du GSMA possède un bruit d'amplitude de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui attendu dégradant fortement les performances du spectromètre hétérodyne en cours de développement. Afin de déterminer l'origine de cette dégradation, les deux types de montage, les deux alimentations en courant des QCL (alimentation en courant du QCL-LLH fabriqué au LPL et alimentation en courant du QCL-HHL commerciale) ainsi que les contrôleurs de température ont été comparés en réalisant ces mesures. La première phase de comparaison a été réalisée en utilisant l'alimentation en courant et la régulation de température TCU 200 du LPL avec le laser du GSMA.

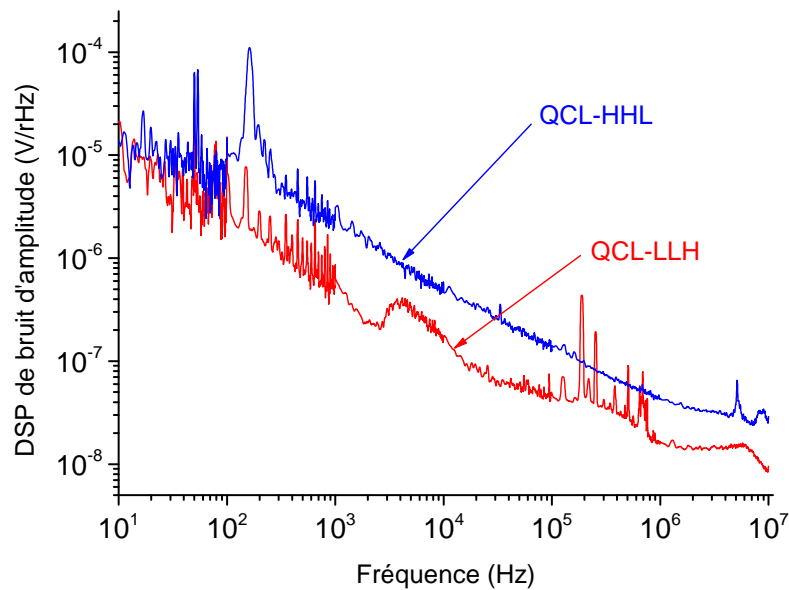


FIGURE 2.16 – Bruit d'amplitude du QCL-HHL (GSMA) et du QCL-LLH (LPL) ; Régulation de température TCU 200 et alimentation de courant LPL

La comparaison des bruits d'amplitude des deux lasers présentée sur la figure 2.16 montre clairement que le QCL-HHL est intrinsèquement plus bruyant que le QCL-LLH du LPL. Ceci pourrait être expliqué par le montage différent pour ces deux lasers. La

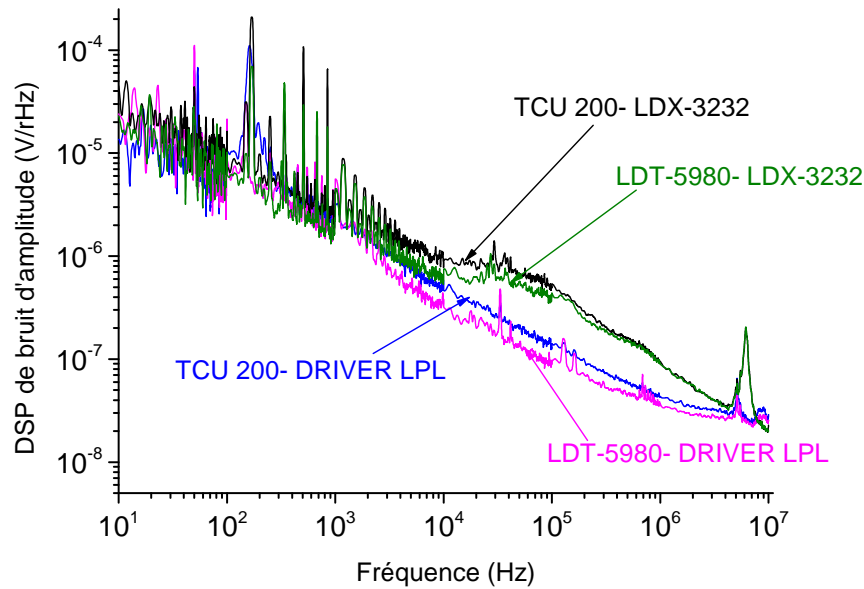


FIGURE 2.17 – Influence des alimentations en courant et contrôleurs de température sur le bruit d’intensité du QCL-HHL

deuxième phase a consisté à chercher si les alimentations/régulations du laser pouvaient également être sources d’un excès de bruit d’amplitude du QCL-HHL. Les mêmes mesures ont été réalisées sur le QCL-HHL, en changeant les alimentations de courant et contrôleurs de température. Le changement du TCU 200 par un LDT-5980 (contrôleur de température fabriqué par la société ILX Lightwave) utilisé au GSMA n’a qu’un faible impact (voir figure 2.17). L’alimentation en courant LDX-3232 (fabriquée également par la société ILX Lightwave) utilisée au GSMA, semble être la principale source de bruit d’amplitude du QCL-HHL (voir figure 2.17).

La conclusion tirée de ce travail est qu’il faut être très attentif aux performances des alimentations en courant qui peuvent dégrader la DSP de bruit d’amplitude du QCL-HHL pouvant fortement impacter sur les performances du spectromètre hétérodyne du GSMA. Par ailleurs le montage LLH est préférable à celui du HHL.

2.5.2.1.2 DSP de bruit d’amplitude du QCL-LLH et bruit d’amplitude de lasers à CO₂

Les mesures des DSP de bruit d’amplitude du QCL et de deux lasers à CO₂ (que nous noterons laser a et laser b voir figures 2.18 et 2.19) ont été réalisées afin de les comparer.

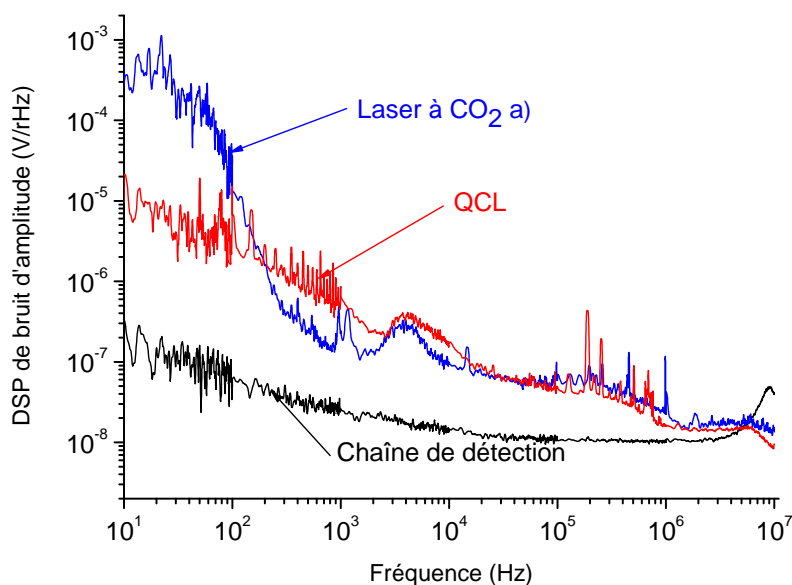


FIGURE 2.18 – Comparaison des DSP de bruit d’amplitude du QCL et du laser à CO₂ a)

La comparaison de ces bruits d’amplitude permettra de savoir si une amélioration du rapport signal à bruit en spectroscopie pourra être attendue lorsque ces sources remplaceront les lasers à CO₂ de nos spectromètres. Un meilleur rapport signal à bruit, participera par exemple à la réduction de l’incertitude statistique sur la mesure de k_B . L’analyse de ce bruit, montre qu’à basse fréquence entre 1 Hz et 100 Hz le bruit d’amplitude du QCL libre est comparable à celui du laser à CO₂ b) (voir figure 2.19) et est à un ordre de grandeur inférieur à celui du laser à CO₂ a) (voir 2.18). Entre 100 Hz et 1 kHz, le bruit d’amplitude du QCL est légèrement supérieur. Au-delà 1 kHz les bruits d’amplitude des lasers sont comparables.

Le surplus de bruit observé sur le laser à CO₂ a) n’est pas à ce jour pas totalement compris. Nous soupçonnons un bruit d’origine électrique sur la décharge HT. Dans nos conditions expérimentales de mesure de k_B , la constante de temps de la détection utilisée est de 30 ms (fréquence de coupure $f_c \approx 5$ Hz), le bruit d’amplitude au-delà de 5 Hz est donc filtré. Dans ces conditions, le rapport signal à bruit (S/B) obtenu avec le laser à CO₂ est de l’ordre 1000 [21]. Ce niveau a été comparé avec celui que l’on pourrait obtenir avec le QCL. Pour cela, les faisceaux du QCL et des deux lasers à CO₂ ont été modulés en amplitude à une fréquence de 40 kHz et démodulés par une détection synchrone pour une constante de temps de la détection synchrone égale à 30 ms. Les signaux après démodulation sont enregistrés sur un ordinateur. Ces conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées dans l’expérience de la mesure de k_B . Les

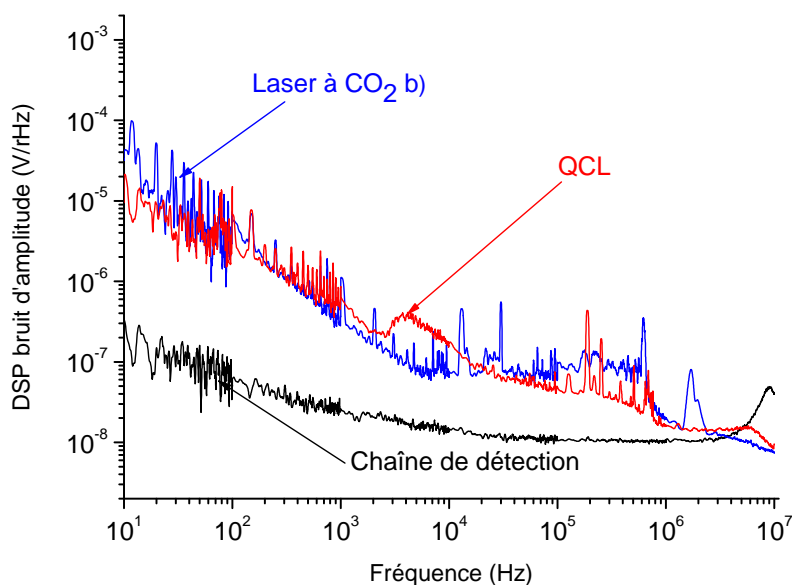


FIGURE 2.19 – Comparaison des DSP de bruit d’amplitude du QCL et du laser à CO₂ b)

S/B obtenus avec les deux lasers à CO₂ a) et b) sont respectivement de $(2,2 \pm 0,2) \times 10^2$ et $(9,5 \pm 1,3) \times 10^2$ tandis que celui obtenu avec le QCL est de $(12,7 \pm 1,1) \times 10^2$. Le rapport signal à bruit obtenu avec le QCL est donc de l’ordre 1,3 fois supérieur à celui obtenu dans [21]. Ces résultats montrent que nous disposons aujourd’hui d’une source QCL à 10 μm performante et compétitive. Parmi les sources testées (laser à CO₂, QCL-LLH, QCL-HHL), elle présente les meilleures caractéristiques en terme de bruit d’amplitude et donc de rapport S/B pour des expériences de spectroscopie et de métrologie.

2.5.2.2 Caractérisation de la source de courant du QCL-LLH

L’alimentation en courant du QCL a été conçue par l’atelier d’électronique du LPL. Une mesure de la DSP de bruit de courant de cette alimentation a été réalisée. L’intérêt de réaliser une telle mesure est de comparer ensuite le bruit de courant au bruit de fréquence du QCL afin de déterminer si ce dernier est limité par le bruit de courant de l’alimentation du laser. Celle-ci convertie en bruit fréquence a été comparée à la DSP de bruit fréquence du QCL dans la partie 2.5.2.3.1. Le schéma présenté sur la figure 2.20 représente le dispositif expérimental qui a permis de réaliser cette mesure.

Cette mesure a été réalisée en couplant deux alimentations en courant identiques mais indépendantes. Ces deux alimentations en courant du QCL sont polarisées de

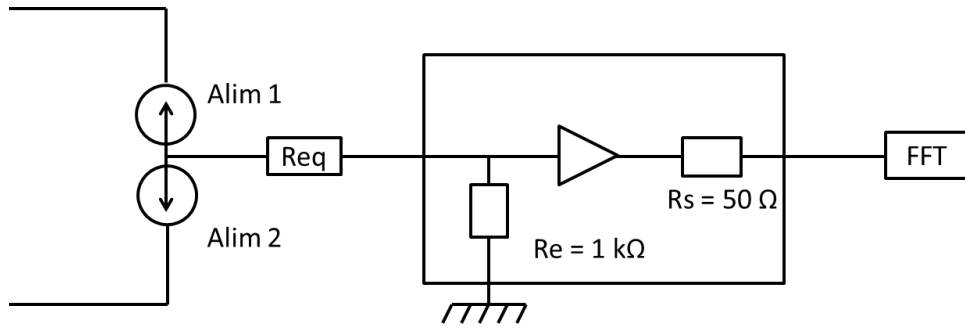


FIGURE 2.20 – Schéma du dispositif de mesure du bruit de courant

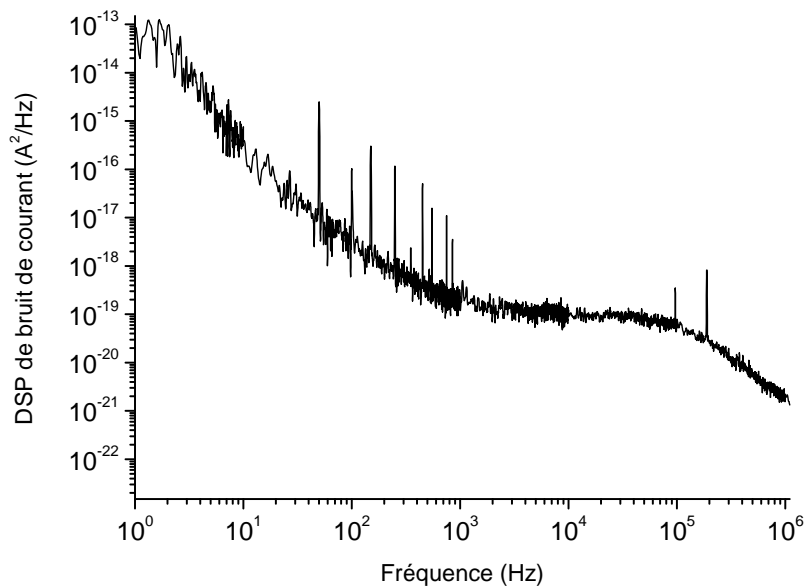


FIGURE 2.21 – DSP de bruit de courant

manière opposée. Le signal après R_{eq} (résistance équivalente correspondant à la valeur de la résistance du QCL) est envoyé dans un circuit de résistance d'entrée $1\text{ k}\Omega$. Ce signal est ensuite amplifié d'un facteur 100 (deux amplificateurs de gain 10) puis traité par un FFT. Le signal envoyé vers le FFT est divisé par 2 par le pont diviseur de tension (résistance de sortie du circuit de $50\ \Omega$ et résistance d'entrée du FFT de $50\ \Omega$). Le bruit mesuré est ainsi la somme des variances des deux alimentations. Le bruit de chacune des alimentations en courant est déduit de ce bruit mesuré en le divisant par 2. La DSP bruit ainsi mesurée (V^2/Hz) est convertie en bruit de courant (A^2/Hz) en la divisant par la transimpédance donnée par :

$$Transimpedance = \frac{Re \times G}{2} \quad (2.39)$$

La figure 2.21 présente la DSP de bruit de courant ainsi mesurée.

2.5.2.3 DSP de bruit de fréquence

2.5.2.3.1 DSP de bruit de fréquence mesurée par absorption linéaire du NH_3

La figure 2.22 représente la densité spectrale de bruit de fréquence du QCL. Cette mesure de bruit de fréquence a été réalisée en accordant sa fréquence autour de la fréquence de résonance moléculaire de la raie d'absorption linéaire $saQ(6,3)$ de l'ammoniac à une pression de 250 Pa. L'analyse de la DSP de bruit fréquence du QCL montre un bruit en $1/f$ à basse fréquence suivi d'une rupture de pente en $1/f^2$ autour de 300 kHz. Ces tendances sont compatibles avec celles observées dans les articles [107, 109]. Ce bruit en $1/f$ est typique des lasers à semiconducteurs. Cependant son origine reste encore à déterminer. Il est bien connu que dans les lasers à semiconducteurs bipolaires, le bruit de fréquence fondamental est affecté par un bruit additionnel dû à l'émission spontanée. Les fluctuations de courant et les fluctuations de l'indice de réfraction du milieu (prises en compte par le facteur de Henry α) contribuent fortement au bruit de fréquence à basse fréquence (bruit en $1/f$). Pour les QCL, le facteur de Henry est très faible voire négligeable [105] et les fluctuations de courant induites par l'émission spontanée sont fortement réduites par les relaxations non-radiatives qui se produisent au dessus du seuil laser. Dans la littérature l'origine de ce bruit en $1/f$ est expliquée par les fluctuations de charges (électrons) qui induisent des fluctuations thermiques dans la région active [112, 113]. L'explication complète de l'origine de ce bruit en $1/f$ est l'objet de projets en cours dans plusieurs groupes. La figure 2.22 montre également que dans la bande spectrale d'analyse (jusqu'à 1MHz), le bruit blanc du laser semble ne pas être atteint. Une limite supérieure de la valeur de la DSP de bruit de fréquence du QCL notée N_W , peut être déduite et estimée autour de $50 \text{ Hz}^2/\text{Hz}$. Pour un tel bruit blanc de fréquence large bande, la largeur de raie serait donnée par une lorentzienne de largeur :

$$\Delta\nu = \pi N_W \approx 160 \text{ Hz} \quad (2.40)$$

Cette largeur est 1,7 fois inférieure à celle mesurée avec un QCL DFB à $4,33 \mu\text{m}$ [114]. Cette largeur réduite est peut être simplement due au rapport des courants d'opération et de seuil 1,24 fois supérieur dans notre expérience. La largeur de raie intrinsèque reste une limite fondamentale mais la largeur de raie réelle est en pratique fortement élargie par la présence du bruit en $1/f$ observé sur la DSP de bruit fréquence du laser.

Par ailleurs cette DSP de bruit de fréquence a été comparée aux contributions du bruit de courant et du bruit d'amplitude convertis en bruit de fréquence. Le bruit d'amplitude a été converti en bruit de fréquence en utilisant la pente du convertisseur fréquence-tension que constitue la raie d'absorption. Le spectre en fréquence de bruit

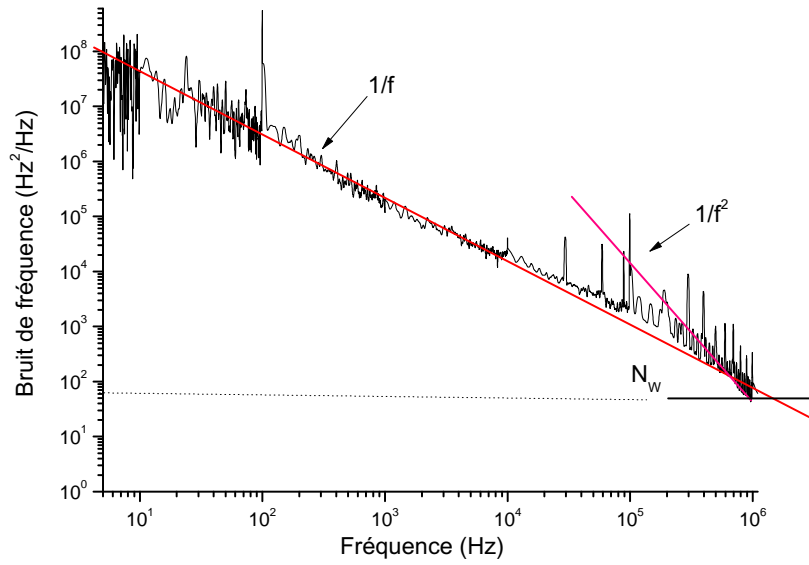


FIGURE 2.22 – DSP de bruit de fréquence du QCL

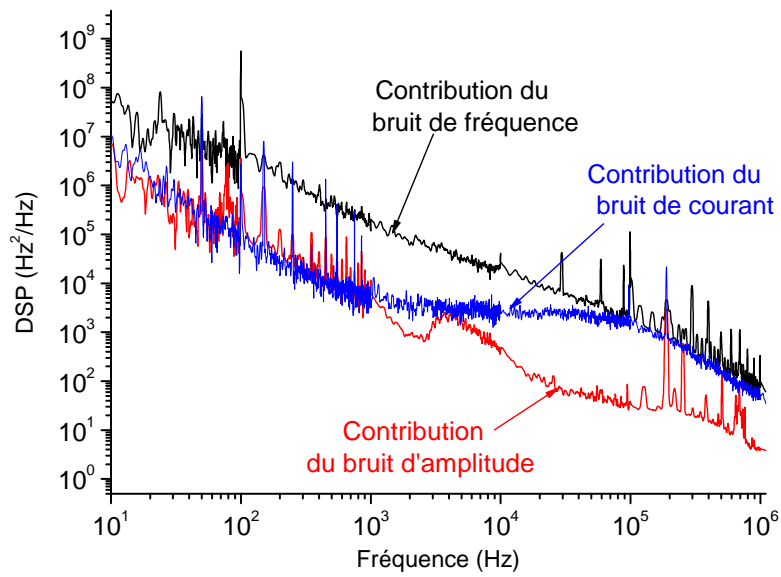


FIGURE 2.23 – DSP de bruit de fréquence, DSP de bruit d'amplitude et de courant converties en bruit de fréquence

du courant est obtenu en multipliant ce dernier par la réponse fréquence-courant du QCL (230 MHz/mA). La figure 2.23 présente cette comparaison et son analyse montre que le niveau de bruit de l'alimentation de courant est à un ordre de grandeur plus bas que le bruit fréquence du QCL entre 10 Hz et 10 kHz. Au-delà de 10 kHz on constate que le bruit de fréquence reste un peu au-dessus du bruit de courant. Le bruit de fréquence mesuré, n'est pas limité par le bruit de l'alimentation de courant mais bien par le laser lui-même. On constate également que le bruit d'amplitude converti en bruit de fréquence est à un ordre de grandeur plus bas que le bruit de fréquence. La DSP de bruit de fréquence mesurée caractérise donc bien le bruit de fréquence réel du QCL et n'est pas limité par son bruit d'amplitude.

2.5.2.3.2 Etude du convertisseur fréquence-tension

La caractérisation de la source QCL libre par la mesure de sa DSP de bruit de fréquence sur une large gamme de fréquence (ici jusqu'à 1 MHz), nécessite une étude de la réponse en fréquence du discriminateur fréquence-tension. Cette étude permettra d'appliquer une éventuelle correction au facteur de conversion. Le convertisseur fréquence-tension est réalisé par le profil d'absorption linéaire de la raie $saQ(6,3)$ de l'ammoniac enregistré à 250 Pa (figure 2.24). Nous rappelons que la pente du convertisseur fréquence-tension en DC est de 2,5 MHz/V.

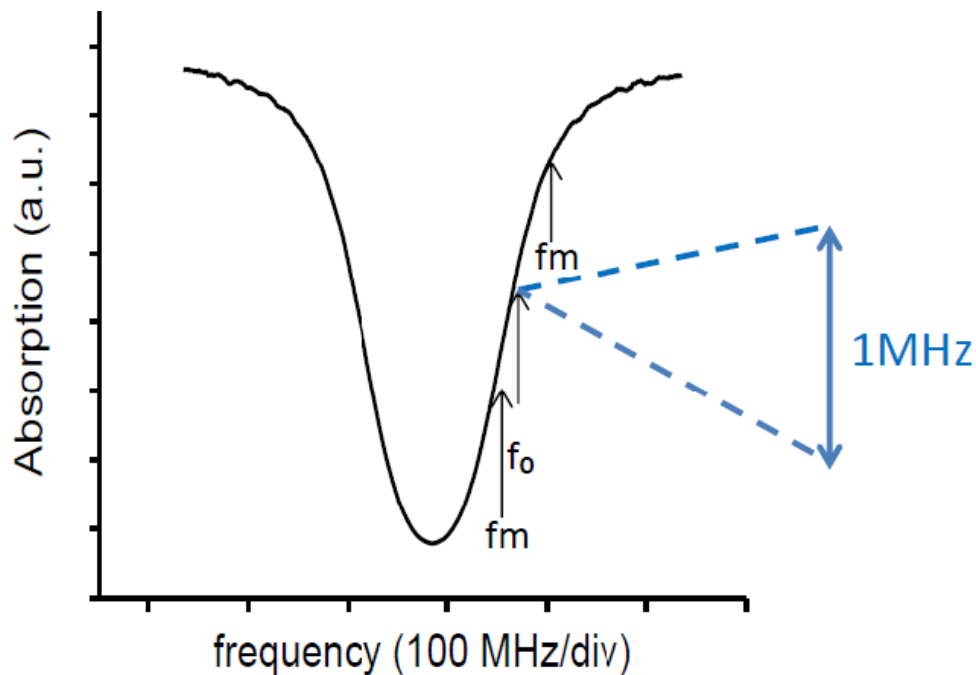


FIGURE 2.24 – Profil d'absorption linéaire expérimental de la raie $saQ(6,3)$ de l'ammoniac

L'expression du champ laser à l'entrée de la cellule d'absorption porteur d'un bruit de fréquence peut s'écrire :

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi f_0 t + \beta \sin(2\pi f_m t)) \quad (2.41)$$

où f_0 est la fréquence du laser, $\beta = \Delta f_m / f_m$ l'indice de modulation avec Δf_m la profondeur de modulation et f_m la fréquence de modulation. Le signal analytique associé est donné par :

$$E(t) = E_0 \sum_n J_n(\beta) e^{i2\pi(f_0 + n f_m)t} \quad (2.42)$$

où les $J_n(\beta)$ sont les fonctions de Bessel de première espèce. Le signal à la sortie de la cellule d'absorption s'exprime sous la forme suivante :

$$S(t) = E(t)A(f_0 + n f_m) = E_0 \sum_n A(f_0 + n f_m) J_n(\beta) e^{i2\pi(f_0 + n f_m)t} \quad (2.43)$$

où $A(f_0 + n f_m)$ est la fonction de transfert de l'absorption. En analysant le profil d'absorption (figure 2.24), on constate que la pente (discriminateur fréquence-tension) est constante si on reste proche de la fréquence f_0 se situant sur le flanc du profil où la DSP de bruit de fréquence est mesurée (à environ 50% d'absorption). En s'éloignant du flanc de l'absorption, on constate que la pente diminue. L'objectif de cette étude est de déterminer à partir de quelle fréquence de Fourier le discriminateur fréquence-tension n'est plus strictement constant afin d'éventuellement corriger ce facteur pour le calcul de la DSP. D'après la DSP de bruit de fréquence présentée sur la figure 2.22, à très haute fréquence le rapport entre la profondeur Δf_m et la fréquence de Fourier f_m est très faible, l'indice de modulation β est donc très faible. Dans le cas où $\beta \ll 1$ (modulation faible indice), on ne peut retenir dans l'expression 2.43 que les fonctions de Bessel $J_0 = 1$, $J_1 = \beta/2$ et $J_{-1} = -\beta/2$, les autres termes étant négligeables. En posant $A_0 = A(f_0)$, $A_1 = A(f_0 + f_m)$ et $A_{-1} = A(f_0 - f_m)$ respectivement pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = -1$, l'expression du signal de sortie $S(t)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$S(t) = E_0 [J_0 A_0 e^{i2\pi f_0 t} + A_1 J_1 e^{i2\pi(f_0 + f_m)t} + A_{-1} J_{-1} e^{i2\pi(f_0 - f_m)t}] \quad (2.44)$$

$$= E_0 \left[A_0 e^{i2\pi f_0 t} + A_1 \frac{\beta}{2} e^{i2\pi(f_0 + f_m)t} - A_{-1} \frac{\beta}{2} e^{i2\pi(f_0 - f_m)t} \right] \quad (2.45)$$

Ce signal transmis par la cellule d'absorption conduit à l'intensité $I(t) \propto S(t) \cdot S^*(t)$ détectée :

$$I(t) \propto E_0^2 \left(A_0 + A_1 \frac{\beta}{2} e^{i2\pi f_m t} - A_{-1} \frac{\beta}{2} e^{-i2\pi f_m t} \right) \left(A_0 + A_1 \frac{\beta}{2} e^{-i2\pi f_m t} - A_{-1} \frac{\beta}{2} e^{i2\pi f_m t} \right) \quad (2.46)$$

$$\propto E_0^2 \left(A_0^2 + A_0 A_1 \frac{\beta}{2} (e^{i2\pi f_m t} + e^{-i2\pi f_m t}) - A_0 A_{-1} \frac{\beta}{2} (e^{i2\pi f_m t} + e^{-i2\pi f_m t}) \right) \quad (2.47)$$

En négligeant les termes en β^2 ($\beta \ll 1$), l'équation 2.47 se simplifie :

$$I(t) \propto E_0^2 (A_0^2 + \beta A_0 A_1 \cos(2\pi f_m t) - \beta A_0 A_{-1} \cos(2\pi f_m t)) \quad (2.48)$$

$$\propto E_0^2 (A_0^2 + \beta A_0 \cos(2\pi f_m t) (A_1 - A_{-1})) \quad (2.49)$$

L'intensité du signal a ainsi deux composantes : une composante DC (signal continu) et une composante AC (signal alternatif). Ce signal, est envoyé vers l'analyse de spectre FFT qui filtre la partie DC :

$$I_{FFT}(t) \propto E_0^2 A_0 \beta \cos(2\pi f_m t) (A_1 - A_{-1}) \quad (2.50)$$

La transformée de Fourier de la partie AC de $I(t)$ s'écrit alors :

$$I_{FFT}(f) \propto E_0^2 A_0 \beta (A_1 - A_{-1}) \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(2\pi f_m t) e^{-i2\pi f t} dt \quad (2.51)$$

$$\propto \frac{E_0^2 A_0 \beta}{2} (A_1 - A_{-1}) \int_{-\infty}^{+\infty} (e^{-i(\omega - \omega_m)t} + e^{-i(\omega + \omega_m)t}) dt \quad (2.52)$$

$$\propto E_0^2 A_0 \Delta f_m \left(\frac{A_1 - A_{-1}}{2f_m} \right) (\delta(\omega + \omega_m) + \delta(\omega - \omega_m)) \quad (2.53)$$

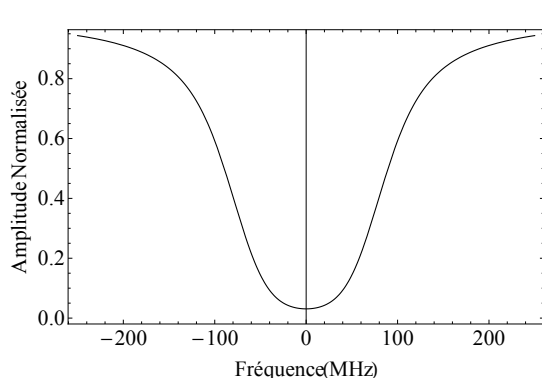


FIGURE 2.25 – Simulation du profil d'absorption de la raie $saQ(6,3)$ à 250 Pa : l'échelle des fréquences est décalée de 28953693,9 MHz

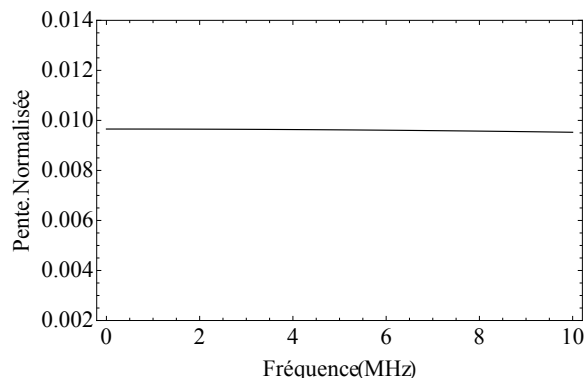


FIGURE 2.26 – Pente normalisée en fonction des fréquences de Fourier

Les termes $\delta(\omega + \omega_m)$ et $\delta(\omega - \omega_m)$ traduisent l'apparition de bandes latérales due à la modulation de fréquence. Le terme $E_0^2 A_0 \Delta f_m$ est constant et le terme $\frac{A_1 - A_{-1}}{2f_m}$ représente la variation l'amplitude du signal en fonction de la fréquence de modulation donnant la pente (discriminateur fréquence-tension). Les figures 2.25 et 2.26 montrent respectivement la simulation du profil d'absorption linéaire normalisé $saQ(6,3)$ et de la pente normalisée donnée par $\frac{A_1 - A_{-1}}{2f_m}$ en fonction des fréquences de Fourier à 250 Pa

(pression de gaz permettant d'avoir une absorption de 80 %). L'analyse de la pente en fonction des fréquences de Fourier montre que celle-ci est constante pour des fréquences de Fourier comprises entre 0 et 10 MHz. La DSP de bruit de fréquence du QCL à 10,35 μm a été mesurée sur une plage de 1 MHz. Cette étude valide donc le choix d'un facteur de conversion fréquence-tension constant sur l'ensemble de la plage d'analyse de la DSP.

2.5.2.3.3 DSP de bruit de fréquence mesurée à l'aide d'un VCO

Afin de valider la DSP de bruit de fréquence du QCL obtenue en 2.5.2.3.1 la mesure a été reproduite en utilisant cette fois-ci une approche totalement différente reposant non plus sur un discriminateur de fréquence mais sur l'utilisation d'un VCO (Voltage Controlled Oscillator).

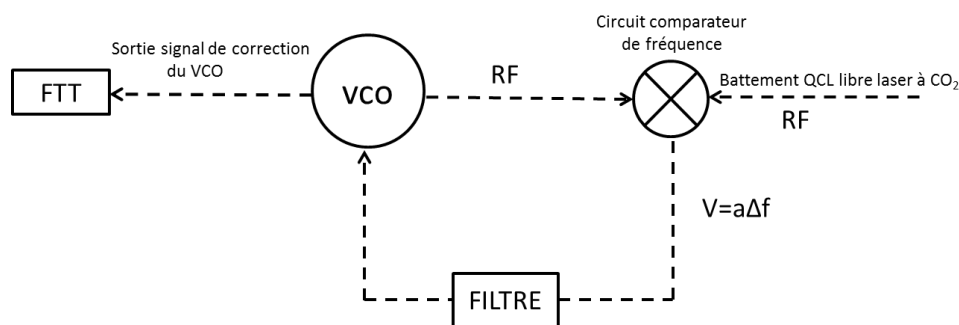


FIGURE 2.27 – Schéma du dispositif de mesure de la DSP de bruit de fréquence par VCO

Ce système est basé sur un oscillateur dont la fréquence est contrôlée par une tension utilisée ici pour convertir les fluctuations de fréquence en fluctuations de tension. La figure 2.27 représente le schéma du dispositif mis en place pour réaliser la mesure de la DSP de bruit de fréquence du QCL par un VCO. Le principe de cette mesure repose sur une boucle à verrouillage de phase, dispositif permettant d'asservir le signal du VCO sur le signal de battement entre le QCL libre et le laser à CO_2 . Un circuit comparant les deux signaux (fréquence ≈ 150 MHz), permet d'obtenir un signal d'erreur proportionnel à leur différence de fréquence. Ce signal d'erreur est ensuite amplifié et filtré par un circuit proportionnel-intégrateur et utilisé pour le contrôle en tension du VCO. Ceci permet d'asservir le signal du VCO sur le signal de battement. Le signal de contrôle du VCO dont les fluctuations de fréquence recopient les fluctuations de fréquence du QCL (fluctuations de fréquence du battement dues essentiellement aux fluctuations de fréquence du QCL) est ensuite traité par un FFT pour mesurer la DSP de bruit de fréquence du QCL. Le facteur de conversion fréquence-tension du VCO est de 4,4 MHz/V. Celui-ci a été mesuré en simulant le battement par un signal issu d'un synthétiseur RF. La variation de la fréquence du signal RF permet de déterminer

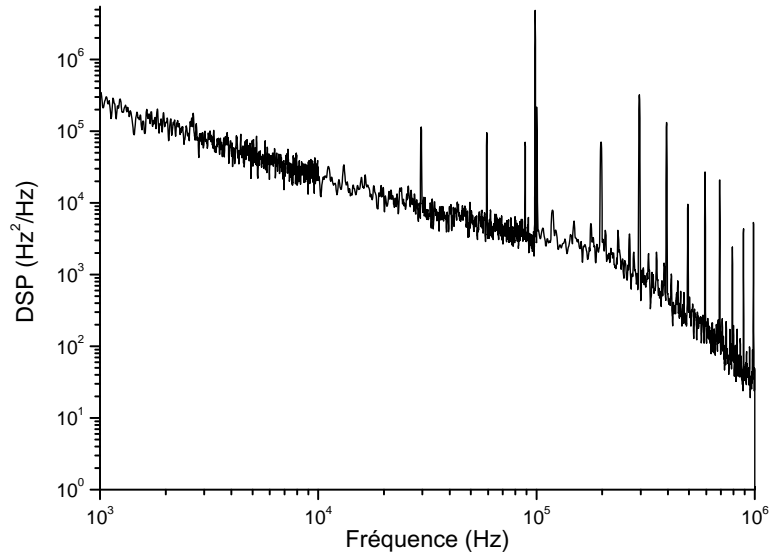


FIGURE 2.28 – DSP de bruit de fréquence mesurée à l’aide d’un VCO

l’excursion en tension correspondante et ainsi la pente de conversion. La figure 2.28 présente la DSP de bruit de fréquence du QCL entre 1 kHz et 1 MHz. L’analyse de la figure 2.28 montre que les deux DSP de bruit fréquence sont parfaitement identiques ce qui valide la DSP de bruit de fréquence mesurée précédemment en utilisant une raie d’absorption comme discriminateur de fréquence.

2.5.2.4 Comparaison avec la littérature

La comparaison de nos résultats avec la littérature [115, 107, 114, 116, 109], montre que le bruit de fréquence de notre QCL est à un ordre de grandeur plus bas que les DSP publiées pour des lasers équivalents. L’explication la plus probable repose certainement sur les conditions expérimentales, différentes pour ces différentes caractérisations. Une étude de la DSP de bruit de fréquence en fonction de la température a été menée dans [116].

Celle-ci montre qu’au dessus de 200 K le bruit de fréquence est indépendant de la température à un niveau légèrement inférieur à $10^7 \text{ Hz}^2/\text{Hz}$ et au dessous de 200 K la DSP augmente avec la température. Les QCL qui opèrent autour de la température ambiante ont ainsi un bruit de fréquence réduit. Par ailleurs une autre étude a révélé que les QCL qui émettent à plus grande longueur d’onde présentent une DSP de bruit de fréquence plus basse que ceux émettant à plus courte longueur d’onde [117]. Notre QCL émet à relativement grande longueur d’onde (10,35 μm) et fonctionne à une

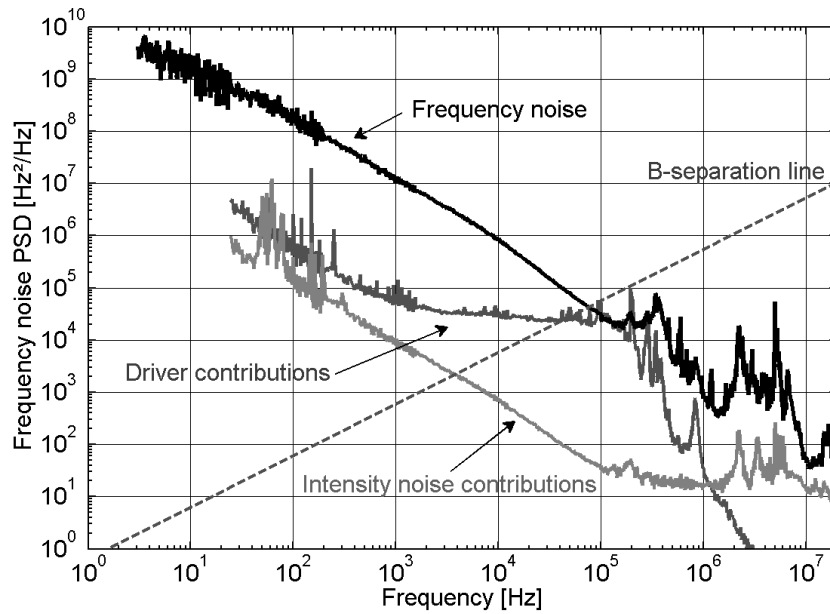


FIGURE 2.29 – Bruit de fréquence d'un QCL DFB à 4,36 μm d'après [109]

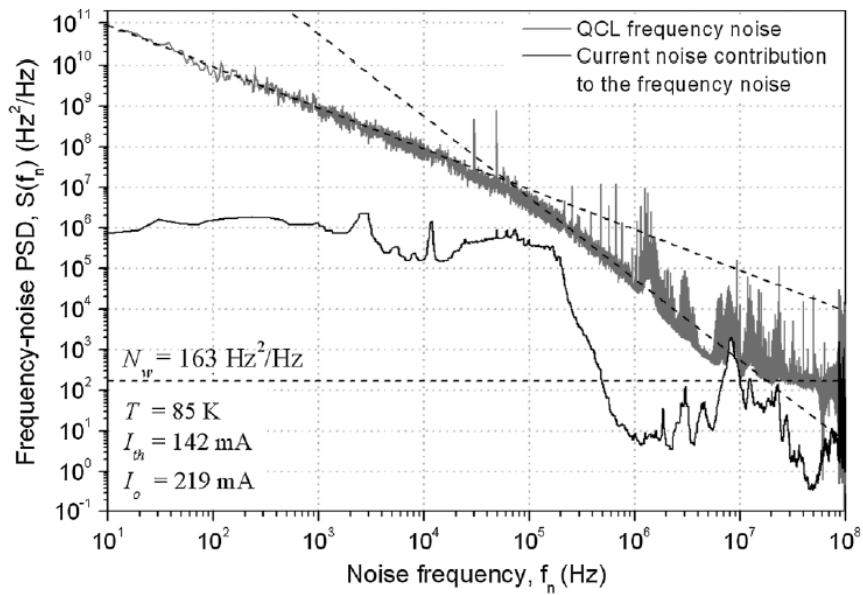


FIGURE 2.30 – Bruit de fréquence d'un QCL DFB à 4,33 μm d'après [107]

température proche de la température ambiante (243 K), ce qui pourrait expliquer le niveau record observé sur la DSP.

2.5.3 Détermination de la largeur de raie du QCL libre

2.5.3.1 Mesure directe

Une approche complémentaire pour caractériser le QCL libre est de mesurer son spectre d'émission par battement avec le laser à CO_2 (voir détecteur b figure 2.15). Le signal est détecté par un détecteur HgCdTe (refroidi à l'azote liquide) de détection $1,5 \times 10^{11} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ et de réponse $6,6 \text{ A/W}$ (données constructeur). Les faisceaux provenant du QCL et du laser à CO_2 sont combinés après une lame séparatrice 50/50. Deux amplificateurs radiofréquences Mini-Circuits très bas bruit ($2,9 \text{ dB}$, donnée constructeur) ont servi à amplifier le signal. Le premier est un amplificateur de modèle ZFL-1000LN⁺ de gain 30 dB entre $0,1 \text{ MHz}$ et 1000 MHz . Le second est un modèle ZFL-500LN de gain 30 dB entre $0,1 \text{ MHz}$ à 500 MHz . Le signal est séparé en deux parties par un diviseur de puissance du type MCL⁺ 10929 de très faibles pertes ($0,4 \text{ dB}$, donnée constructeur) et de bande passante comprise entre $0,1 \text{ MHz}$ et 400 MHz . Une partie du signal est envoyé vers un analyseur de spectre de bande passante 9 kHz - 3 GHz pour mesurer le battement entre le QCL et le laser à CO_2 . L'autre partie est envoyée vers le comparateur de phase pour l'asservissement en phase du QCL sur le laser à CO_2 .

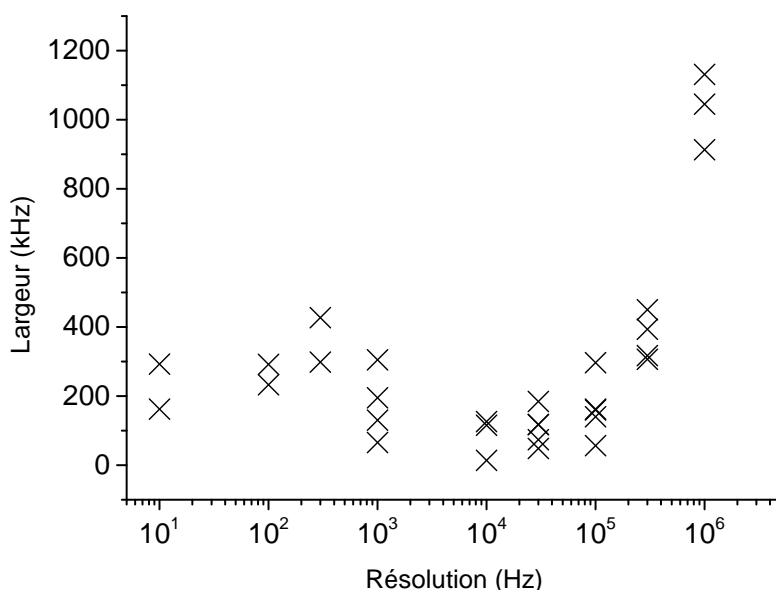


FIGURE 2.31 – Largeurs mesurées par battement entre le QCL et le laser à CO_2 en fonction de la résolution de l'analyseur de spectre

La largeur de raie à mi-hauteur du QCL libre a été déterminée par une mesure

directe à partir du battement entre le QCL et le laser à CO_2 et comparée à celle calculée à partir de la DSP de bruit de fréquence. La figure 2.31 présente les largeurs du QCL déduites des mesures de battement entre le QCL et le laser à CO_2 enregistrés à l'analyseur de spectre pour des plages d'enregistrement de 2 MHz, 5 MHz et 10 MHz. L'analyse des largeurs de raie totales à mi-hauteur mesurées par battement entre le QCL et le laser à CO_2 en fonction de la résolution de l'analyseur de spectre (proportionnelle à l'inverse du temps d'observation) montre trois zones principales. Pour des résolutions comprises entre 100 kHz et 1 MHz on constate que les largeurs augmentent progressivement correspondant à la zone où la résolution de l'instrument devient limitante par la mesure. Entre 10 kHz et 100 kHz on atteint une largeur de raie à mi-hauteur minimale d'environ 10 kHz. Pour des résolutions inférieures à 10 kHz, les largeurs augmentent avec le temps d'intégration. Ceci s'explique notamment par les fluctuations basses fréquences à basse résolution. On observe également une dispersion des largeurs à mi-hauteur (pour une même résolution) qui pourrait être expliquée par des dérives lentes au moment des mesures de battement dues notamment à des variations de température du QCL. Des perturbations acoustiques (vibrations mécaniques telles celles des pompes) peuvent également être à l'origine des écarts observés.

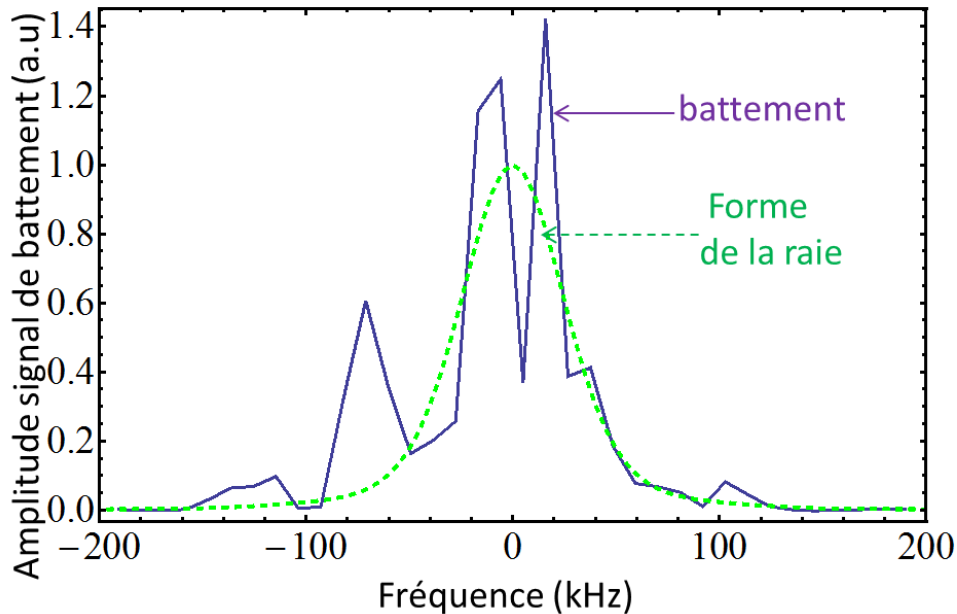


FIGURE 2.32 – Battement du QCL libre et du laser à CO_2 libre pour une résolution de 1 kHz

La figure 2.32 présente le battement entre le QCL libre et le laser à CO_2 libre pour un temps d'observation de 1 ms (1 kHz de résolution). La largeur de raie totale à mi-hauteur de ce battement est de 60 kHz. La forme de raie présentée sur la figure 2.32 (courbe en tiret) a été calculée à partir de la DSP de bruit fréquence. Nous montrerons dans la partie 2.5.3.2 comment ce calcul a été fait. Sachant que la largeur de raie du

laser à CO₂ libre est ≈ 1 kHz, la largeur de ce battement est largement dominé par les fluctuations de fréquence du QCL.

La DSP de bruit de fréquence a été utilisée ensuite afin de valider les mesures de largeur de raie du QCL en fonction de la résolution de l'appareil. Pour cela, le calcul de la largeur de raie du QCL à partir de la DSP a été réalisée suivant deux approches décrites dans la partie 2.5.3.2.

2.5.3.2 Calcul de la largeur de la raie à partir de la DSP de bruit de fréquence

La première approche décrite dans [118] consiste à tronquer la DSP de bruit fréquence et à l'étudier que dans l'intervalle de temps correspondant à la durée de la mesure du battement. La transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du champ électrique du laser donne la DSP de bruit de fréquence. La fonction d'autocorrélation du champ laser peut s'écrire d'après [110] sous la forme suivante :

$$\Gamma_E(\tau) = E_0^2 e^{i2\pi\nu_0\tau} e^{-2\int_0^\infty S_\nu(f) \frac{\sin^2(\pi f\tau)}{f^2} df} \quad (2.54)$$

où $S_\nu(f)$ représente la DSP de bruit de fréquence déduite de nos mesures. Il est à noter que pour la composante de bruit en $1/f$ l'intégrale ci-dessus diverge. Pour lever cette contrainte, la DSP de bruit de fréquence est tronquée et étudiée dans un intervalle de temps fini. Cette considération de la DSP dans un espace restreint conduit à une intégrale finie. Le champ électrique est analysé dans une fenêtre rectangulaire entre $t = 0$ et $t = T_0$ (T_0 étant le temps d'observation fini). La fonction d'autocorrélation du champ dans cette fenêtre d'observation peut s'exprimer dans ce cas par [118] :

$$R_E(\tau) = \int_{-T_0}^{T_0} E(t)r(t)E^*(t-\tau)r^*(t-\tau)d\tau \quad (2.55)$$

$$= \int_{-T_0}^{T_0} E(t)E^*(t-\tau)d\tau \int_{-T_0}^{T_0} r(t)r^*(t-\tau)d\tau \quad (2.56)$$

$$= \Gamma_E(\tau) \int_{-T_0}^{T_0} r(t)r^*(t-\tau)d\tau \quad (2.57)$$

$r(t)$ représente la fonction rectangle. Sachant que le produit de convolution de deux fonctions rectangles donne une fonction triangulaire, l'équation ci-dessus peut s'écrire :

$$R_E(\tau) = \left(1 - \frac{|\tau|}{T_0}\right) \Gamma_E(\tau) \text{ si } |\tau| < T_0 \quad (2.58)$$

avec :

$$\int_{-T_0}^{T_0} r(t)r^*(t-\tau)d\tau = \begin{cases} 1 - \frac{|\tau|}{T_0} & \text{si } |\tau| < T_0 \\ 0 & \text{si } |\tau| > T_0 \end{cases} \quad (2.59)$$

La forme de raie observée sur l'intervalle de temps fini sera une simple transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation :

$$S_E(\nu) = 2 \int_{-T_0}^{T_0} \left(1 - \frac{|\tau|}{T_0}\right) e^{-i2\pi\nu\tau} \Gamma_E(\tau) d\tau \quad (2.60)$$

L'équation 2.60 peut être simplifiée par :

$$S_E(\delta\nu) = 4E_0^2 \int_0^{T_0} \left(1 - \frac{|\tau|}{T_0}\right) \cos(2\pi\delta\nu\tau) e^{-2\int_{1/T_0}^{\infty} S_\nu(f) \frac{\sin^2(\pi f\tau)}{f^2} df} d\tau \quad (2.61)$$

avec $\delta\nu = \nu - \nu_0$. Pour calculer la largeur de raie à mi-hauteur, nous calculons la largeur de raie à mi-hauteur de $S_E(\delta\nu)$ en fonction de T_0 . Les formes de la raie déduites de cette intégrale permettent de calculer ainsi la largeur de raie pour chaque temps d'observation (chaque résolution). La figure 2.33 présente les largeurs calculées à partir de la DSP de bruit de fréquence en fonction de la résolution en utilisant les formes de raie déduites de l'équation 2.61.

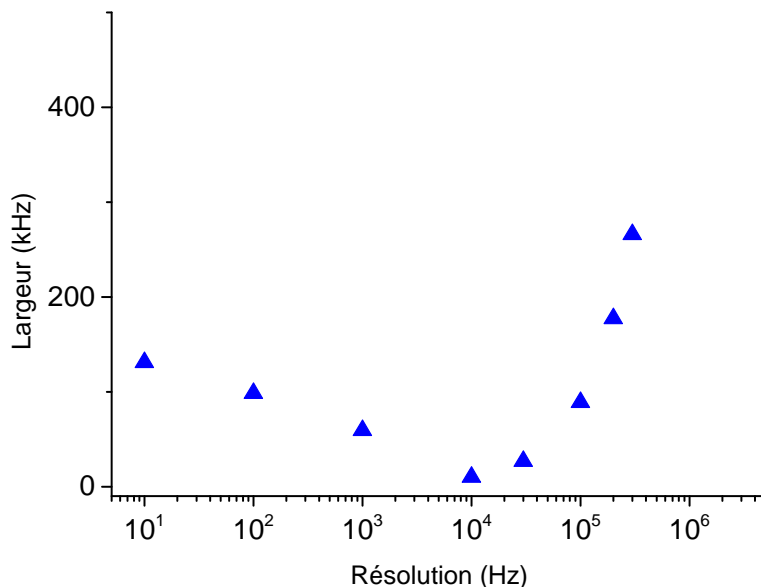


FIGURE 2.33 – Largeur de raie calculée en utilisant l'approche décrite dans [118] en fonction de la résolution

L'analyse de la figure 2.33 montre les mêmes tendances que celles observées avec la mesure directe de la largeur par battement entre le QCL libre et le laser à CO₂ libre. Au delà de 100 kHz, la résolution de l'appareil devient limitante pour la mesure. A 10 kHz, la largeur minimale est atteinte et sa valeur est d'environ 10 kHz. Pour des résolutions inférieures à 10 kHz, les largeurs calculées augmentent avec le temps d'intégration.

L'autre approche pour calculer la largeur de raie, développée dans [119] consiste à séparer la DSP de bruit de fréquence en deux régions distinctes. Ces deux régions sont séparées par une ligne appelée β -separation. Sur la figure 2.34, le trait plein donné par $S_\nu(f) = 8\ln(2)f/\pi^2$ sépare la DSP de bruit de fréquence en deux régions dont les contributions sur la forme de raie du laser diffèrent.

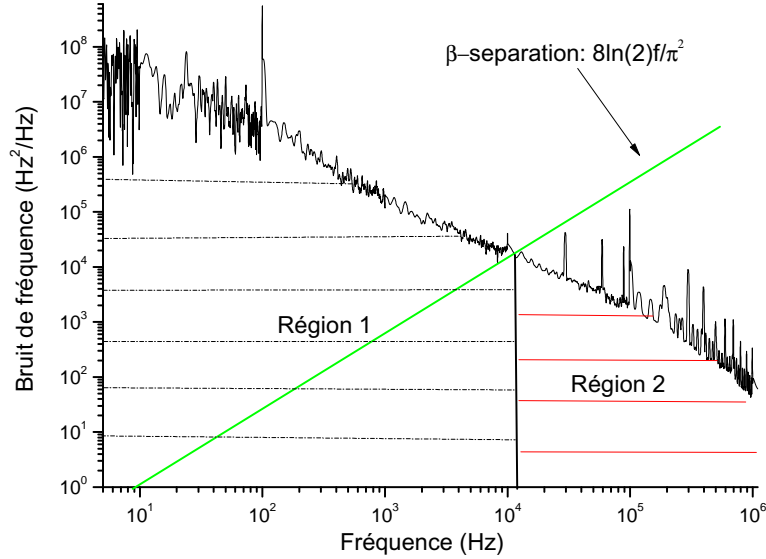


FIGURE 2.34 – Séparation de la DSP de bruit de fréquence du QCL à 10,35 μm en deux régions par la β -separation

La différence entre les deux régions peut s'expliquer en terme de modulation de fréquence. Dans la région 1, le niveau de bruit est très élevé comparé aux fréquences de Fourier. Cette région est définie par :

$$S_\nu(f) > 8\ln 2f/\pi^2 \quad (2.62)$$

Ce qui conduit à une fréquence de modulation très lente, un indice de modulation élevé ($\beta > 1$) et une contribution importante à la forme de raie et la largeur de raie. Le bruit du laser est dominé par un bruit basse fréquence, la forme de raie est donc modélisée par une Gaussienne et la largeur de raie totale à mi-hauteur est égale à :

$$\Delta\nu = (8\ln(2)A)^{1/2} \quad (2.63)$$

où A représente l'aire totale sous la DSP de bruit de fréquence de la région 1 :

$$A = \int_{1/T_0}^{\infty} H(S_\nu(f) - 8\ln 2f/\pi^2) S_\nu(f) df \quad (2.64)$$

H est la fonction Heaviside ($H(x) = 1$ si $x \geq 0$, $H(x) = 0$ si $x \leq 0$) et T_0 le temps d'observation. Dans la région 2, l'amplitude du bruit est très faible comparé aux fréquences de Fourier. Cette seconde région est définie par :

$$S_\nu(f) < 8 \ln 2 f / \pi^2 \quad (2.65)$$

L'indice de modulation est ici très faible. La fréquence de modulation est rapide de telle sorte que sa contribution sur la la forme de raie raie est insignifiante (donc sur la largeur de raie d'émission). En appliquant cette méthode dans le cas d'un spectre de bruit dominé par un bruit en $1/f$ (le cas de notre laser QCL), la densité spectrale de bruit de fréquence s'écrit sous la forme suivante :

$$S_\nu(f) = a f^{-1} \quad (2.66)$$

Le paramètre a peut s'écrire en terme de la fréquence f_m où le β -separation sépare les deux régions décrites ci-dessus. Soit :

$$a = 8 \ln 2 f_m^2 / \pi^2 \quad (2.67)$$

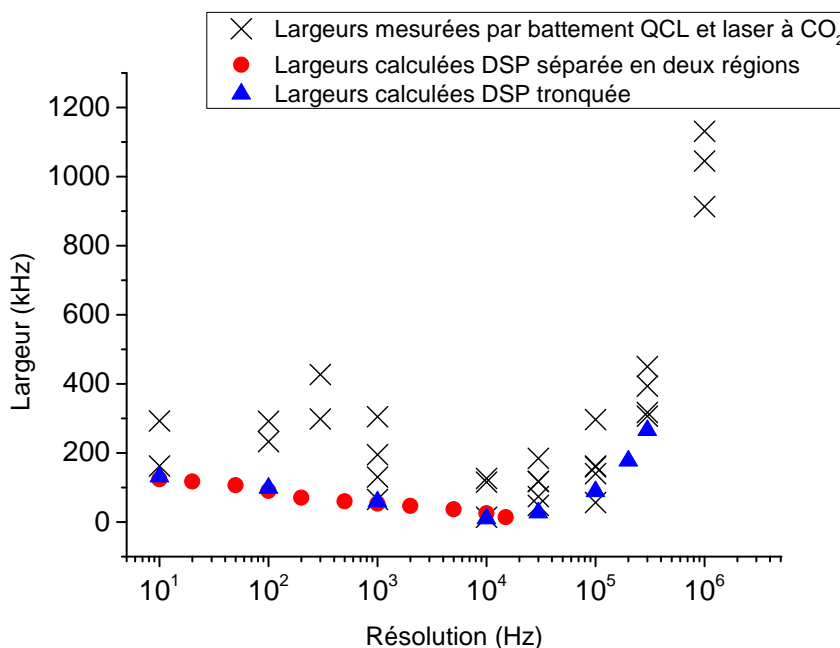


FIGURE 2.35 – Comparaison des largeurs mesurées par battement entre le QCL et laser à CO_2 et calculées par la DSP de bruit fréquence en utilisant les deux approches décrites ci-dessus

Ceci permet d'écrire la densité spectrale de bruit $S_\nu(f)$ de la forme :

$$S_\nu(f) = \frac{8 \ln 2 f_m^2}{\pi^2} f^{-1} \quad (2.68)$$

Les équations 2.63 et 2.64 permettent de déduire la largeur de raie totale à mi-hauteur dans le cas où le bruit est dominé par un bruit en $1/f$. L'aire est intégrée entre $1/T_0$ et f_m .

$$\Delta\nu = f_m \frac{8 \ln 2}{\pi} (\ln(f_m T_0))^{1/2} \quad (2.69)$$

La figure 2.35 présente la comparaison des largeurs mesurées par battement entre le QCL et le laser à CO_2 et celles calculées en utilisant la DSP de bruit de fréquence décrite ci-dessus et développée dans [118] et [119]. L'analyse des données de la figure 2.35 montre que les largeurs calculées à partir des DSP en utilisant les deux théories ([118, 119]) sont en parfait accord. Si l'on compare maintenant les largeurs mesurées par battement et celles calculées avec la DSP, on constate qu'on obtient la même largeur minimale autour de 10 kHz. Cependant des différences existent où les largeurs mesurées par battement entre le QCL et le laser à CO_2 sont supérieures à celles calculées à partir de la DSP de bruit de fréquence pouvant être expliquées par des dérives lentes au moment des mesures de battement dues notamment à des variations de température du QCL et des perturbations acoustiques. Cette étude complète, menée pour la première fois dans l'équipe est très importante dans la mesure où elle valide l'exploitation de la DSP de bruit de fréquence pour déterminer la largeur d'émission du QCL libre. Ce travail permet par ailleurs d'avoir une idée précise des propriétés spectrales du QCL libre, information essentielle avant d'envisager la réduction du bruit de fréquence par un asservissement sur une référence de fréquence.

2.6 Asservissement en phase du QCL sur le laser à CO_2

2.6.1 Principe et méthode d'asservissement

Afin que le QCL soit maintenant utilisable pour des expériences de spectroscopie à haute résolution ou de métrologie des fréquences de haute précision, l'asservissement de ce dernier sur une référence très stable est nécessaire. Le laser à CO_2 asservi sur OsO_4 , est une excellente référence de fréquence sur laquelle le QCL sera asservi en phase. Le principe de l'asservissement en phase consiste à asservir un oscillateur sur un signal de référence en comparant leurs phases respectives et à élaborer un signal d'erreur (voir figure 2.15). Le battement entre le laser à CO_2 et le QCL permet de ramener le signal dans la gamme radiofréquence en comparant sa phase avec celle d'un synthétiseur RF. La différence de phase est convertie en tension. L'intérêt de cet asservissement est que l'on peut obtenir une large bande passante pour corriger le bruit de fréquence du QCL tout en conservant un laser accordable en fréquence. Un autre intérêt de cet asservissement est qu'il n'est pas nécessaire de moduler en fréquence les lasers pour générer le signal d'erreur. La partie b) du dispositif expérimental présenté à la figure 2.15 a

permis de réaliser l'asservissement en phase. Les signaux de battement et de référence sont envoyés dans le comparateur de phase. Ce dernier effectue une comparaison de phase entre le signal de battement et le signal de référence généré par le synthétiseur. La boucle d'asservissement est constituée d'un étage proportionnel intégrateur et d'un étage de changement de signe du signal d'erreur. Deux amplificateurs AD797 qui servent pour le gain intégrateur et un amplificateur AD811 pour le gain proportionnel sont utilisés dans le circuit. Le signal de sortie qui sert de correction est réinjecté dans le QCL via une résistance de 500Ω pour convertir la tension de sortie du comparateur en courant. La valeur de cette résistance permet d'injecter quelques mA de courant de correction. La figure 2.36 présente le schéma de la boucle d'asservissement en phase du QCL sur le laser à CO_2 .

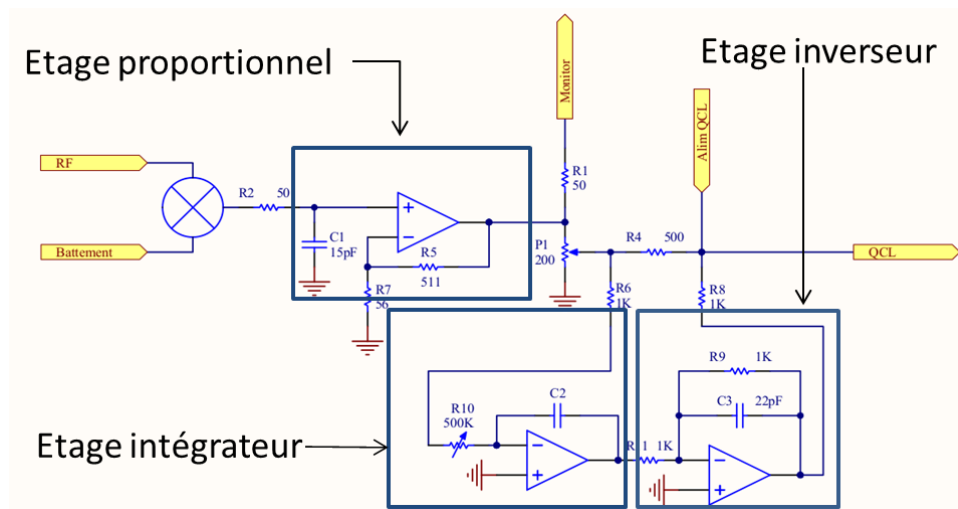


FIGURE 2.36 – Schéma de la boucle d'asservissement en phase constituée d'un proportionnel, d'un étage intégrateur et d'un étage de changement de signe

2.6.2 Résultats et performances

Des mesures de battement asservis en phase enregistrés avec une résolution de 30 kHz et 10 Hz ont été réalisées (voir figures 2.37 et 2.38). La fréquence centrale du battement est de 56 MHz correspondant à la fréquence de référence délivrée par le synthétiseur RF. L'analyse du battement entre le QCL et le laser à CO_2 (asservi sur OsO_4), enregistré avec une résolution 30 kHz, montre une bande passante d'asservissement d'environ 1,25 MHz et un rapport signal à bruit d'environ 57 dB. Cette bande passante est 5 fois supérieure à celle obtenue avec un QCL DFB à $4,3 \mu\text{m}$ [120] asservi sur une transition d'une raie de la molécule de CO_2 détectée en absorption saturée. La bande passante de l'asservissement obtenue dans [120] est interprétée comme une limite due à une fréquence de coupure thermique (induite par les fluctuations de charges), identifiée par

la rupture de pente observée sur la DSP de bruit de fréquence des QCL. Cet effet thermique est décrit dans les références [108] et [109]. Selon [120], le bruit de fréquence ne pourrait donc être corrigé au-delà de 250 kHz. Dans notre cas, cette rupture de pente se situe autour 300 kHz et le bruit de fréquence a été corrigé jusqu'à 1,25 MHz. L'interprétation de la limite de la bande passante de l'asservissement observée dans [120] est donc certainement erronée. Le battement présenté sur la figure 2.38 a été enregistré avec une résolution de l'analyseur de spectre 10 Hz. La largeur est ici limitée par l'analyseur lui même. La largeur du battement entre le QCL et le laser à CO₂ est donc probablement inférieure à 10 Hz. L'asservissement en phase semble ainsi assurer une très bonne recopie des performances du laser à CO₂ sur le QCL.

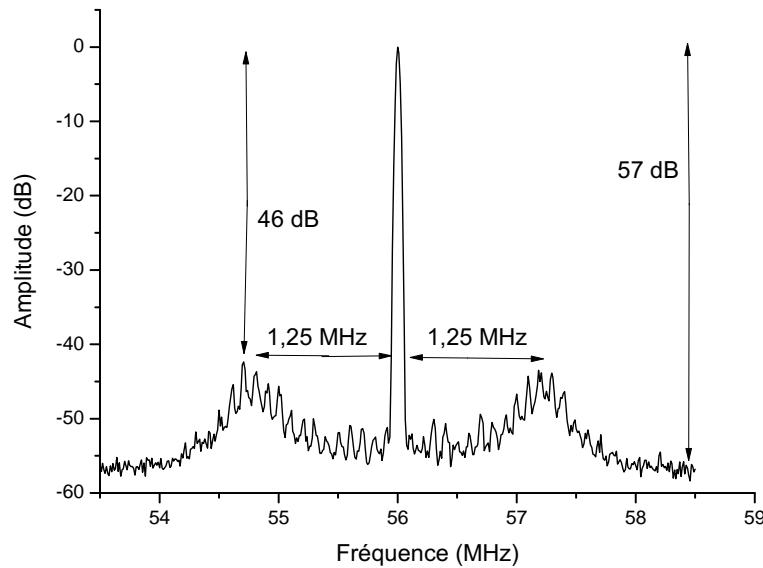


FIGURE 2.37 – Battement entre le QCL laser à CO₂ asservi en phase, enregistré avec une résolution de 30 kHz

Afin de caractériser les performances de l'asservissement, la DSP de bruit de phase du QCL asservi en phase sur le laser à CO₂ a été mesurée et utilisée pour calculer le pourcentage d'énergie concentrée dans la porteuse. La figure 2.39 présente la densité spectrale de bruit de phase du battement. Cette mesure a été réalisée à la sortie du comparateur de phase. Pour convertir les fluctuations de tension en fluctuations de phase, le battement a été simulé par un autre synthétiseur. Les signaux issus des deux synthétiseurs (pour simuler le battement) sont envoyés dans les entrées du comparateur de phase et le signal de sortie est visualisé à l'oscilloscope. La variation de la fréquence de l'un des synthétiseurs permet de mesurer l'excursion en tension correspondant à la conversion phase-tension. La conversion phase-tension est de 0,3 V/rad. L'oscillation

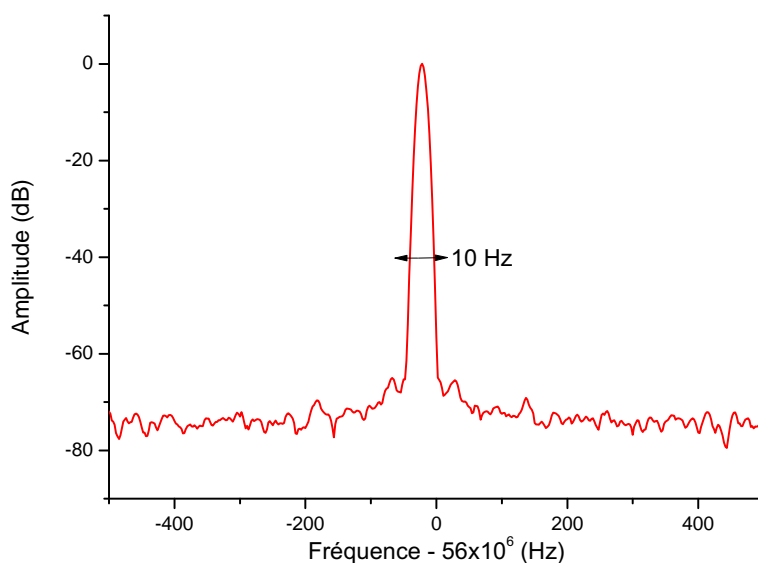


FIGURE 2.38 – Battement QCL laser à CO₂ asservi en phase, enregistré avec une résolution de 10 Hz ; L'échelle des fréquence est décalée de 56 MHz

autour de 1,25 MHz, observée sur le DSP de bruit de phase présentée à la figure 2.39 correspond à la bande passante de l'asservissement.

La qualité de la recopie de l'asservissement en phase peut être estimée en calculant l'énergie concentrée dans le pic central par intégration de la DSP de bruit de phase [121]. La densité spectrale de puissance du champ E peut s'écrire sous la forme :

$$S_E(f) \approx e^{-\varphi_{rms}^2} \delta(f) + S_\varphi(f) \quad (2.70)$$

où φ_{rms}^2 , δ et $S_\varphi(f)$ représentent respectivement le bruit de phase rms, la fonction Dirac de la porteuse et la densité spectrale de puissance de bruit de phase. φ_{rms}^2 est l'intégrale de la DSP de bruit de phase $S_\varphi(f)$. L'intégrale est calculée sur la gamme de fréquence comprise entre 1 Hz et 10 MHz. L'intervalle [1 Hz, 10 MHz] a été découpée en n intervalles et la méthode des trapèzes a été appliquée pour chacun d'entre eux. Les figures 2.40 et 2.41 présentent respectivement le bruit de phase rms et le pourcentage d'énergie concentrée dans la porteuse en fonction de la fréquence de coupure. Le pourcentage d'énergie concentrée dans la porteuse est donné par $100 \times e^{-\varphi_{rms}^2}$.

Le bruit de phase rms à 10 MHz qui est la borne supérieure de l'intégrale de la DSP de bruit phase est $\approx 0,017$ rad. Le pourcentage d'énergie concentrée dans la porteuse est alors donné par :

$$100 \times e^{-\varphi_{rms}^2} \approx 99,97\% \quad (2.71)$$

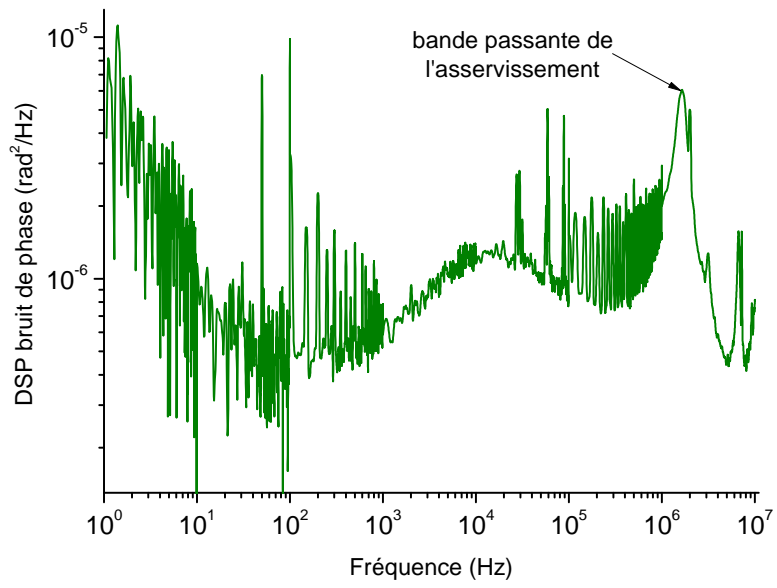


FIGURE 2.39 – Bruit de phase du signal de battement

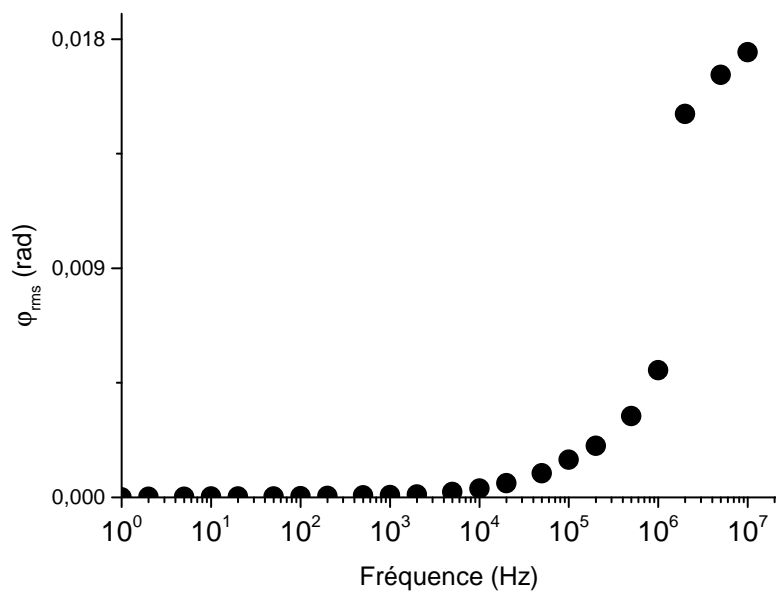


FIGURE 2.40 – Bruit de phase rms

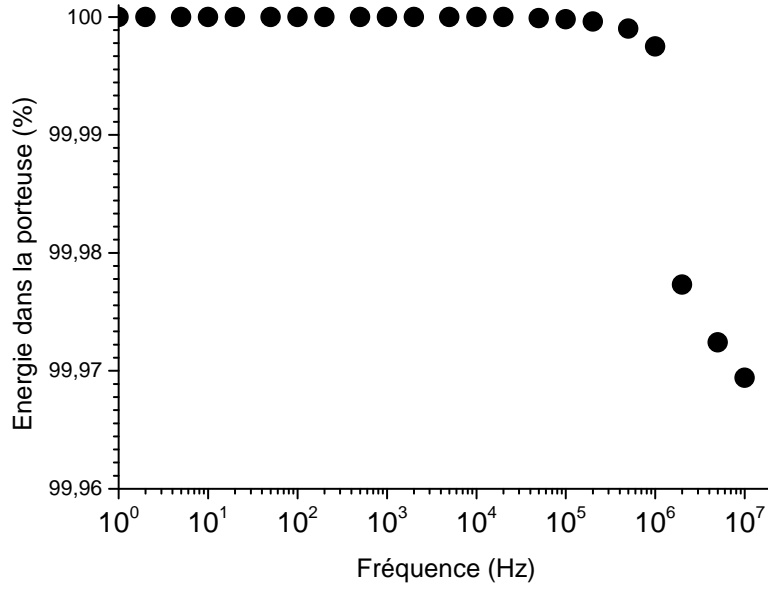


FIGURE 2.41 – Pourcentage d'énergie concentrée dans la porteuse

Par ailleurs une autre méthode peut être utilisée pour estimer le pourcentage d'énergie dans le pic central. En considérant le spectre de battement de la figure 2.37, le niveau de bruit sous la porteuse est de -46 dB. La densité spectrale de bruit de phase dans une bande passante de 30 kHz est :

$$S_{\varphi}(f) = \frac{10^{-4,6}}{3 \times 10^4} \approx 8,4 \times 10^{-10} \text{ rad}^2/\text{Hz} \quad (2.72)$$

La bande passante de l'asservissement $\Delta f = 1,25 \text{ MHz}$ permet de déterminer le bruit de phase rms [122] :

$$\varphi_{rms}^2 = 2 \times S_{\varphi}(f) \times \Delta f \approx 2,1 \times 10^{-3} \quad (2.73)$$

$$100 \times e^{-\varphi_{rms}^2} \approx 99,79\% \quad (2.74)$$

Les deux résultats obtenus avec deux méthodes différentes sont en très bon accord et montrent une bonne qualité de la recopie avec plus 99% de l'énergie dans le pic central et pour un battement de largeur inférieure à 10 Hz. Les propriétés spectrales du laser à CO₂ asservi sur OsO₄ sont donc transférées au QCL par l'asservissement en phase. Le tableau 2.2 compare les performances de notre QCL asservi en phase avec des résultats de la littérature (QCL DFB également asservis en phase).

Longueur d'onde	Largeur QCL	% d'énergie dans la porteuse	Référence de fréquence	Référence
10,35 μm	inférieur à 10Hz	99,97%	Laser à CO ₂ autour de 10 μm	[123]
9,1 μm	25 kHz	45%	Peigne de fréquence	[115]
9,2 μm	dans la gamme du kHz	plus de 99%	Laser à CO ₂ autour de 9 μm	[124]
4,3 μm	inférieure à kHz	73%	Source DFG	[125]

TABLE 2.2 – comparaison des performances de notre QCL asservi en phase avec d'autres QCL DFB asservis également en phase ; DFG : Difference-Frequency Generation

La qualité de recopie que nous avons obtenue, est comparable avec celle obtenue dans [124] mais notre QCL asservi en phase est spectralement bien plus étroite en recopiant un laser à CO₂ asservi sur OsO₄ de largeur inférieure à 10 Hz. La différence entre les largeurs de raie obtenues, s'explique principalement par le fait que nous disposons avec le laser à CO₂ d'un oscillateur de référence ultra-stable. L'analyse du tableau 2.2 montre également que le pourcentage d'énergie dans le pic central du battement entre notre QCL asservi en phase sur le laser à CO₂ est deux fois supérieur à celui de [115] et 1,37 fois à celui de [125]. Ceci s'explique par la plus large bande passante de notre asservissement, 1,25 MHz contre 250 kHz et 100 kHz pour [115] et [125]. L'asservissement en phase, a donc permis de transférer avec une grande qualité les propriétés spectrales du laser à CO₂ au QCL.

2.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation de la source QCL. Les mesures réalisées sur le QCL-LLH, sur les lasers à CO₂ et sur le QCL-HHL ont montré que notre QCL-LLH présente les meilleures caractéristiques en terme de bruit d'amplitude. Un gain de 30% a été obtenu sur le S/B par rapport au laser à CO₂. La mesure de la DSP de bruit de fréquence du QCL-LLH a également été réalisée et a permis d'observer la présence d'un bruit en 1/f à basse fréquence suivi d'une rupture de pente en 1/f² dans le spectre de bruit de fréquence, tendances qui ont été observées sur des lasers équivalents. La DSP de bruit de fréquence mesurée, est à un ordre de grandeur plus basse que les DSP publiées pour des lasers équivalents. Cela s'explique probablement par les rapports courant d'opération et courant seuil pour ces différents lasers. La mesure de la largeur de raie totale à mi-hauteur du QCL par battement avec le laser à CO₂ a été validée en exploitant la DSP de bruit fréquence par deux approches. La largeur du QCL libre observée dépend du temps d'observation et sa valeur minimale est autour de 10 kHz pour un temps d'observation de 0,1 ms. Cette étude a permis d'avoir une bonne connaissance des propriétés spectrales du QCL libre. L'asservissement en phase du QCL sur le laser à CO₂ (asservi lui-même sur une raie d'absorption saturée

de la molécule OsO_4), a ensuite été réalisé. Les performances spectrales du laser à CO_2 ont été transférées au QCL, ouvrant ainsi la voie vers l'utilisation des QCL pour des expériences de spectroscopie à haute résolution ou de métrologie des fréquences de haute précision.

Chapitre 3

Spectroscopie avec un QCL asservi en phase sur un laser à CO₂

Les molécules jouent un rôle important dans les expériences menées en physique fondamentale. Elles sont par exemple utilisées pour mesurer des valeurs de constantes fondamentales de la physique [49, 11] ou pour des tests de symétrie fondamentale comme le test de la non conservation de la parité dans les molécules chirales [87]. La disposition de sources ultra-stables pour mener à bien ces expériences de grande précision est plus que nécessaire. Les sources QCL sont un exemple et sont très prisées dans des applications en spectroscopie rovibrationnelle et présentent un intérêt majeur pour la spectroscopie de gaz atmosphérique [126, 127, 128, 129]. L'objet de ce chapitre est de présenter une première démonstration du potentiel des sources QCL pour des applications en spectroscopie moléculaire de haute résolution et en métrologie des fréquences. Les deux molécules choisies pour cette étude sont les molécules NH₃ et MTO, d'intérêt pour les projets de l'équipe MMTF de mesure de k_B et de mise en évidence de l'effet de NCP dans les molécules chirales.

3.1 Spectroscopie du NH₃ et MTO

3.1.1 Choix des molécules

L'ammoniac est un exemple de molécule très étudiée en spectroscopie moléculaire. C'est une toupie symétrique qui présente un spectre de rotation très simple particulièrement intéressant de par le mouvement d'inversion de la molécule par effet tunnel. L'étude du spectre de rotation-inversion de la molécule NH₃ a été historiquement un travail tant expérimental que théorique en spectroscopie moléculaire [52]. De nombreux travaux sur la spectroscopie de rotation-inversion et rovibrationnelle-inversion de la molécule d'ammoniac dans les domaines millimétrique, submillimétrique et infra-

rouge proche et lointain ont été ainsi publiés [130, 131, 132, 133, 134, 135]. Par ailleurs la molécule d’ammoniac est l’une des molécules les plus abondantes dans l’univers. Elle est par exemple présente dans l’atmosphère terrestre, dans l’atmosphère de Jupiter et dans l’atmosphère de Titan. Une connaissance approfondie du spectre de cette molécule est ainsi nécessaire pour une analyse et une interprétation de l’astrophysique et des observations planétaires. Dans le cadre de notre étude, la molécule d’ammoniac $^{14}\text{NH}_3$ a été choisie car c’est la molécule utilisée dans l’équipe pour la mesure de k_B . Elle possède des raies très intenses accessibles au laser à CO_2 . Le méthyltrioxorhénium (MTO) est une molécule test achirale dont les dérivés chiraux sont des candidats particulièrement intéressants pour l’expérience NCP [87]. Le MTO de formule CH_3ReO_3 , est une toupie symétrique allongée qui comporte 24 degrés de liberté et 18 modes de vibration. Les isotopologues $\text{CH}^{185}_3\text{ReO}_3$ et $\text{CH}^{187}_3\text{ReO}_3$ présentent tous les deux une bande d’absorption intense autour de $10\ \mu\text{m}$ correspondant à l’élongation de la liaison $\text{Re}=\text{O}$. Le MTO est utilisé dans l’équipe afin d’optimiser le dispositif expérimental en préparation d’expériences sur ses dérivés chiraux. Ceux-ci présentent potentiellement une grande stabilité au chauffage et sont utilisables dans des expériences en jet supersonique (température de sublimation inférieure à $100\ ^\circ\text{C}$). L’étude spectroscopique du MTO est un préalable à la future expérience NCP.

3.1.2 Dispositif expérimental

Le faisceau du QCL de puissance disponible de l’ordre $1\ \text{mW}$ (1000 fois plus importante que celle disponible en utilisant directement la bande latérale générée par le MEO pour la spectroscopie) est envoyé dans une cellule de $60\ \text{cm}$ de long contenant du NH_3 ou du MTO. Un chopper est ajouté sur le trajet du faisceau laser afin de le moduler en amplitude à une fréquence autour de $2\ \text{kHz}$. Le signal modulant est envoyé à l’entrée référence d’une détection synchrone (type STANFORD model SR830 DSP lockin-in Amplifier). Le signal d’absorption linéaire est détecté puis démodulé par la détection synchrone à $2\ \text{kHz}$. L’enregistrement de spectres se fait par un ordinateur qui communique avec la détection synchrone par GPIB. Afin d’enregistrer les spectres, la fréquence du QCL est asservie en phase (à l’aide de la méthode décrite dans la section 2.6) sur une bande latérale générée par un MEO piloté par un synthétiseur micro-onde balayable entre $8\ \text{GHz}$ et $18\ \text{GHz}$. Le balayage en fréquence de la bande latérale est réalisé par simple balayage de la fréquence du synthétiseur micro-onde. Ce balayage de la fréquence permet d’accorder en continue la fréquence du QCL jusqu’à $6\ \text{GHz}$, limitée par l’asservissement en phase. La fréquence du QCL peut être mise en coïncidence avec plusieurs raies du laser à CO_2 (R(6) et R(12) par exemple). Ici on se concentre sur la région R(6) où quelques raies de NH_3 (les raies saQ(6,3), saQ(6,2) et saQ(6,1)) et la bande intense du MTO (liaison $\text{Re}=\text{O}$) sont accessibles si la fréquence du QCL est asservie en phase sur la bande latérale négative du laser à CO_2 . Les spectres ont été enregistrés avec une constante de temps de détection de $30\ \text{ms}$ par pas de $500\ \text{kHz}$.

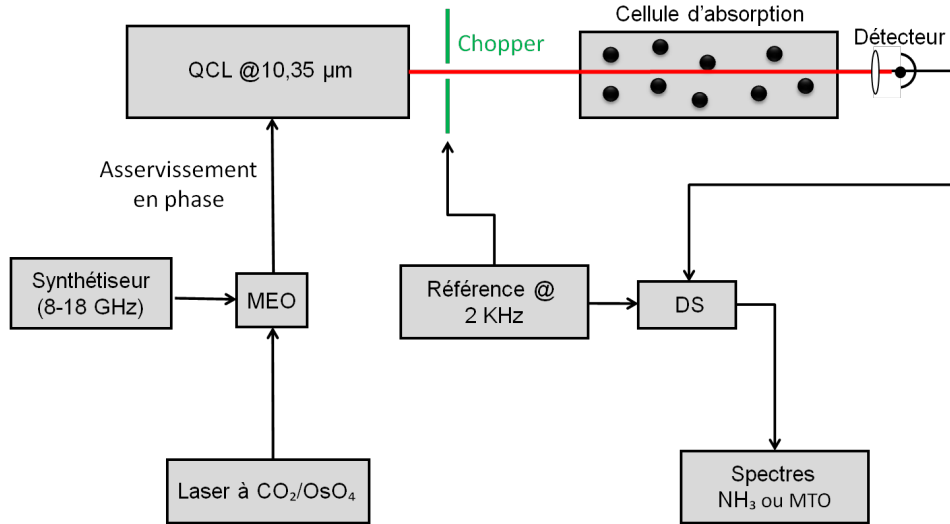


FIGURE 3.1 – Schéma du dispositif expérimental ; DS : détection synchrone

3.1.3 Spectroscopie de l'ammoniac

3.1.3.1 Spectres en absorption linéaire

Les résultats obtenus dans cette étude et qui seront présentés dans la suite constituent un premier test du potentiel du spectromètre QCL. Nous avons enregistré à ≈ 12 Pa (pression mesurée avec une jauge de pression) des spectres d'absorption linéaire des raies saQ(6,1), saQ(6,2) et saQ(6,3). La figure 3.2 présente un spectre d'absorption linéaire du NH_3 sur lequel apparaissent les raies saQ(6,3), saQ(6,2) et saQ(6,1). Une pente est observée car le QCL n'est pas asservi en intensité. Des oscillations de faibles amplitudes sont également observées sur la ligne de base. Celles-ci sont dues probablement à des retours optiques qui engendrent un effet Fabry-Pérot parasite.

Pour déterminer les fréquences centrales des raies, nous avons ajusté chaque raie individuellement par une équation globale qui combine un profil de Voigt (permettant d'ajuster le profil de chaque raie) et un polynôme de degré i (permettant d'ajuster la ligne de base). Cette équation globale ajustant chaque raie individuellement s'écrit sous la forme suivante :

$$g(\nu) = f(\nu) \text{Exp}[-\text{Voigt}(A, \nu, \nu_0, \Delta\nu, \gamma)] \quad (3.1)$$

où

$$\text{Voigt}(A, \nu, \nu_0, \Delta\nu_D, \gamma) = A \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\nu_D} \text{Re} \left[\text{Exp} \left[- \left(\frac{i\gamma + (\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right] \text{Erfc} \left[\left(\frac{\gamma - i(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \right) \right] \right] \quad (3.2)$$

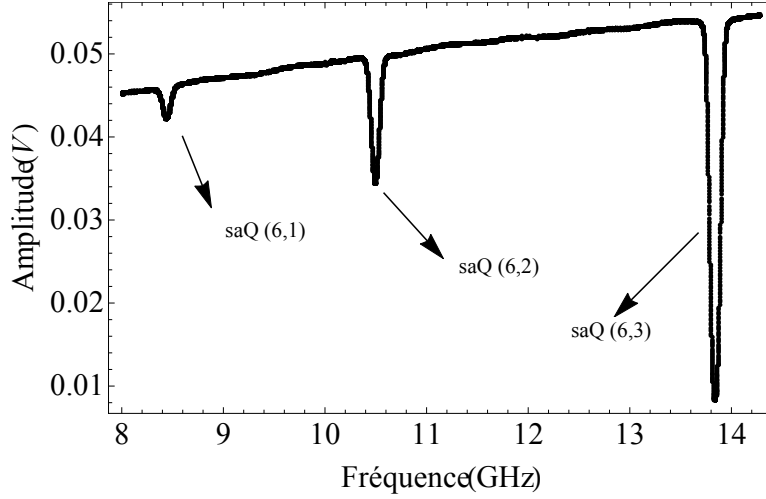


FIGURE 3.2 – Spectre d’absorption linéaire du NH_3 sur lequel apparaissent les raies saQ(6,3), saQ(6,2) et saQ(6,1), enregistré avec le spectromètre QCL : échelle de fréquence donnée par la fréquence du synthétiseur micro-onde ; balayage de la fréquence vers les fréquences décroissantes du synthétiseur micro-onde (respectivement vers les fréquences croissantes en échelle de fréquence absolue).

et

$$f(\nu) = \sum_{i=0}^n a_i \nu^i \quad (3.3)$$

Les paramètres A , ν_0 , $\Delta\nu_D$ et γ représentent respectivement l’amplitude, la fréquence centrale de chaque raie, la largeur Doppler et l’élargissement collisionnel et les a_i représentent les coefficients du polynôme. Dans l’ajustement, A , ν_0 , γ et les a_i ont été laissés libres tandis que $\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}}$ est fixée. La température de la cellule d’absorption et la masse moléculaire de l’ammoniac sont respectivement égales à 295 K et 17,03 unité de masse atomique. Afin de chercher la fonction ajustant au mieux la ligne de base, celle-ci a été ajustée par des polynômes d’ordre 1 à 5. La figure 3.3 qui présente les spectres expérimentaux des trois raies ainsi que les ajustements et les résidus associés en ajustant la ligne de base par un polynôme d’ordre 1 ou d’ordre 4 montre que l’amplitude des résidus est réduite et les structures sur la ligne de base disparaissent quand l’ordre du polynôme augmente.

Nous avons également constaté que les coefficients d’élargissement γ extraits de l’ajustement des trois raies convergent avec l’ordre du polynôme (voir figure 3.4). A partir des valeurs de γ obtenues en ajustant la ligne de base par un polynôme d’ordre 5 (où les γ convergent le plus : voir figure 3.4), les valeurs de la pression totale ont été extraites pour les trois raies en supposant que les valeurs des élargissements par pression ($d\gamma/dp$) sont égales à celles publiées dans [?] (entre 106 kHz/Pa et 130 kHz/Pa). Dans ce cas, les valeurs de la pression totale extraites pour les raies saQ(6,1), saQ(6,2) et saQ(6,3)

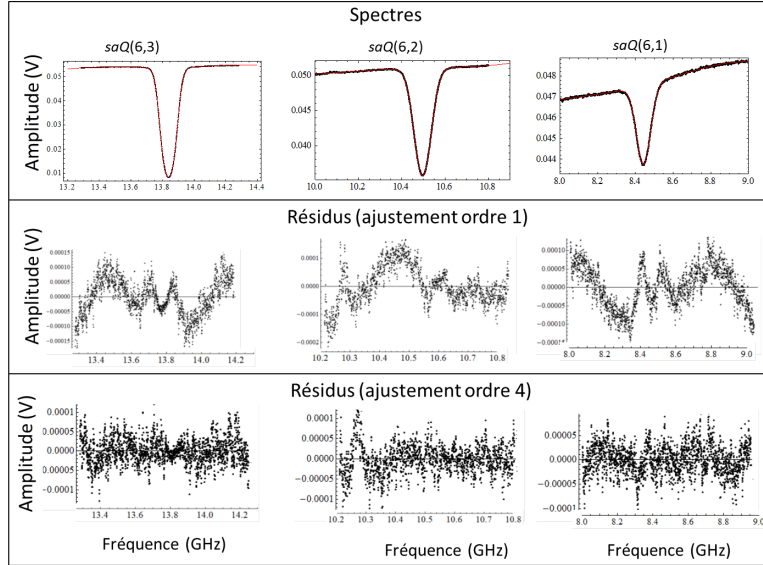


FIGURE 3.3 – Spectres expérimentaux des raies saQ(6,3), saQ(6,2) et saQ(6,1) et résidus associés à l’ajustement de la ligne de base par des polynômes d’ordre 1 et 4 et les raies par des profils de Voigt.

sont respectivement égales à $\approx 11,8$ Pa, $\approx 12,7$ Pa, $\approx 14,1$ Pa pour $d\gamma/dp=106$ kHz/Pa et pour $d\gamma/dp=130$ kHz/Pa les valeurs extraites sont de $\approx 9,6$ Pa, $\approx 10,4$ Pa et $\approx 11,5$ Pa pour les trois raies respectivement (avec une incertitude de $\pm 10\%$). Ces valeurs de pression totale extraites en considérant les valeurs des élargissements par pression publiées dans [?] sont compatibles avec la valeur de la pression mesurée par la jauge de pression (≈ 12 Pa).

De même les fréquences centrales de chaque raie extraites de l’ajustement (voir tableau 3.1) ont tendance à converger avec l’ordre du polynôme et sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature (voir section 3.1.3.2). Ces fréquences centrales présentées au tableau 3.1 sont données en échelle de fréquence absolue. La figure 3.5 présente le spectre d’absorption linéaire du NH_3 sur lequel apparaissent individuellement les raies saQ(6,3), saQ(6,2) et saQ(6,1) en échelle de fréquence absolue après renormalisation des données par la ligne de base déduite de l’ajustement par un polynôme d’ordre 5.

Sachant que les fréquences centrales extraites de l’ajustement convergent avec l’ordre du polynôme, pour être plus prudent nous avons pris la moyenne des trois fréquences centrales où la ligne de base est ajustée par des polynômes d’ordre 3, 4 et 5 et son incertitude est donnée en prenant la différence entre les valeurs extrêmes des fréquences centrales avec les incertitudes. Ces fréquences centrales des raies saQ(6,1), saQ(6,2) et saQ(6,3) ainsi égales à 28 958 981,270(180) MHz, 28 956 927,541(80) MHz et 28 953 694,001(20) MHz ont par la suite été comparées à celles trouvées dans la

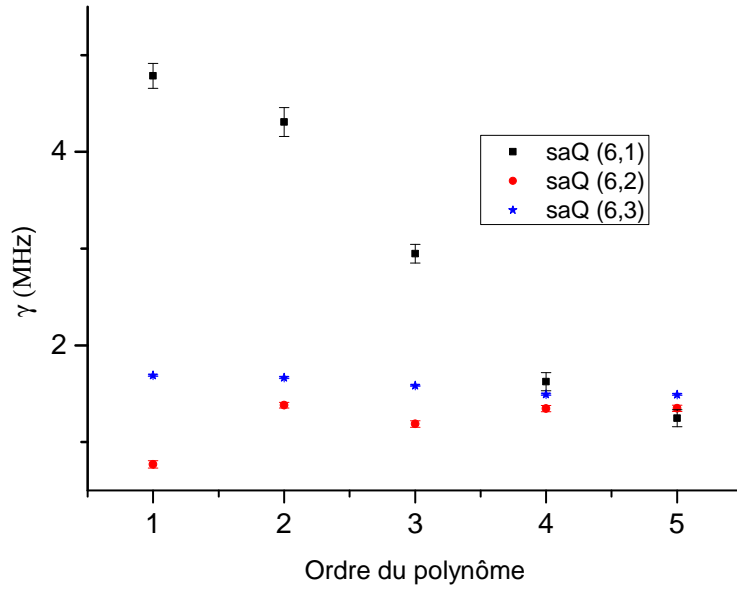


FIGURE 3.4 – Coefficient d’élargissement collisionnel des raies en fonction de l’ordre du polynôme

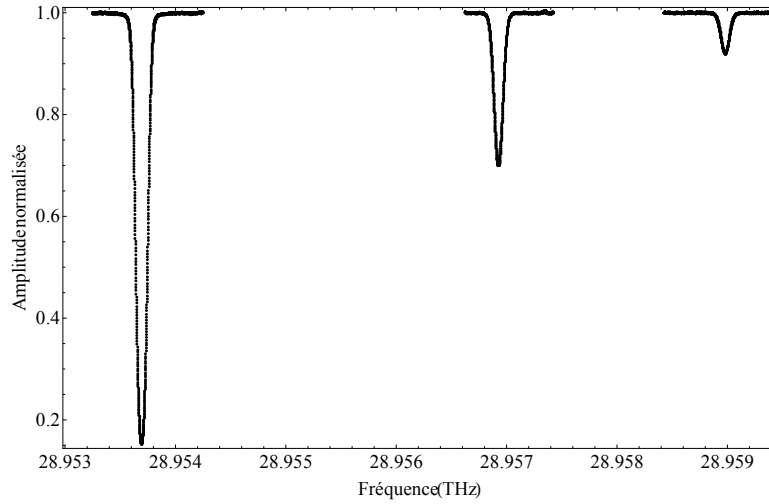


FIGURE 3.5 – Spectres expérimentaux normalisés des raies $saQ(6,3)$, $saQ(6,2)$ et $saQ(6,1)$ de la molécule de $^{14}\text{NH}_3$; l’axe des fréquences absolues est déduite de la différence entre la fréquence de la bande latérale négative sur laquelle la fréquence du QCL est asservie et la fréquence du battement autour de 55 MHz : $\nu_{QCL} = \nu_{\text{CO}_2/\text{OsO}_4} - \nu_{\text{MEO}} \pm \nu_{\text{battement}}$, avec $\nu_{\text{CO}_2/\text{OsO}_4} \approx 28\,967\,478,854$ MHz.

Ordre	ν_0 (MHz) <i>saQ(6,1)</i>	ν_0 (MHz) <i>saQ(6,2)</i>	ν_0 (MHz) <i>saQ(6,3)</i>
Ordre 1	28 958 981,587 (70)	28 956 927,434 (21)	28 953 693,979 (7)
Ordre 2	28 958 981,596 (70)	28 956 927,483 (14)	28 953 693,978 (7)
Ordre 3	28 958 981,231 (44)	28 956 927,508 (14)	28 953 694,006 (4)
Ordre 4	28 958 981,327 (37)	28 956 927,558 (13)	28 953 693,998 (4)
Ordre 5	28 958 981,253 (37)	28 956 927,558 (13)	28 953 693,998 (4)

TABLE 3.1 – Fréquences centrales absolues des trois du NH_3 mesurées avec le spectromètre QCL à 10 μm

littérature.

3.1.3.2 Comparaison des fréquences avec celles de la littérature

Le tableau 3.2 regroupe les fréquences mesurées dans [136, 14, 137] et celles mesurées avec notre QCL. Les fréquences centrales calculées par des méthodes ab initio dans [136] sont également présentées dans ce tableau. Les mesures de fréquences de transitions dans [136] ont été réalisées sur la bande ν_2 de $^{14}\text{NH}_3$ en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier. Dans [137], la fréquence de transition de la raie saQ(6,3) a été mesurée par la technique d'absorption saturée en utilisant un spectromètre basé sur un laser à CO_2 . Dans [14], le spectromètre laser à CO_2 de notre équipe présenté dans le chapitre 2 a permis de déterminer la fréquence de transition de la raie saQ(6,3).

Les figures 3.6, 3.7 et 3.9 présentent les comparaisons entre les fréquences de transition des raies saQ(6,1), saQ(6,2) et saQ(6,3) mesurées avec notre spectromètre QCL, mesurées dans [136, 14, 137] et celles calculées par des méthodes ab initio dans [136]. L'analyse de ces trois figures montrent que nos mesures de fréquences centrales des trois raies sont compatibles avec celles réalisées dans les références citées. Les incertitudes obtenues sur les fréquences centrales des raies saQ(6,1) et saQ(6,2) mesurées avec notre spectromètre QCL sont de l'ordre de 51 et 78 fois meilleures à celles mesurées dans [136] et pour la raie saQ(6,3), elle est de l'ordre 5 et 3,5 fois meilleure à celles mesurées dans les références [14] et [137] respectivement. On constate également que les écarts entre les fréquences centrales des raies saQ(6,1) et saQ(6,2) calculées dans [136] et mesurées avec notre QCL sont inférieurs (écarts $\approx 1,27$ MHz et $\approx 0,541$ MHz pour les fréquences centrales des deux raies respectivement) aux mêmes écarts de fréquences calculées et mesurées dans [136] (écarts ≈ 6 MHz et ≈ 7 MHz pour les fréquences centrales des deux raies respectivement).

Référence	ν_0 (MHz) saQ(6,1)	ν_0 (MHz) saQ(6,2)	ν_0 (MHz) saQ(6,3)
Valeurs calculées par méthode ab initio dans [136]	28 958 980	28 956 927	28 953 695
[136]	28 958 974(9)	28 956 934(6)	-
[14]	-	-	28 953 693,9(1)
[137]	-	-	28 953 694,010(70)
mesurée avec notre QCL	28 958 981,270(180)	28 956 927,541(80)	28 953 694,001(20)

TABLE 3.2 – Fréquences centrales des raies saQ(6,1), saQ(6,2) et saQ(6,3) de la molécule de NH₃ mesurées dans [136, 14, 137], calculées par méthode ab initio dans [136] et celles mesurées avec notre QCL

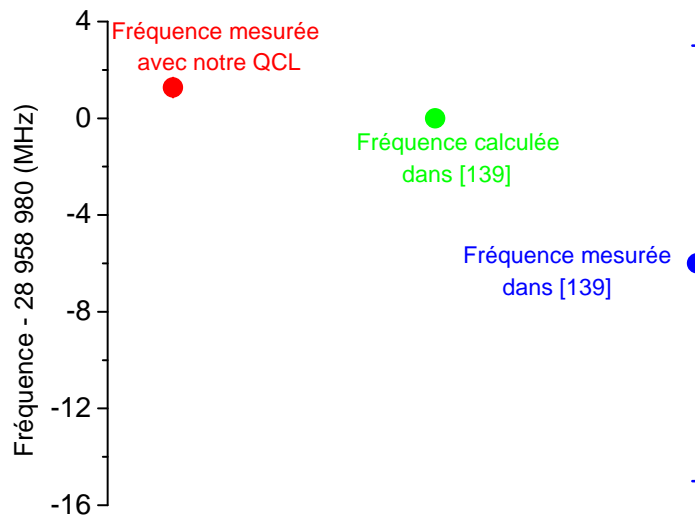


FIGURE 3.6 – Fréquence centrale de la raie saQ(6,1) mesurée avec notre QCL, mesurée et calculée par méthode ab initio dans [136].

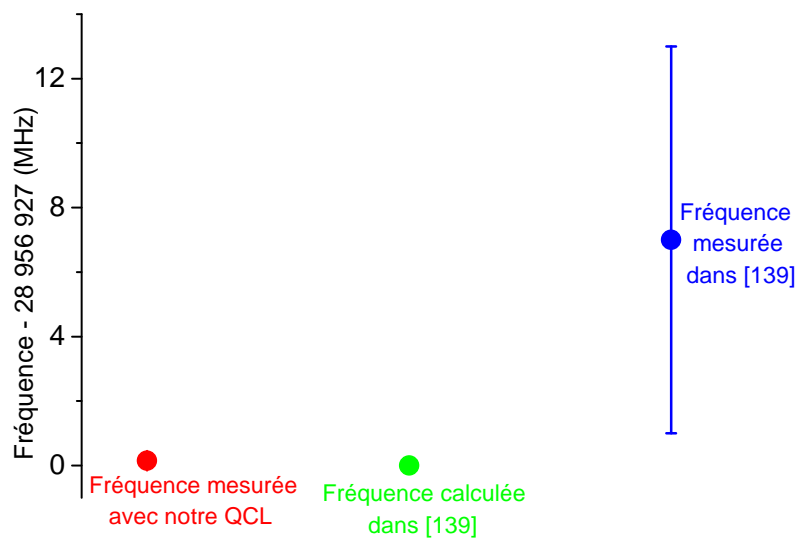


FIGURE 3.7 – Fréquence centrale de la raie saQ(6,2) mesurée avec notre QCL, mesurée et calculée par méthode ab initio dans [136].

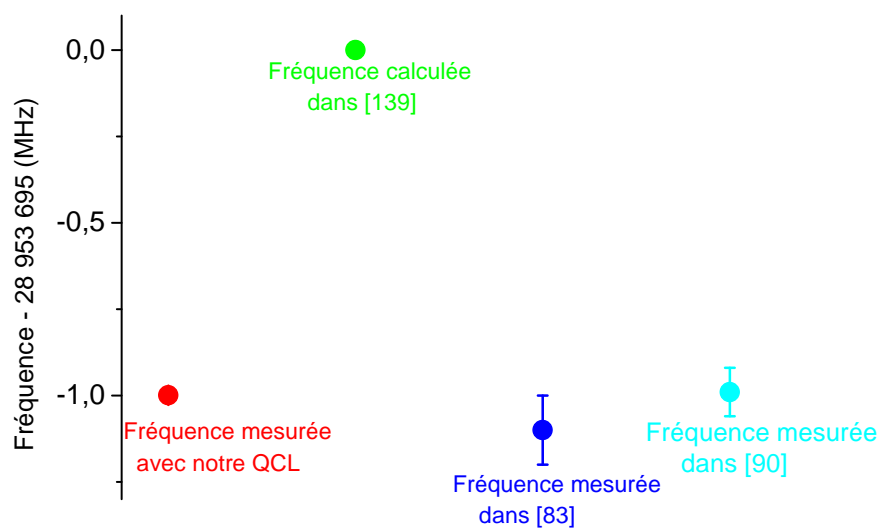


FIGURE 3.8 – Fréquence centrale de la raie saQ(6,3) mesurée avec notre QCL et mesurée dans [14, 137] et calculée par méthode ab initio dans [136].

Pour la raie saQ(6,3), on constate que l'écart entre la fréquence centrale calculée dans [136] et mesurée avec notre QCL (écart $\approx 0,999$ MHz) est comparable aux écarts entre cette même fréquence calculée et mesurée dans [137] (écart $\approx 0,990$ MHz) et dans [14] (écart $\approx 1,1$ MHz).

Les résultats obtenus (sur l'élargissement collisionnel et sur les fréquences centrales des raies) illustrent la nécessité pour les mesures des paramètres de l'ajustement numérique d'une prise en compte correcte de la ligne de base (par le choix d'un polynôme d'ordre suffisant pour sa modélisation). Nos mesures ont été réalisées à une pression ≈ 12 Pa. Les collisions moléculaires induisent un décalage par pression de la fréquence centrale. L'estimation de la fréquence centrale est donc potentiellement affectée d'un effet systématique. Une étude de la fréquence centrale en fonction de la pression permet d'estimer ce décalage par pression.

3.1.3.3 Spectres en absorption saturée

L'étude suivante de ce travail est de démontrer le potentiel de ce spectromètre en faisant de la spectroscopie à très haute résolution par l'absorption saturée. Cette expérience a été réalisée en utilisant le dispositif expérimental présenté à la figure 3.9. Pour s'affranchir de la ligne de base du spectre d'absorption linéaire et accroître le rapport signal à bruit, le signal a été détecté en modulation de fréquence. Le faisceau du QCL est modulé en fréquence via la modulation de la bande latérale sur laquelle il est asservi. Les fréquences de modulation sont choisies de telles sorte qu'elles soient très faibles par rapport à la bande passante de l'asservissement en phase afin de transférer sans déformation la modulation de la bande latérale au QCL. La modulation de fréquence pouvant être une source d'élargissement du signal, une étude préalable a été menée en fonction de la profondeur et de l'indice de modulation. Cette étude a permis de déterminer les paramètres expérimentaux permettant de ne pas induire de déformation du signal détecté. A chaque pression est ainsi associée une fréquence de modulation et une profondeur de modulation. La règle a été de choisir la profondeur de modulation entre $1/3$ et $1/4$ de l'élargissement attendu (≈ 100 kHz/Pa d'après [?]) et la fréquence de modulation égale à la moitié de la profondeur de modulation. La fréquence de modulation peut être choisie jusqu'à 47 kHz, limitée par la détection synchrone. Les figures 3.10 et 3.11 présentent un exemple de spectre d'absorption saturée de la raie saQ(6,3) enregistré dans ces conditions expérimentales (pression de 0,9 Pa, fréquence de modulation de 15 kHz, profondeur de modulation 30 kHz sur une plage de 10 MHz par pas de 20 kHz et une durée totale de balayage de 37 s avec une constante de détection synchrone de 30 ms) et le résidu obtenu en ajustant les données par une dérivée seconde lorentzienne montrant que ce profil reproduit correctement la forme de la raie. La dérivée seconde est utilisée parce qu'on détecte en harmonique 2 permettant de s'affranchir presque totalement de la ligne de base. L'expression du profil utilisé s'écrit sous la forme suivante :

$$Profil(\nu, \nu_0, \gamma) = s(\nu - \nu_0) + offset + A \frac{8(\nu - \nu_0)}{\pi ((\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2)^3} - \frac{2\gamma}{\pi ((\nu - \nu_0) + \gamma^2)^2} \quad (3.4)$$

où ν_0 , γ , A sont respectivement la fréquence centrale, l'élargissement collisionnel et l'amplitude. $s(\nu - \nu_0)$ et $offset$ sont les paramètres de la ligne de base (pente et offset). Tous ces 5 paramètres ont été laissés libres lors de l'ajustement des données expérimentales.

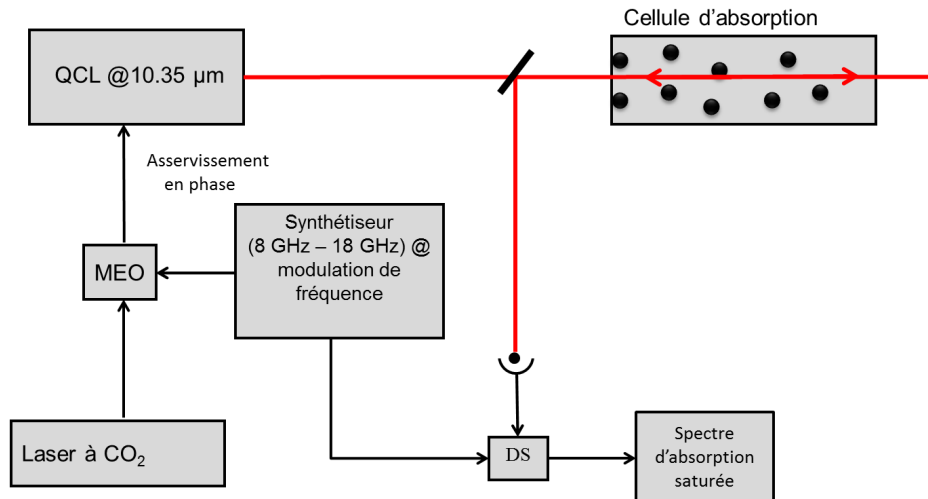


FIGURE 3.9 – Schéma du dispositif expérimental de l'expérience en absorption saturée : DS, Détection synchrone.

En appliquant la règle décrite ci-dessus (choisir la profondeur de modulation entre $1/3$ et $1/4$ de l'élargissement attendu ≈ 100 kHz/Pa d'après [?]) et la fréquence de modulation égale à la moitié de la profondeur de modulation), une étude en pression a été faite sur la raie saQ(6,3). Pour cette étude, des spectres d'absorption saturée ont été enregistrés et détectés en harmonique 2 en fonction de la pression de gaz contenu dans la cellule d'absorption dans les mêmes conditions d'enregistrement que celles du spectre présenté à la figure 3.10. La gamme de pression utilisée pour cette étude varie entre 0,9 Pa et 7 Pa. Plusieurs mesures ont ainsi été répétées pour la statistique. Pour chaque série de mesure la fréquence centrale extrapolée à pression nulle est déterminée en ajustant les données par une droite. La figure 3.12 présente ces fréquences centrales extrapolées à pression nulle.

La moyenne des fréquences centrales extrapolées à pression nulle est de : $\nu_0 = 28\,953\,693,931(20)$ MHz. Pour être plus conservateur nous avons déterminé l'incertitude sur la fréquence en prenant l'écart entre le premier point ayant la barre d'erreur supérieure la plus grande et l'avant dernier point ayant l'incertitude la plus

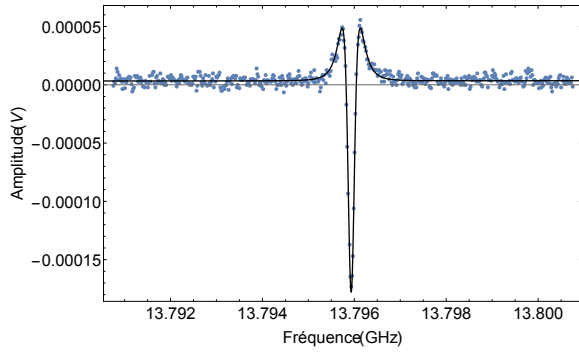


FIGURE 3.10 – Spectre d’absorption saturée de la raie $saQ(6,3)$ détecté en modulation de fréquence; Echelle de fréquence donnée par la fréquence du MEO piloté par le synthétiseur 8 GHz - 18 GHz

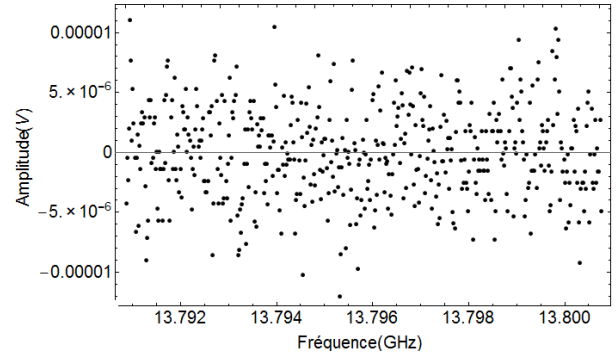


FIGURE 3.11 – Résidu obtenu après ajustement numérique du spectre d’absorption saturée

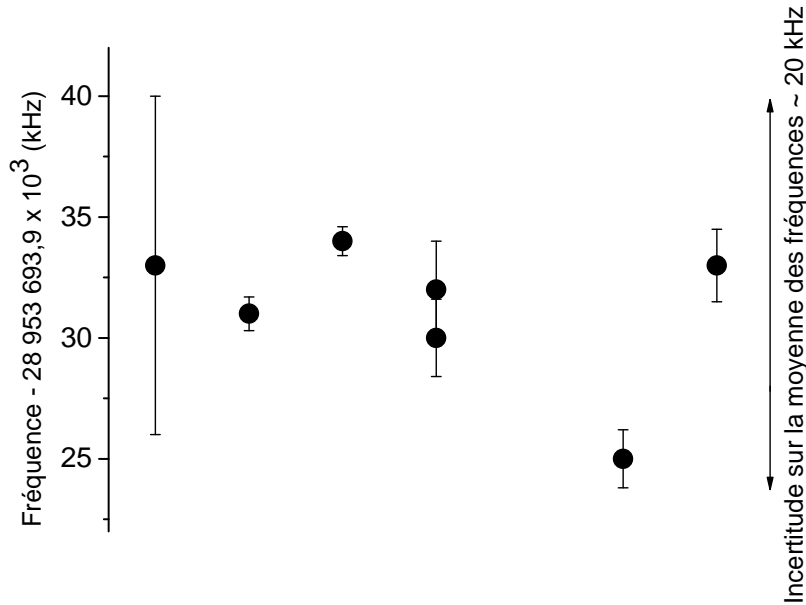


FIGURE 3.12 – Fréquences centrales extrapolées à pression nulle.

basse comme illustré sur la figure 3.12 en partant de la gauche vers la droite. Comme pour les fréquences, nous avons mesuré différents coefficients de décalage par pression pour chaque mesure variant entre 1 kHz/Pa et 6 kHz/Pa. Ce coefficient de décalage par pression a déjà été mesuré et publié (1,2(1) kHz/Pa) dans [?] et sa valeur

est comprise dans l'intervalle de nos mesures. La dispersion constatée sur les mesures pourrait s'expliquer par des effets systématiques pouvant impacter sur les mesures de fréquence centrales. L'étude de ces effets systématiques est en cours.

Une étude complémentaire de la largeur collisionnelle de la raie $saQ(6,3)$ en fonction de la pression a également été menée. La figure 3.13 représente l'évolution de la largeur en fonction de la pression. La pente de la régression linéaire permet de déterminer le coefficient d'élargissement collisionnel de la raie $saQ(6,3)$. La pente de la courbe de régression linéaire donne un coefficient d'élargissement par pression $\gamma_0=127(1)$ kHz/Pa. Ce coefficient d'élargissement est à comparer à la valeur de 120(3) kHz/Pa déjà mesurée avec notre spectromètre laser à CO_2 en absorption linéaire en modélisant la forme de la raie d'absorption par un profil de Voigt dépendant des vitesses [?]. Ces deux valeurs obtenues par des approches totalement différentes sont compatibles à 2σ .

Ces premiers résultats obtenus sur la spectroscopie du NH_3 démontrent ainsi le potentiel de notre spectromètre QCL pour la spectroscopie à haute résolution. Cependant il faudra étudier tous les effets systématiques (étude en cours) pouvant impacter sur la mesure des fréquences centrales des raie afin que celles-ci soient mesurées avec plus de précision.

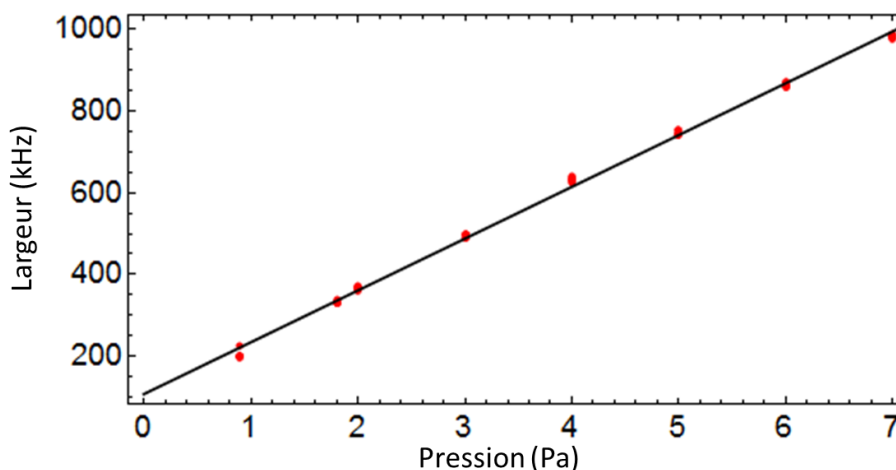


FIGURE 3.13 – Etude de la dépendance en pression de la largeur du signal d'absorption saturée de la raie $saQ(6,3)$

3.1.3.4 Spectres du MTO

La figure 3.14 présente un spectre d'absorption linéaire normalisé du MTO enregistré sur une plage de fréquence de plus de 6 GHz avec le spectromètre QCL. Ce signal d'absorption linéaire du MTO, a été comparé au spectre du MTO mesuré au synchrotron SOLEIL en collaboration avec Olivier Pirali de l'Institut des sciences moléculaires d'Orsay (ISMO), Pierre Asselin du Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réac-

tivité (LADIR) et collègues en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (TF). La figure 3.15 présente ce spectre du MTO enregistré sur une gamme de fréquence comprise entre 940 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} avec une résolution de 30 MHz. La transition sondée est la raie perpendiculaire antisymétrique $\text{Re}=\text{O}$ avec une structure PQR reconnaissable. La zone qui a été sondée au LPL correspond au maximum de la branche P à température ambiante.

Afin de comparer le spectre du MTO enregistré avec le spectromètre QCL sur une gamme de fréquence très restreinte (comprise entre $965,75\text{ cm}^{-1}$ et $965,88\text{ cm}^{-1}$) avec celui enregistré par TF, les données en absorbance du MTO (enregistré par TF) sont transformées en données en absorption en considérant uniquement un seul paramètre qui est le rapport des produits $P_{TF} \times L_{TF} / P_{QCL} \times L_{QCL}$ ($P_{TF}=0,4\text{ Pa}$, $L_{TF}=150\text{ m}$ et $P_{QCL}=4\text{ Pa}$, $L_{QCL}=60\text{ cm}$). La figure 3.16 présente les deux spectres du MTO dans les deux cas entre $965,75\text{ cm}^{-1}$ et $965,88\text{ cm}^{-1}$.

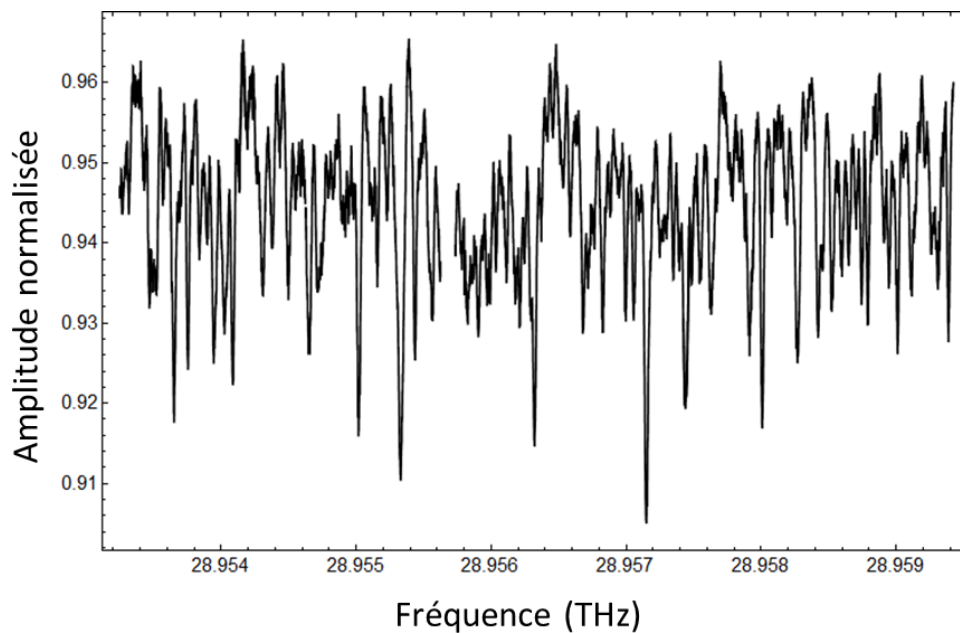


FIGURE 3.14 – Spectre d’absorption linéaire du MTO enregistré avec le spectromètre QCL du LPL

La comparaison des deux spectres présentés à la figure 3.16 montre qu’ils se recouvrent parfaitement et sont identiques. Sur deux systèmes de mesures complètement différents, le résultat est le même. Ce résultat obtenu montre que le spectromètre QCL est plus résolu et permet d’observer que tout le spectre du MTO enregistré par TF est du signal d’absorption en mettant en évidence des détails supplémentaires dans le spectre. Ce résultat très important, ouvre une perspective majeure pour la réalisation de l’expérience NCP. L’utilisation d’un QCL sur cette expérience en jet sera d’une grande importance car cela permettra de relâcher la forte contrainte spectrale jusqu’ici imposée par la plage d’émission restreinte du laser à CO_2 .

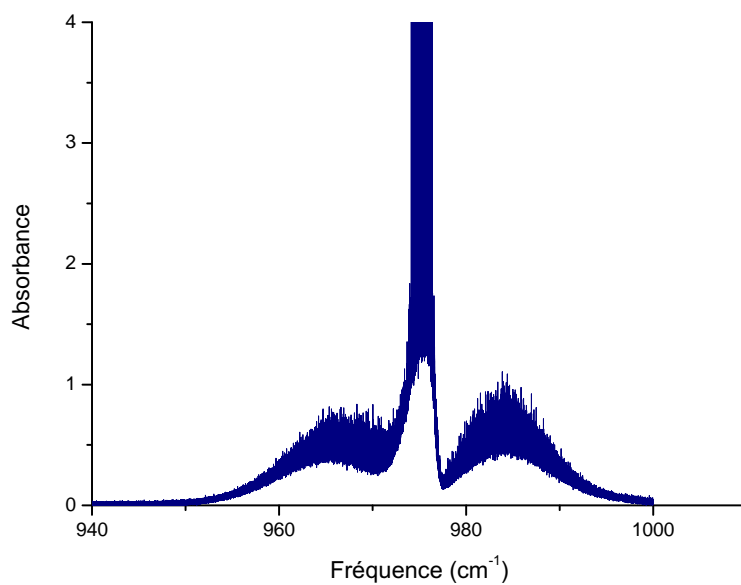


FIGURE 3.15 – Spectre du MTO enregistré au Synchrotron SOLEIL en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

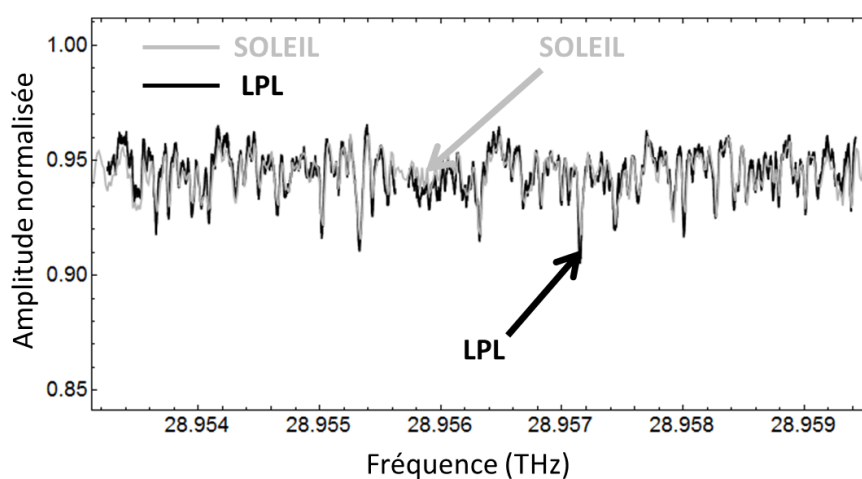


FIGURE 3.16 – Comparaison des spectres du MTO enregistrés au LPL (avec le spectromètre QCL) et au Synchrotron SOLEIL (avec un spectromètre TF).

3.2 Conclusion

Dans ce chapitre, les spectres du NH_3 et du MTO enregistrés sur plusieurs gigahertz avec le spectromètre QCL ont été présentés. Nous avons démontré le potentiel du spectromètre QCL en réalisant de la spectroscopie à très haute résolution. Les fréquences centrales des raies saQ(6,1) et saQ(6,2) de NH_3 ont été mesurées avec le spectromètre QCL avec des incertitudes respectivement 51 fois et 78 fois mieux que celles mesurées dans [136] et pour la raie saQ(6,3) sa fréquence centrale a été déterminée avec une incertitude de l'ordre de 5 fois et 3,5 fois mieux que celle mesurée respectivement dans [14] et [137]. Une résolution ≈ 200 kHz a été atteinte en réalisant une expérience d'absorption saturée. Par ailleurs la spectroscopie d'absorption linéaire du MTO a été réalisée avec le spectromètre QCL et le spectre obtenu est mieux résolu que celui enregistré avec un spectromètre à transformée de Fourier réalisé au synchrotron SOLEIL. Ce résultat permet de voir que tout le spectre du MTO enregistré par TF est bien du signal et non du bruit et des détails supplémentaires sur la structure de cette molécule sont également visibles. Les premiers résultats obtenus sur les molécules NH_3 et MTO démontrent l'intérêt de ce nouveau spectromètre QCL pour les deux projets de notre équipe. Au-delà cet outil pourrait être utilisé par la communauté des spectroscopistes pour déterminer des paramètres de raies moléculaires (fréquences centrales, élargissements collisionnels, coefficients de décalages par pression...etc).

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse ont eu pour principal objectif le développement d'un spectromètre basé sur un laser à cascade quantique. La motivation principale du développement de ce nouveau spectromètre a été de pallier les limites liées aux lasers à CO₂ utilisés sur les deux projets de l'équipe : la mesure de k_B par spectroscopie laser et la mise en évidence de l'effet NCP dans les molécules chirales. Le premier projet consistant à mesurer k_B par spectroscopie laser est une expérience qui repose sur l'enregistrement par spectroscopie laser du profil Doppler d'une raie isolée d'un gaz moléculaire maintenu à l'équilibre thermodynamique. La mesure de la constante de Boltzmann entre dans le cadre général de la redéfinition du kelvin, unité de système international. Le deuxième projet vise à mettre en évidence la différence de fréquence entre les transitions rovibrationnelles de deux énantiomères d'une molécule chirale, effet dû à la NCP.

Mon travail de thèse s'est appuyé sur les travaux antérieurs à mon arrivée dans l'équipe MMTF, qui avaient conduit au développement d'un dispositif expérimental basé sur un laser à CO₂ qui a permis d'enregistrer le profil d'absorption linéaire de NH₃ d'intérêt pour la mesure de k_B et d'engager une nouvelle expérience NCP en jet supersonique.

Le montage expérimental basé sur le laser à CO₂ a été amélioré lors de la thèse de C. Lemarchand pour conduire à la réduction de l'incertitude statistique au niveau de 6,4 ppm sur la mesure de k_B ce qui a permis d'étudier plusieurs effets systématiques susceptibles d'affecter la mesure. Au début de ma thèse, j'ai participé à une étude de la forme de la raie saQ(6,3) (dont la contribution au budget d'incertitude est estimée à 97%) à des pressions comprises entre 2 Pa et 20 Pa afin de déterminer le profil de raie le mieux adapté à l'ajustement de nos données expérimentales. Dans cette gamme de pression, il a été observé que la déviation de la raie saQ(6,3) observée lorsque les données expérimentales sont ajustées par un profil de Voigt est dominée par les effets dépendants des vitesses et non par l'effet Dicke. Cette étude nous a permis de montrer que l'incertitude expérimentale sur la largeur Doppler pouvait être améliorée d'un ordre de grandeur si les données expérimentales sont ajustées par un Voigt dépendant des vitesses au lieu d'un profil de Voigt. J'ai également participé à l'étude de l'impact de la chaîne de détection sur la forme de la raie. Cette étude a été menée en étroite collaboration avec F. Rohart du laboratoire Phlam (Physique des Lasers, Atomes et Molécules) à Lille et du groupe de L. Gianfrani à Naples. L'effet de la chaîne de détection sur la

forme de la raie a été modélisé par F. Rohart. Ce modèle a ensuite été confronté aux spectres enregistrés au LPL sur NH_3 et au MPML (Molecules and Precision Measurement Laboratory) sur H_2O . L'impact de la bande de détection a été quantifié pour différents paramètres : la fréquence de résonance, l'élargissement Doppler, l'élargissement collisionnel... etc. Cette étude nous a ainsi permis d'introduire dans notre budget d'incertitude l'impact de la chaîne de détection sur la mesure de k_B qui jusqu'ici n'était pas considéré.

La principale limite du spectromètre laser à CO_2 est sa très faible accordabilité en fréquence qui restreint notamment très fortement le choix des molécules d'étude pour l'expérience NCP. La plus grande partie de mon travail de thèse a été donc consacrée au développement d'un spectromètre basé sur un laser à cascade quantique pour pallier ces limites afin de lever cette contrainte.

La première partie du travail a consisté en la mise en place d'un nouveau dispositif expérimental et la caractérisation de la source QCL libre. Les mesures réalisées sur notre QCL de montage LLH, sur nos lasers à CO_2 et sur un QCL de montage HHL du GSMA à Reims montrent que notre QCL-LLH présente les meilleures caractéristiques en terme de bruit d'amplitude. Le rapport signal à bruit obtenu avec le QCL est meilleur que ceux des lasers à CO_2 (avec un gain de 30% par rapport au laser à CO_2). Ce gain supplémentaire pourrait permettre de réduire encore l'incertitude statistique sur la mesure de k_B . La mesure de la DSP de bruit de fréquence du QCL-LLH a également été réalisée et a permis d'observer la présence d'un bruit en $1/f$ à basse fréquence suivi d'une rupture de pente en $1/f^2$ dans le spectre de bruit de fréquence, tendances qui ont été observées sur des lasers équivalents. La DSP de bruit de fréquence mesurée, est un ordre de grandeur inférieure aux DSP publiées pour des lasers équivalents. Cela s'explique probablement par les rapports courant d'opération et courant seuil pour ces différents lasers. La mesure de la largeur de raie totale à mi-hauteur du QCL par battement avec le laser à CO_2 a été validée en exploitant la DSP de bruit fréquence. La largeur du QCL libre observée dépend du temps d'observation et sa valeur minimale est autour de 10 kHz pour un temps d'observation de 0,1 ms. Cette étude a permis d'avoir une bonne connaissance des propriétés spectrales du QCL libre.

L'asservissement en phase du QCL sur le laser à CO_2 ultra-stable (asservi sur une raie d'absorption saturée de la molécule OsO_4), a ensuite été réalisé. Une bande passante de 1,25 MHz est obtenue. Une très bonne qualité de recopie est obtenue en transférant plus de 99% de l'énergie dans le pic central et pour un battement entre le QCL et le laser à CO_2 de largeur inférieure à 10 Hz.

Les performances spectrales de notre QCL asservi en phase sur le laser à CO_2 comparées à celles publiées dans la littérature montrent que celui-ci présente des caractéristiques spectrales meilleures. Les performances spectrales du laser à CO_2 ainsi transférées au QCL, ouvrent la voie à l'utilisation des QCL pour des expériences de spectroscopie à haute résolution ou de métrologie des fréquences de haute précision. Le potentiel du spectromètre QCL a été testé ensuite en réalisant la spectroscopie de

NH₃ et du MTO, molécules d'intérêt pour les projets de mesure de k_B et de l'expérience NCP. Les fréquences centrales des raies saQ(6,1) et saQ(6,2) de NH₃ ont été mesurées avec le spectromètre QCL avec des incertitudes respectivement 51 et 78 fois meilleures que celles mesurées dans [136] et pour la raie saQ(6,3) sa fréquence centrale a été déterminée avec une incertitude de l'ordre de 5 et 3,5 fois meilleure que celle mesurée respectivement dans [14] et [137]. Une résolution ≈ 200 kHz a été atteinte en réalisant une expérience d'absorption saturée. La spectroscopie d'absorption linéaire du MTO a également été réalisée avec une résolution meilleure que celle réalisée avec un spectromètre à transformée de Fourier au synchrotron SOLEIL. Ce résultat permet d'observer que tout le spectre du MTO enregistré par TF est bien du signal d'absorption en mettant en évidence des détails supplémentaires dans le spectre. Les premiers résultats obtenus sur les molécules NH₃ et MTO démontrent d'ores et déjà l'intérêt de ce nouvel outil pour les deux projets de notre équipe.

Au delà des projets de l'équipe, cet outil pourrait également être mis à profit pour la détermination de paramètres de raies moléculaires (fréquences centrales, élargissements collisionnels, coefficients de décalages par pression...etc) d'intérêt pour la communauté des spectroscopistes.

Annexe

Annexe A

Modélisation de la forme de raie

A.1 L'absorption linéaire

En absorption linéaire, la variation de la puissance laser $P(z, \omega)$ au cours de la propagation selon l'axe z dans un gaz moléculaire s'écrit [138] :

$$dP(z, \omega) = -\alpha P(\omega) dz \quad (\text{A.1})$$

où $\alpha(\omega)$ représente le coefficient d'absorption du gaz moléculaire à la pulsation ω . L'interaction d'un champ laser avec une molécule peut être décrite en l'absence de saturation par la loi de Beer-Lambert (par intégration sur une longueur d'absorption L l'équation A.1) :

$$P(L, \omega) = P(0, \omega) e^{-\alpha(\omega)L} \quad (\text{A.2})$$

L'ensemble des effets contribuant à la forme de raie, est contenu dans l'absorbance $A(\omega)$. La détermination de l'évolution temporelle de l'opérateur densité $\rho(t)$ à partir de sa distribution initiale $\rho(0)$, peut conduire au calcul de l'absorbance. Soit un champ laser en interaction avec un système à deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ respectivement, d'énergie E_a et E_b . En considérant une transition isolée où les transitions avoisinantes sont suffisamment éloignées pour ne pas impacter sur la forme de raie, l'absorbance s'écrit [139] :

$$A(\omega) = \frac{4\pi^2 \alpha N d_{ab}^2 \omega L e^{(-E_a/k_B T)}}{Z_{int}} \times \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} e^{-i(\omega - \omega_{ab})t} \phi(t) dt \quad (\text{A.3})$$

où ω est la pulsation du laser, $\omega_{ab} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$ la pulsation de la raie moléculaire, N la densité moléculaire, $\alpha = e^2 / 4\pi\epsilon_0 \hbar c$ la constante de structure fine, Z_{int} la fonction de partition interne et $d_{ab} = \mu_{ab} / e$ (μ_{ab} est le moment de transition, à priori égal à la somme entre le moment dipolaire permanent de la molécule et du moment dipolaire induit par le milieu environnant). L'équation A.3 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$A(\omega) = A_{int}I(\omega) \quad (\text{A.4})$$

où A_{int} est l'absorbance intégrée et $I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} e^{-i(\omega-\omega_{ab})t} \phi(t) dt$ est le profil d'absorption normalisé donné par la transformée de Laplace de la fonction d'autocorrélation du dipôle optique $\phi(t)$. Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire la fonction d'autocorrélation du dipôle optique en fonction des hypothèses considérées pour décrire les collisions entre molécules.

A.2 Profils de raie de raie en absorption linéaire

A.2.1 Le profil Doppler

A la limite où la pression de gaz moléculaire tend vers 0, les collisions intermoléculaires deviennent négligeables et les molécules se propagent librement. La position $r(t)$ de chaque molécule se déplaçant avec une vitesse \vec{v} à un temps t est donnée par $r(t) = \vec{v} t$. L'effet Doppler se traduit par un décalage de la fréquence d'absorption ω_{ab} d'une transition entre deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$:

$$\omega'_{ab} = \omega_{ab} + \vec{k} \cdot \vec{v} = \omega_{ab} \left(1 \pm \frac{v_z}{c} \right) \quad (\text{A.5})$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et v_z la composante de la vitesse selon la direction de propagation de l'onde électromagnétique. La distribution gaussienne de Maxwell-Boltzmann des vitesses des particules décrit la forme de la raie à l'équilibre thermodynamique T :

$$f_M(\vec{v}) d^3 \vec{v} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} u} \right) e^{-\frac{v^2}{u^2}} d^3 \vec{v} \quad (\text{A.6})$$

où $u = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ est la vitesse la plus probable et v la vitesse des molécules. L'effet Doppler dépendant de v_z , la distribution en vitesse A.6 correspond à une distribution en fréquence dans le domaine spectral. La fonction d'autocorrélation classique s'écrit alors :

$$\phi_{ext}^D(t) = \left\langle e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{v} t)} \right\rangle = e^{-(\Delta\omega_D t/2)^2} \quad (\text{A.7})$$

La distribution de Maxwell-Boltzmann A.6 et $\Delta\omega_D = \omega_{ab} \frac{u}{c} = \omega_{ab} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$, permet d'effectuer la moyenne sur les vitesses. Après intégration sur ω , l'expression du profil Doppler normalisé est obtenue par la transformée de Fourier $\phi_{ext}^D(t)$:

$$I_D(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} e^{-i(\omega-\omega_{ab})t} \phi_{ext}^D(t) dt = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\omega_D} e^{-\left(\frac{\omega-\omega_{ab}}{\Delta\omega_D}\right)^2} \quad (\text{A.8})$$

Le profil obtenu est donc une gaussienne (les collisions ne sont pas prises en compte), caractérisé par une demi-largeur à $1/e$ donnée par $\Delta\omega_D = 2\pi \times \Delta\nu_D$. Ainsi, l'effet Doppler entraîne un élargissement inhomogène et symétrique de la forme de raie de part et d'autre de la fréquence de résonance ω_{ab} . Cet élargissement est indépendant de la pression, augmente avec la température, et diminue avec la masse de la molécule.

A.2.2 Au-delà du profil Doppler : le profil de Voigt

En pratique la forme de la raie est bien plus complexe qu'une simple gaussienne et son étude nécessite une prise en compte de nombreux effets physiques susceptibles d'élargir la raie d'absorption. Les collisions entre particules contribuent majoritairement à l'élargissement de la raie (élargissement par pression). Une façon d'étudier l'influence des collisions entre molécules sur la forme de raie, est d'étudier comment celles-ci modifient la phase du dipôle optique. On parlera de collisions déphasantes et de relaxation du dipôle. Dès lors, on distinguera les molécules optiquement actives en interaction avec le rayonnement laser des molécules perturbateurs avec lesquelles elles entrent en collisions (qui peuvent être ou non des molécules optiquement actives). Les mécanismes de relaxation du dipôle pour une molécule optiquement active en interaction avec le rayonnement, peuvent s'illustrer en s'intéressant aux échanges d'énergie entre cette molécule et les molécules perturbatrices avec lesquelles elle entre en collision. Ces échanges d'énergie, se font de manière élastique et inélastique. L'état interne de la molécule à travers des échanges d'énergie rotationnelle, vibrationnelle et translationnelle, est modifié par les collisions inélastiques. Ainsi, les temps de vie Δt des états initiaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ de la transition sondée sont raccourcis. Le raccourcissement du temps de vie correspond à un élargissement collisionnel exprimé par $(\Delta t_a)^{-1} + (\Delta t_b)^{-1}$. L'intervalle de temps entre deux collisions τ_0 , donne les temps de vie Δt_a et Δt_b étant donné que les collisions ont lieu pendant les échanges d'énergie. Une demi-largeur $\Gamma_i \approx 1/\tau_0$ proportionnelle à la densité de molécules environnantes, caractérise l'élargissement collisionnel. Cet élargissement est homogène car il affecte toutes les classes de vitesse de la même manière. Un coefficient d'élargissement collisionnel $\gamma_0^i = \Gamma_i/2\pi P$ (en Hz/Pa) dont la valeur dépend des perturbateurs, caractérise ainsi l'effet des collisions sur la largeur de raie. La densité moléculaire pour une pression donnée diminue lorsque la température augmente conduisant à une décroissance de γ_0^i en fonction de la température (en T^{-n}). Un décalage Δ_i de la fréquence d'absorption également proportionnel à la densité des molécules environnantes, est par ailleurs induit par les collisions. Un coefficient de décalage collisionnel en fréquence $\delta_0^i = \Delta_i/2\pi P$ (en Hz/Pa), est ainsi introduit et peut être positif ou négatif. Des mécanismes de relaxation élastique contribuent également à l'élargissement de la forme de raie et au décalage de la fréquence de transition. Un déphasage vibrationnel lié aux différentes sources d'anharmonicité vibrationnelle au sein de la molécule et de possibles réorientations de la molécule sont à l'origine de ces processus. La fonction de corrélation de la molécule liée aux degrés

de libertés internes en négligeant l'agitation thermique des molécules, s'écrit :

$$\phi_{int}(t) = e^{i\langle\varphi(t)\rangle} \quad (\text{A.9})$$

où $\langle\varphi(t)\rangle$ est un nombre complexe représentant le changement de phase moyen du dipôle dû aux collisions pour la transtion considérée. La partie imaginaire de $\langle\varphi(t)\rangle$ est son décalage collisionnel Δ et sa partie réelle est le temps de décroissance Γ du dipôle.

$$\phi_{int}(t) = e^{-(\Gamma+i\Delta)t} \quad (\text{A.10})$$

Le profil normalisé de Lorentz est obtenu par la transformée de Laplace de l'équation A.10 :

$$I_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_{ab} - \Delta)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{A.11})$$

où $\Delta = 2\pi\delta = 2\pi\delta_0 P$ est le décalage collisionnel et $\Gamma = 2\pi\delta = 2\pi\delta_0 P$ la demi-largeur collisionnelle à mi-hauteur à la pression totale P .

Le profil de Voigt décrit le profil obtenu lorsque sont prises en compte à la fois le profil Doppler (agitation thermique) et le profil de Lorentz (relaxations du dipole). Le profil de Voigt est donc une convolution entre un profil Doppler et un profil de Lorentz. La forme de raie est ainsi la transformée de Laplace des deux fonctions d'autocorrélation $\phi_{ext}^D(t)$ et $\phi_{int}(t)$. Après intégration selon ω , l'expression du profil normalisé s'écrit sous la forme suivante [140, 141] :

$$I_V(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_D(\tilde{x}) I_L(x - \tilde{x}', y) d\tilde{x}' = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta \omega_D} \text{Re} [w(x, y)] \quad (\text{A.12})$$

où $\tilde{x} = \frac{\omega - \omega_{ab}}{\Delta \omega_D}$, $x = \frac{\omega - \omega_{ab} - \Delta}{\Delta \omega_D} = \tilde{x} - s$, $y = \frac{\Gamma}{\Delta \omega_D}$, et $w(x, y)$ la fonction de probabilité complexe est donnée par :

$$w(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{x - t + iy} dt \quad (\text{A.13})$$

Le profil de Voigt est symétrique de part et d'autre de la fréquence de transition. Le coefficient de décalage en fréquence Δ décale la fréquence centrale du profil de Voigt mais ne modifie pas sa largeur.

A.2.3 Au-delà du profil de Voigt

A.2.3.1 Prises en compte de l'effet Dicke

Les collisions peuvent modifier le vecteur vitesse \vec{v} des molécules optiquement actives et entraîner un rétrécissement de la largeur Doppler, le rétrécissement Dicke. Le profil de Voigt ne prend pas en compte cet effet qui impacte sur la forme de raie. Plusieurs

théories ont été développées afin de décrire la manière dont \vec{v} peut être modifiée par les collisions. Dicke a introduit [42] la prise en compte du changement des vecteurs vitesse des molécules optiquement actives dans la modélisation des profils de raie moléculaire. Cette étude théorique démontre que le rétrécissement de la largeur Doppler est sensible lorsque le libre parcours moyen des molécules est inférieur à la longueur d'onde de la radiation. La densité de probabilité par unité de temps $A(\vec{v}', \vec{v})$ de changement de vitesse $\vec{v}' \rightarrow \vec{v}$ par les collisions permet d'illustrer simplement cet effet (avec \vec{v}' et \vec{v} respectivement les vitesses avant et après collision). Le profil de raie est donc modifié par les collisions car l'effet Doppler est modifié $\omega_{ab}v'_z/c \rightarrow \omega_{ab}v_z/c$. La densité de probabilité doit satisfaire la condition d'équilibre et la distribution des vitesses à l'équilibre thermodynamique reste décrite par la statistique Maxwell-Boltzmann :

$$A(\vec{v}', \vec{v})f_M(\vec{v}') = A(\vec{v}, \vec{v}')f_M(\vec{v}) \quad (\text{A.14})$$

La composante suivant v_z le long de la direction de propagation suit l'équation (la distribution des vitesses est isotrope) :

$$A(\vec{v}_z, \vec{v}'_z) = A(\vec{v}'_z, \vec{v}_z)e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_z'^2 - v_z^2)} \quad (\text{A.15})$$

Les collisions favorisent ainsi la réduction de la valeur absolue de l'effet Doppler car les collisions réduisant $|v_z|$ sont les plus probables ($f_M(v_z)$ est une fonction décroissante en $|v_z|$). Le terme de rétrécissement Dicke s'explique donc par le fait que les transferts de classe de vitesse induits par collision sont plus probables des ailes de raie vers le centre. Le premier profil de raie modélisant le rétrécissement Dicke a été décrit par Wittke et Dicke dans l'approximation où les molécules optiquement actives sont dans un régime de diffusion [142]. En supposant que le déphasage du dipôle est négligeable, la fonction d'autocorrélation ne s'écrit plus comme en A.7 mais :

$$\phi_{ext}^D(t) = \langle e^{-ikz(t)} \rangle = e^{(-k^2 \langle z(t)^2 \rangle / 2)} \quad (\text{A.16})$$

La fonction d'autocorrélation présente une décroissance exponentielle en décrivant le mouvement des molécules par l'équation de diffusion, $\langle z(t)^2 \rangle = 2Dt$ ($D = D_0P$ est le coefficient de diffusion à la pression P) :

$$\phi_{ext}^{Diff}(t) = e^{-k^2 Dt} \quad (\text{A.17})$$

Le profil de raie normalisé dû aux collisions dans l'approximation de diffusion est obtenu par transformée de Laplace de l'équation A.17 :

$$I_{Diff}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{k^2 D_0 / P}{(\omega - \omega_{ab})^2 + (k^2 D_0 / P)^2} \quad (\text{A.18})$$

Ce profil n'est plus gaussien mais lorentzien et est valide uniquement pour des pressions compatibles avec l'approximation de diffusion. La demi-largeur de $I_{Diff}(\omega)$, $k^2 D_0 / P$

diminue avec la pression, en accord avec le rétrécissement Dicke.

Par ailleurs toujours dans le cadre de l'approximation de diffusion, les collisions déphasantes et les collisions modifiant les vitesses peuvent être prises en compte simultanément. Si le déphasage du dipôle et le changement de vitesse de la molécule ne se produisent pas pour une même collision (aucune corrélation statistique), la fonction d'autocorrélation s'écrit [142] :

$$\phi_{Dicke} = \phi_{ext}^{Diff}(t)\phi_{int}^{Diff}(t) \quad (\text{A.19})$$

Le profil de Dicke normalisé est obtenu par transformée de Laplace de l'équation A.21 :

$$I_{Dicke}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{k^2 D_0 / P + \Gamma}{(\omega - \omega_{ab} - \Delta)^2 + (k^2 D_0 / P + \Gamma)^2} \quad (\text{A.20})$$

Le profil de raie décrit seulement le profil de raie pour les gammes de pression compatibles avec l'approximation du régime de diffusion $\langle z(t)^2 \rangle \ll \lambda$. Cette approximation reste valable dans nos conditions expérimentales ($\lambda \approx 10 \mu\text{m}$, $D_0(NH_3) \approx 1,5 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à un 1 am, $P=20 \text{ Pa}$) si de nombreuses collisions ont lieu pour des temps très inférieurs à $7 \times 10^{-10} \text{s}$. Le temps de collisions entre deux collisions dans ces conditions de basse pression étant de l'ordre 10^{-6}s [21], l'approximation de diffusion n'est donc plus valable. Des profils de raie décrivant l'effet Dicke hors du régime de diffusion ont été choisis dans nos conditions expérimentales : le profil de Galatry et le profil de Rautian.

A.2.3.1.1 Le profil de Galatry

Le profil de Galatry a été formulé afin d'étendre l'effet Dicke au régime de basses pressions où l'approximation de diffusion n'est plus valable [43]. La fonction d'autocorrélation du modèle de Galatry s'écrit en utilisant le modèle du mouvement Brownien [143] :

$$\phi_{ext}^G = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\omega}{B_G} \right)^2 (B_G t - 1 + e^{-B_G t}) \right] \quad (\text{A.21})$$

où $B_G = 2\pi\beta_G = 2\pi\beta_G^0 P$ est le taux de collision modifiant les vitesses dans le cadre du modèle de collisions douces de Galatry (β_G^0 (Hz/Pa) est le coefficient de rétrécissement Dicke). Le temps caractéristique au bout duquel la molécule perd la mémoire de sa vitesse initiale est définie par $\tau_G = 1/\beta_G$. Le coefficient de diffusion D des molécules optiquement actives est relié à B_G par :

$$B_G = \frac{k_B T}{mD} \quad (\text{A.22})$$

Le profil Galatry est ainsi obtenu par la transformée de Laplace du produit entre ϕ_{ext}^G et ϕ_{int} afin de prendre en compte à la fois l'effet Dicke et les collisions déphasantes :

$$I_G(\omega) = \frac{1}{\pi \Delta\omega_D} \text{Re} \left\{ \frac{1}{-ix + y + \frac{1}{2z_G}} {}_1F_1 \left(1; 1 + \frac{-ix + y + \frac{1}{2z_G}}{z_G}; \frac{1}{2z_G^2} \right) \right\} \quad (\text{A.23})$$

où $z_G = B_G/\Delta_D$ et ${}_1F_1(a;b;c)$ est la fonction hypergéométrique de Kummer [144]. Le profil de Galatry est compatible avec l'approximation de diffusion pour des valeurs de B_G élevées et tend vers le profil de Dicke. Le profil est un profil Doppler en l'absence d'élargissement collisionnel et de rétrécissement Dicke ($\Gamma = B_G = 0$) et en l'absence du rétrécissement Dicke uniquement ($B_G = 0$) le profil est un profil de Voigt.

A.2.3.1.2 Profil de Rautian

Le profil de Rautian décrit l'effet Dicke dans le cas des collisions fortes pour lesquelles la mémoire de la vitesse est totalement perdue après chaque collision. Les modèles cinétiques issus des travaux sur les plasmas (gaz à haute densité) peuvent être utilisés pour approcher la densité de probabilité par unité de temps $A(\vec{v}', \vec{v})$ de changement de vitesse $\vec{v}' \rightarrow \vec{v}$ par les collisions [145] :

$$A(\vec{v}', \vec{v}) = B_R f_M(\vec{v}') \quad (\text{A.24})$$

où $B_R = 2\pi\beta_R = 2\pi\beta_R^0 P$ est le taux de collision modifiant les vitesses dans le cadre du modèle de Rautian (β_R^0 (Hz/Pa) est le coefficient de rétrécissement Dicke). Ici le vecteur vitesse d'une molécule après une collision est indépendante au vecteur vitesse avant la collision, contrairement au modèle de Galatry. B_R est donc égal au nombre exact de collisions par seconde modifiant la vitesse (B_R égal au taux de collision cinétique B_{cin}). L'équation cinétique régissant la densité de probabilité de présence $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ d'une molécule à la position \vec{r} , à la vitesse \vec{v} , au temps t , en prenant en compte les collisions déphasantes, est donnée par [144, 146] :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = -\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) - (\Gamma + i\Delta) f(\vec{r}, \vec{v}, t) - B_R \left[f(\vec{r}, \vec{v}, t) - f_M(\vec{v}) \int f(\vec{r}, \vec{v}', t) d^3 \vec{v}' \right] \quad (\text{A.25})$$

L'intégration sur toutes les classes de vitesse et la transformée de Laplace de la solution de l'équation A.25 avec $f(\vec{r}, \vec{v}, 0) = f_M(\vec{v})\delta(\vec{r})$, conduit au profil normalisé de Rautian :

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \int e^{i(\omega - \omega_{ab})t - \vec{k} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{r} d^3 \vec{v} dt \right\} \quad (\text{A.26})$$

A.2.3.2 Le profil de Voigt dépendant des vitesses

Le profil de Voigt dépendant des vitesses prend en compte la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels Γ et Δ . La dépendance en vitesse moléculaire $v = \|\vec{v}\|$ de ces coefficients, a été mise en évidence expérimentalement dans les années 70 [50]. Cet effet a été observé sur des raies d'absorption de l'oxygène moléculaire par des techniques de spectroscopie à haute résolution et est distinct de l'effet Dicke [147]. Les paramètres Γ et Δ caractérisant la relation du dipôle suite à une collision dépendent de la vitesse

moléculaire et n'auront donc par les mêmes valeurs en fonction de la vitesse de la molécule optiquement active mais également en fonction de celle du perturbateur avec lequel elle entre en collision. Pour chaque classe de vitesse, la contribution collisionnelle au profil de raie est différente. Pour modéliser l'effet de $\Gamma(v)$ et $\Delta(v)$ sur le profil de raie, la modification de la norme de la vitesse par les collisions doit être également prise en compte. Les premiers modèles prenant en compte, la dépendance en vitesse des coefficients collisionnels ont été décrits afin d'interpréter les spectres expérimentaux fortement élargis par pression. Un profil de Voigt dépendant des vitesses a été ainsi formulé, dès le début des années 70 [148] :

$$I_V^v(\omega) = \frac{1}{\pi} Re \left\{ \int f_M(\vec{v}) \left[\Gamma(v) - i(\omega - \omega_{ab} - \Delta(v) - \vec{k} \cdot \vec{v}) \right]^{-1} d^3 \vec{v} \right\} \quad (\text{A.27})$$

Pour chaque classe de vitesse, cette expression représente la moyenne sur la distribution de Maxwell-Boltzmann f_M des profils collisionnels et tient compte également de l'effet Doppler. Dans le cas où l'effet Doppler est négligé, le profil de Voigt dépendant des vitesses $I_V^v(\omega)$ devient une somme pondérée de profils Lorentz. Dans le cas contraire, $I_V^v(\omega)$ s'écrit, après intégration sur toutes les directions de \vec{v} et en utilisant les variables sans dimensions de l'équation A.12 :

$$I_V^v(x, y) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Delta\omega_D} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \int_0^{+\infty} \arctan \left[\frac{x(\tilde{u})^2 + y(\tilde{u})^2 - \tilde{u}^2}{2\tilde{u}y(\tilde{u})} \right] e^{-\tilde{u}^2} \tilde{u} d\tilde{u} \right\} \quad (\text{A.28})$$

où $\tilde{u} = \frac{v}{u}$ et $\tan^{-1} \in [-\pi/2, +\pi/2]$. Si la dépendance en vitesse de Γ et Δ n'est pas prise en compte, l'équation A.28 redonne un profil de Voigt. Le profil de Rautian dépendant des vitesses est obtenu à partir de l'équation cinétique de Boltzmann [149] :

$$I_R^v(x, y) = \frac{1}{\pi\Delta\omega_D} Re \left\{ \frac{\left\langle \left[B_R + \Gamma(v) - i(\omega - \omega_{ab} - \Delta(v) - \vec{k} \cdot \vec{v}) \right]^{-1} \right\rangle}{1 - B_R \left\langle \left[B_R + \Gamma(v) - i(\omega - \omega_{ab} - \Delta(v) - \vec{k} \cdot \vec{v}) \right]^{-1} \right\rangle} \right\} \quad (\text{A.29})$$

où B_R est le taux de collisions modifiant les vitesses dans le modèle de Rautian (collisions fortes) et $\left\langle \left[B_R + \Gamma(v) - i(\omega - \omega_{ab} - \Delta(v) - \vec{k} \cdot \vec{v}) \right]^{-1} \right\rangle$ est la moyenne effectuée sur la distribution $f_M(\vec{v})$. Il n'a pas été possible d'obtenir une forme analytique du profil de Galatry dépendant des vitesses, car l'utilisation de coefficients collisionnels dépendant des vitesses dans le cadre du modèle du modèle de Galatry (collisions douces) rend l'équation cinétique de Boltzmann non solvable. Une forme analytique approchée du profil de Galatry dépendant des vitesses a été cependant formulé et s'écrit [150] :

$$I_G^v(x, y) = \frac{1}{\pi\Delta\omega_D} Re \left\{ \int_0^{+\infty} \exp \left[\frac{1}{4z_G^2} (2z_G t - 3 + 4e^{-z_G t} - e^{-2z_G t}) \right] dt \times \right. \\ \left. \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \text{sinc} \left[\frac{(1 - e^{-z_G t})\tilde{u}}{z_G} \right] \exp[-(ix(\tilde{u}) + y(\tilde{u}))t] e^{-\tilde{u}^2} \tilde{u}^2 d\tilde{u} \right\} \quad (\text{A.30})$$

où $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$ et $z_G = B_G/\Delta\omega_D$. Ce profil reste valable uniquement pour décrire les profils de raie des systèmes pour lesquels les collisions sont considérées très douces.

Bibliographie

- [1] D Crisp, R M Atlas, F-M Breon, L R Brown, J P Burrows, P Ciais, B J Connor, S C Doney, I Y Fung, D J Jacob, and Others. The orbiting carbon observatory (OCO) mission. *Adv. Sp. Res.*, 34(4) :700–709, 2004.
- [2] H. Joseph Lisak. D and R. Ciurylo. Comparison of semiclassical line-shape models to rovibrational HO₂ spectra measured by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 73(1) :12507, 2006.
- [3] Jean-Michel Hartmann, Christian Boulet, and Daniel Robert. *Collisional effects on molecular spectra : laboratory experiments and models, consequences for applications*. Elsevier, 2008.
- [4] J Hussong, W Stricker, X Bruet, P Joubert, J Bonamy, D Robert, X Michaut, T Gabard, and H Berger. Hydrogen CARS thermometry in H₂-N₂ mixtures at high pressure and medium temperatures : influence of linewidths models. *Appl. Phys. B*, 70(3) :447–454, 2000.
- [5] T Andreae, W König, R Wynands, D Leibfried, F Schmidt-Kaler, C Zimmermann, D Meschede, and T W Hänsch. Absolute frequency measurement of the hydrogen 1S-2S transition and a new value of the Rydberg constant. *Phys. Rev. Lett.*, 69(13) :1923, 1992.
- [6] C Schwob, L Jozefowski, B De Beauvoir, L Hilico, F Nez, L Julien, F Biraben, O Acef, J-J Zondy, and A Clairon. Optical Frequency Measurement of the 2 S-12 D Transitions in Hydrogen and Deuterium : Rydberg Constant and Lamb Shift Determinations. *Phys. Rev. Lett.*, 82(25) :4960, 1999.
- [7] D Hanneke, S Fogwell Hoogerheide, and G Gabrielse. Cavity control of a single-electron quantum cyclotron : Measuring the electron magnetic moment. *Phys. Rev. A*, 83(5) :52122, 2011.
- [8] Rym Bouchendira, Pierre Cladé, Saïda Guellati-Khélifa, François Nez, and François Biraben. New determination of the fine structure constant and test of the quantum electrodynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 106(8) :80801, 2011.
- [9] Khelifa Djerroud, Cyril Lemarchand, Alexandre Gauguet, Christophe Daussy, Stephan Briaudeau, Benoît Darquié, Olivier Lopez, Anne Amy-Klein, Christian Chardonnet, and Christian J. Bordé. Measurement of the Boltzmann constant

- by the Doppler broadening technique at a accuracy level. *Comptes Rendus Phys.*, 10(9) :883–893, November 2009.
- [10] Gar-Wing Truong, Eric F May, Thomas M Stace, and André N Luiten. Quantitative atomic spectroscopy for primary thermometry. *Phys. Rev. A*, 83(3) :33805, 2011.
- [11] L Moretti, A. Castrillo, E Fasci, M D De Vizia, G Casa, G Galzerano, A. Merlone, P Laporta, and L Gianfrani. Determination of the Boltzmann Constant by Means of Precision Measurements of H₂O Line Shapes at 1.39 μ m. *Phys. Rev. Lett.*, 111(6) :60803, 2013.
- [12] K.M.T. Yamada, a. Onae, F.-L. Hong, H. Inaba, H. Matsumoto, Y. Nakajima, F. Ito, and T. Shimizu. High precision line profile measurements on ¹³C acetylene using a near infrared frequency comb spectrometer. *J. Mol. Spectrosc.*, 249(2) :95–99, June 2008.
- [13] Clara Stoeffler, Benoît Darquié, Alexander Shelkovnikov, Christophe Daussy, Anne Amy-Klein, Christian Chardonnet, Laure Guy, Jeanne Crassous, Thérèse R Huet, Pascale Soulard, and Others. High resolution spectroscopy of methyltrioxorhenium : towards the observation of parity violation in chiral molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(3) :854–863, 2011.
- [14] C Lemarchand, M Triki, B Darquié, Ch J Bordé, C Chardonnet, and C Daussy. Progress towards an accurate determination of the Boltzmann constant by Doppler spectroscopy. *New J. Phys.*, 13(7) :73028, 2011.
- [15] Ch J Bordé. Atomic clocks and inertial sensors. *Metrologia*, 39(5) :435, 2002.
- [16] D W Rein. Some remarks on parity violating effects of intramolecular interactions. *J. Mol. Evol.*, 4(1) :15–22, 1974.
- [17] V S Letokhov. On difference of energy levels of left and right molecules due to weak interactions. *Phys. Lett. A*, 53(4) :275–276, 1975.
- [18] Richard Davis, Marc Himbert, Ian Mills, and Terry Quinn. Draft Chapter 2 for SI Brochure , following redefinitions of the base units . SI units. (September), 2010.
- [19] Peter J Mohr, Barry N Taylor, and David B Newell. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants : 2010a). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 41(4) :43109, 2012.
- [20] Harry Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Phys. Rev.*, 32(1) :110–113, 1928.
- [21] Cyril Lemarchand. *Mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser : vers une contribution du système International d’unités*. PhD thesis, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2012.
- [22] Sae Woo Nam, Samuel P Benz, Paul D Dresselhaus, Weston L Tew, D Rod White, and John M Martinis. Johnson noise thermometry measurements using

- a quantized voltage noise source for calibration. *Instrum. Meas. IEEE Trans.*, 52(2) :550–554, 2003.
- [23] Sae Woo Nam, Samuel P Benz, Paul D Dresselhaus, Charles J Burroughs, Wes L Tew, D Rod White, and John M Martinis. Progress on Johnson noise thermometry using a quantum voltage noise source for calibration. *Instrum. Meas. IEEE Trans.*, 54(2) :653–657, 2005.
- [24] Samuel P Benz, Alessio Pollarolo, Jifeng Qu, Horst Rogalla, Chiharu Urano, Weston L Tew, Paul D Dresselhaus, and D Rod White. An electronic measurement of the Boltzmann constant. *Metrologia*, 48(3) :142, 2011.
- [25] D Gugan and G W Michel. Dielectric constant gas thermometry from 4.2 to 27.1 K. *Metrologia*, 16(4) :149, 1980.
- [26] Lach Grzegorz, Bogumi Jeziorski, and Szalewicz Krzysztof. Radiative corrections to the polarizability of helium. *Phys. Rev. Lett.*, 92(23) :233001, 2004.
- [27] M Puchalski, U D Jentschura, and P J Mohr. Blackbody-radiation correction to the polarizability of helium. *Phys. Rev. A*, 83(4) :42508, 2011.
- [28] Ch Gaiser, B Fellmuth, and N Haft. Primary dielectric-constant gas thermometry in the range from 2.4 K to 26 K at PTB. *Int. J. Thermophys.*, 29(1) :18–30, 2008.
- [29] J W Schmidt, R M Gavioso, E F May, and M R Moldover. Polarizability of helium and gas metrology. *Phys. Rev. Lett.*, 98(25) :254504, 2007.
- [30] G. Casa, a. Castrillo, G. Galzerano, R. Wehr, a. Merlone, D. Di Serafino, P. Laporta, and L. Gianfrani. Primary Gas Thermometry by Means of Laser-Absorption Spectroscopy : Determination of the Boltzmann Constant. *Phys. Rev. Lett.*, 100(20) :200801, May 2008.
- [31] Y R Sun, H Pan, C Cheng, A Liu, and J Zhang. Application of cavity ring-down spectroscopy to the Boltzmann constant determination Abstract :. 19(21) :19993–20002, 2011.
- [32] Cyril Lemarchand, Sinda Mejri, Papa Lat Tabara Sow, Meriam Triki, Sean K Tokunaga, Stephan Briaudeau, Christian Chardonnet, Benoît Darquié, and Christophe Daussy. A revised uncertainty budget for measuring the Boltzmann constant using the Doppler broadening technique on ammonia. *Metrologia*, 50(6) :623, 2013.
- [33] Eric D Black. An introduction to Pound–Drever–Hall laser frequency stabilization. *Am. J. Phys.*, 69(1) :79–87, 2001.
- [34] N H Ngo, H Tran, and R R Gamache. A pure H₂O isolated line-shape model based on classical molecular dynamics simulations of velocity changes and semi-classical calculations of speed-dependent collisional parameters. *J. Chem. Phys.*, 136(15) :154310, 2012.
- [35] H Tran, N H Ngo, J-M Hartmann, R R Gamache, D Mondelain, S Kassi, A Campargue, L Gianfrani, A Castrillo, E Fasci, and Others. Velocity effects on the

- shape of pure H₂O isolated lines : Complementary tests of the partially correlated speed-dependent Keilson-Storer model. *J. Chem. Phys.*, 138(3) :34302, 2013.
- [36] a. Castrillo, M D De Vizia, L Moretti, G Galzerano, P Laporta, a. Merlone, and L Gianfrani. Doppler-width thermodynamic thermometry by means of line-absorbance analysis. *Phys. Rev. A*, 84(3) :32510, 2011.
- [37] Anthony OâKeefe and David A G Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.*, 59(12) :2544–2551, 1988.
- [38] M Guinet, C Daussy, S Briaudeau, a. Amy-Klein, Y Hermier, Ch. J Bordé, and C Chardonnet. Premiers résultats de mesure optique de la constante de Boltzmann par métrologie des fréquences. *J. Phys. IV*, 135(1) :181–182, 2006.
- [39] Christophe Daussy, Mickael Guinet, Anne Amy-Klein, Khelifa Djerroud, Yves Hermier, Stephan Briaudeau, Ch J Bordé, and Christian Chardonnet. Direct determination of the Boltzmann constant by an optical method. *Phys. Rev. Lett.*, 98(25) :250801, 2007.
- [40] Mickaël Guinet. *Première détermination de la constante de Boltzmann par une méthode optique*. PhD thesis, 2006.
- [41] Khelifa Djerroud. *Mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser : vers une redéfinition du kelvin*. PhD thesis, Paris 13, 2008.
- [42] R H Dicke. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines. *Phys. Rev.*, 89 :472–473, 1953.
- [43] Louis Galatry. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines. *Phys. Rev.*, 122(4) :1218, 1961.
- [44] Charles E Baker. Temperature dependence of self-diffusion coefficients for gaseous ammonia. *Contract*, 129 :1, 1969.
- [45] Khelifa Djerroud, Cyril Lemarchand, Alexandre Gauguet, Christophe Daussy, Stephan Briaudeau, Benoît Darquié, Olivier Lopez, Anne Amy-Klein, Christian Chardonnet, and Christian J Bordé. Measurement of the Boltzmann constant by the Doppler broadening technique at a accuracy level. *Comptes Rendus Phys.*, 10(9) :883–893, 2009.
- [46] a. Cygan, D Lisak, R S Trawinski, and R Ciurylo. Influence of the line-shape model on the spectroscopic determination of the Boltzmann constant. *Phys. Rev. A*, 82(3) :32515, 2010.
- [47] Meriam Triki, Cyril Lemarchand, Benoît Darquié, Papa Lat Tabara Sow, Vincent Roncin, Christian Chardonnet, and Christophe Daussy. Speed-dependent effects in NH₃ self-broadened spectra : Towards the determination of the Boltzmann constant. *Phys. Rev. A*, 85(6) :62510, 2012.
- [48] Maria Domenica De Vizia, François Rohart, Antonio Castrillo, Eugenio Fasci, Luigi Moretti, and Livio Gianfrani. Speed-dependent effects in the near-infrared spectrum of self-colliding H₂O molecules. *Phys. Rev. A*, 83(5) :052506, May 2011.

- [49] Cyril Lemarchand, Khelifa Djerroud, Benoît Darquié, Olivier Lopez, Anne Amy-Klein, Christian Chardonnet, Ch J Bordé, Stephan Briaudeau, and Christophe Daussy. Determination of the Boltzmann constant by laser spectroscopy as a basis for future measurements of the thermodynamic temperature. *Int. J. Thermophys.*, 31(7) :1347–1359, 2010.
- [50] a. T Mattick. Velocity dependence of collision-broadening cross section observed in an infrared transition of NH_3 gas at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 23(12) :675, 1973.
- [51] H J Blinchikoff and A I Zverev. Filtering in the Time and Frequency domains John Wiley & Sons. *Inc, New York*, 1976.
- [52] C H Townes and A L Schawlow. Microwave spectroscopy, 1955. *MacGraw-Hill, New York*.
- [53] Athanasios Papoulis. *Signal analysis*, volume 191. McGraw-Hill New York, 1978.
- [54] Model SR830. Model SR830 DSP lock-In Amplifier (Stanford Research Systems, Sunnyvale, California 2011). *Inc.(USA)*.
- [55] I I Sobel'man. Introduction to the theory of atomic spectra., 1972.
- [56] François Rohart, Heinrich Mäder, and Hans-Werner Nicolaisen. Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions : studies on CH_3F by millimeter wave coherent transients. *J. Chem. Phys.*, 101(8) :6475–6486, 1994.
- [57] F Rohart, L Nguyen, J Buldyreva, J.-M. Colmont, and G Wlodarczak. Lineshapes of the 172 and 602 GHz rotational transitions of HC^{15}N . *J. Mol. Spectrosc.*, 246(2) :213–227, 2007.
- [58] Luca Dore. Using Fast Fourier Transform to compute the line shape of frequency-modulated spectral profiles. *J. Mol. Spectrosc.*, 221(1) :93–98, 2003.
- [59] A Castrillo, L Moretti, E Fasci, M D De Vizia, G Casa, and L Gianfrani. The Boltzmann constant from the shape of a molecular spectral line. *J. Mol. Spectrosc.*, 300 :131–138, 2014.
- [60] Maria Domenica De Vizia, Antonio Castrillo, Eugenio Fasci, Luigi Moretti, François Rohart, and Livio Gianfrani. Speed dependence of collision parameters in the H_2 ^{18}O near-IR spectrum : Experimental test of the quadratic approximation. *Phys. Rev. A*, 85(6) :62512, 2012.
- [61] On present experimental limit and parity nonconservation. Question of parity conservation in weak interactions. *Phys. Rev.*, 104(1), 1956.
- [62] Chien-Shiung Wu, Ernest Ambler, R W Hayward, D D Hoppes, and R Pl Hudson. Experimental test of parity conservation in beta decay. *Phys. Rev.*, 105(4) :1413, 1957.
- [63] Richard L Garwin and L Leon M Lederman. Moment of the Free Muon. *Phys. Rev.*, 105 :1415, 1957.

- [64] Abdus Salam and N Svartholm. Elementary particle theory. *Almqvist Wiksell, Stock.*, page 367, 1968.
- [65] Steven Weinberger. A model of leptons. *Phys. Rev. Lett.*, 1967.
- [66] T H Eichten, Helmut Faissner, F J Hasert, S Kabe, W Krenz, J Von Krogh, J Morfin, K Schultze, G H Bertrand-Coremans, J Sacton, and Others. Measurement of the neutrino-nucleon and antineutrino-nucleon total cross sections. *Phys. Lett. B*, 46(2) :274–280, 1973.
- [67] M A Bouchiat and C C Bouchiat. Weak neutral currents in atomic physics. *Phys. Lett. B*, 48(2) :111–114, 1974.
- [68] M A Bouchiat and C C Bouchiat. I. Parity violation induced by weak neutral currents in atomic physics. *J. Phys.*, 35(12) :899–927, 1974.
- [69] C S Wood, S C Bennett, D Cho, B P Masterson, J L Roberts, C E Tanner, and C E Wieman. Measurement of parity nonconservation and an anapole moment in cesium. *Science (80-.)*, 275(5307) :1759–1763, 1997.
- [70] O N Kompanets, A R Kukudzhanov, V S Letokhov, and L L Gervits. Narrow resonances of saturated absorption of the asymmetrical molecule CHFClBr and the possibility of weak current detection in molecular physics. *Opt. Commun.*, 19(3) :414–416, 1976.
- [71] E Arimondo, P Glorieux, and T Oka. Observation of inverted infrared lamb dips in separated optical isomers. *Opt. Commun.*, 23(3) :369–372, 1977.
- [72] A S Lahamer, S M Mahurin, R N Compton, D House, J K Laerdahl, M Lein, and P Schwerdtfeger. Search for a parity-violating energy difference between enantiomers of a chiral iron complex. *Phys. Rev. Lett.*, 85(21) :4470, 2000.
- [73] Martin Quack. On the measurement of the parity violating energy difference between enantiomers. *Chem. Phys. Lett.*, 132(2) :147–153, 1986.
- [74] A L Barra, J B Robert, and L Wiesenfeld. Parity non-conservation and NMR observables. Calculation of Tl resonance frequency differences in enantiomers. *Phys. Lett. A*, 115(9) :443–447, 1986.
- [75] Robert A Harris and Leo Stodolsky. The effect of the parity violating electron–nucleus interaction on the spin–spin coupling Hamiltonian of chiral molecules. *J. Chem. Phys.*, 73(8) :3862–3863, 2008.
- [76] Ch Daussy, T Marrel, A Amy-Klein, C T Nguyen, Ch J Bordé, and Ch Chardonnet. Limit on the parity nonconserving energy difference between the enantiomers of a chiral molecule by laser spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83(8) :1554, 1999.
- [77] Christophe Daussy. *Premier test de très haute précision de violation de la parité dans le spectre de la molécule chirale CHFCLBr*. PhD thesis, 1999.
- [78] M Ziskind, C Daussy, T Marrel, and Ch Chardonnet. Improved sensitivity in the search for a parity-violating energy difference in the vibrational spectrum of

- the enantiomers of CHFCIBr. *Eur. Phys. J. D-Atomic, Mol. Opt. Plasma Phys.*, 20(2) :219–225, 2002.
- [79] Peter Schwerdtfeger, Trond Saue, Joost N P van Stralen, and Lucas Visscher. Relativistic second-order many-body and density-functional theory for the parity-violation contribution to the C-F stretching mode in CHFCIBr. *Phys. Rev. A*, 71(1) :12103, 2005.
- [80] Alexander Shelkovich, Robert James Butcher, Christian Chardonnet, and Anne Amy-Klein. Stability of the proton-to-electron mass ratio. *Phys. Rev. Lett.*, 100(15) :150801, 2008.
- [81] Peter Schwerdtfeger, Jon K Laerdahl, and Christian Chardonnet. Calculation of parity-violation effects for the CF stretching mode of chiral methyl fluorides. *Phys. Rev. A*, 65(4) :42508, 2002.
- [82] Peter Schwerdtfeger and Radovan Bast. Large parity violation effects in the vibrational spectrum of organometallic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(6) :1652–1653, 2004.
- [83] Ian R Beattie and Peter J Jones. Methyltrioxorhenium. An air-stable compound containing a carbon-rhenium bond. *Inorg. Chem.*, 18(8) :2318–2319, 1979.
- [84] Wolfgang A Herrmann, Josef G Kuchler, Josef K Felixberger, Eberhardt Herdtweck, and Werner Wagner. Methylrhenium oxides : synthesis from R₂O₇ and catalytic activity in olefin metathesis. *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 27(3) :394–396, 1988.
- [85] Wolfgang A Herrmann, Alexandra M J Rost, Josef K M Mitterpleininger, Norman Szesni, Stefanie Sturm, Richard W Fischer, and Fritz E Kühn. A cheap, efficient, and environmentally benign synthesis of the versatile catalyst methyltrioxorhenium (MTO). *Angew. Chemie Int. Ed.*, 46(38) :7301–7303, 2007.
- [86] Nidal Saleh, Samia Zrig, Thierry Roisnel, Laure Guy, Radovan Bast, Trond Saue, Benoît Darquié, and Jeanne Crassous. A chiral rhenium complex with predicted high parity violation effects : synthesis, stereochemical characterization by VCD spectroscopy and quantum chemical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(26) :10952–10959, 2013.
- [87] Clara Stoeffler. *Spectroscopie à très haute résolution de molécules sublimées en jet supersonique : vers une observation de la non conservation de la parité dans les molécules chirales par spectroscopie laser*. PhD thesis, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2011.
- [88] R F Kuzarinov and R A Suris. Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice. *Sov. Phys. Semicond.*, 5 :707–709, 1971.
- [89] Frank K Tittel, Dirk Richter, and Alan Fried. Mid-infrared laser applications in spectroscopy. In *Solid-State Mid-Infrared Laser Sources*, pages 458–529. Springer, 2003.

- [90] R Dingle, W Wiegmann, and Ch H Henry. Quantum states of confined carriers in very thin $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs-Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 33(14) :827, 1974.
- [91] L L Chang, L Esaki, and R Tsu. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Appl. Phys. Lett.*, 24(12) :593, 1974.
- [92] L Esaki and L L Chang. New Transport Phenomenon in a Semiconductor" Superlattice". *Phys. Rev. Lett.*, 33(8) :495, 1974.
- [93] R Tsu and G Döhler. Hopping conduction in a" superlattice". *Phys. Rev. B*, 12(2) :680, 1975.
- [94] A Y Cho. Film deposition by molecular-beam techniques. *J. Vac. Sci. Technol.*, 8(5) :S31—S38, 1971.
- [95] Morton B Panish. Molecular beam epitaxy. *Science (80-)*, 208(4446) :916–922, 1980.
- [96] Jerome Faist, Federico Capasso, Deborah L Sivco, Carlo Sirtori, Albert L Hutchinson, and Alfred Y Cho. Quantum cascade laser. *Science (80-)*, 264(5158) :553–556, 1994.
- [97] Eicke R Weber, Robert K Willardson, H C Liu, and Federico Capasso. *Intersubband Transitions in Quantum Wells : Physics and Device Applications : Physics and Device Applications*. Academic press, 1999.
- [98] Jean-Yves Bengloan. *Amélioration des performances des lasers à cascade quantique-étude du confinement optique et des propriétés thermiques*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2005.
- [99] L Nevou, F H Julien, R Colombelli, F Guillot, and E Monroy. Room-temperature intersubband emission of GaN/AlN quantum wells at $\lambda = 2.3 \mu\text{m}$. *Electron. Lett.*, 42(22) :1308–1309, 2006.
- [100] Mattias Beck, Daniel Hofstetter, Thierry Aellen, Jérôme Faist, Ursula Oesterle, Marc Illegems, Emilio Gini, and Hans Melchior. Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature. *Science (80-)*, 295(5553) :301–305, 2002.
- [101] J Devenson, O Cathabard, R Teissier, and A N Baranov. High temperature operation of $\lambda = 3.3 \mu\text{m}$ quantum cascade lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 91(14) :141106, 2007.
- [102] Y Bai, S Slivken, S R Darvish, and M Razeghi. Room temperature continuous wave operation of quantum cascade lasers with 12.5% wall plug efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 93(2) :21103, 2008.
- [103] Y Bai, N Bandyopadhyay, Slivken Tsao, S Slivken, and M Razeghi. Room temperature quantum cascade lasers with 27% wall plug efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 98(18) :181102, 2011.

- [104] Costel Subran, Michael Radunsky, and Michael Henson. Lasers à cascade quantique dans les applications militaires modernes. *Photoniques*, (55) :52–55, 2011.
- [105] Masamichi Yamanishi, Tadataka Edamura, Kazuue Fujita, Naota Akikusa, and Hirofumi Kan. Theory of the intrinsic linewidth of quantum-cascade lasers : Hidden reason for the narrow linewidth and line-broadening by thermal photons. *Quantum Electron. IEEE J.*, 44(1) :12–29, 2008.
- [106] Charles Henry. Theory of the linewidth of semiconductor lasers. *Quantum Electron. IEEE J.*, 18(2) :259–264, 1982.
- [107] S Bartalini, S Borri, P Cancio, a. Castrillo, I Galli, G Giusfredi, D Mazzotti, L Gianfrani, and P De Natale. Observing the Intrinsic Linewidth of a Quantum-Cascade Laser : Beyond the Schawlow-Townes Limit. *Phys. Rev. Lett.*, 104(8) :83904, 2010.
- [108] Saverio Pastor Pablo Cancio et Galli Iacopo et Giusfredi Giovanni et Mazzotti Davide et Yamanishi Masamichi et De Natale Paolo Borri Simone et Bartalini. dynamique Fréquence bruit de la mi-infrarouge lasers quantiques cascade. *Quantum Electron. IEEE J.*, 47(7) :984–988, 2011.
- [109] Lionel Tombez, J Di Francesco, S Schilt, G Di Domenico, Jérôme Faist, P Thomann, and D Hofstetter. Frequency noise of free-running 4.6 μm distributed feedback quantum cascade lasers near room temperature. *Opt. Lett.*, 36(16) :3109–3111, 2011.
- [110] D Elliott, Rajarshi Roy, and S Smith. Extracavity laser band-shape and bandwidth modification. *Phys. Rev. A*, 26(1) :12–18, 1982.
- [111] Christian Chardonnet. Laser monofréquence et stabilisation. Laboratoire de Physique des Lasers, URA 282 du CNRS, Université Paris XIII, Avenue J.-B. Clement, 93430 Villetaneuse, France.
- [112] Christian Gautier, B Orsal, and P Devoldere. Evidence of deep-level defects in an MQW electroabsorption modulator through current-voltage and electrical noise characterization. *Quantum Electron. IEEE J.*, 35(11) :1640–1648, 1999.
- [113] Y Takagi, N Kumazaki, M Ishihara, K Kasahara, A Sugiyama, N Akikusa, and T Edamura. Relative intensity noise measurements of 5 μm quantum cascade laser and 1.55 μm semiconductor laser. *Electron. Lett.*, 44(14) :860–861, 2008.
- [114] S Bartalini, S Borri, I Galli, G Giusfredi, D Mazzotti, T Edamura, N Akikusa, M Yamanishi, and P De Natale. Measuring frequency noise and intrinsic linewidth of a room-temperature DFB quantum cascade laser. *Opt. Express*, 19(19) :17996–18003, 2011.
- [115] Andrew A Mills, Davide Gatti, Jie Jiang, Christian Mohr, Will Mefford, Livio Gianfrani, Martin Fermann, Ingmar Hartl, and Marco Marangoni. Coherent phase lock of a 9 μm quantum cascade laser to a 2 μm thulium optical frequency comb. *Opt. Lett.*, 37(19) :4083–4085, 2012.

- [116] Lionel Tombez, Stéphane Schilt, Joab Di Francesco, Pierre Thomann, and Daniel Hofstetter. Temperature dependence of the frequency noise in a mid-IR DFB quantum cascade laser from cryogenic to room temperature. *Opt. Express*, 20(7) :6851–6859, 2012.
- [117] Steven W Sharpe, James F Kelly, Richard M Williams, John S Hartman, Claire F Gmachl, Federico Capasso, Deborah L Sivco, James N Baillargeon, and Alfred Y Cho. Rapid-scan Doppler-limited absorption spectroscopy using mid-infrared quantum cascade lasers. In *SPIE's Int. Symp. Opt. Sci. Eng. Instrum.*, pages 23–33. International Society for Optics and Photonics, 1999.
- [118] M Bishof, X Zhang, M J Martin, and Jun Ye. An optical spectrum analyzer with quantum limited noise floor. (3), 2013.
- [119] Gianni Di Domenico, Stéphane Schilt, and Pierre Thomann. Simple approach to the relation between laser frequency noise and laser line shape. *Appl. Opt.*, 49(25) :4801–4807, 2010.
- [120] F Cappelli, I Galli, S Borri, G Giusfredi, P Cancio, D Mazzotti, a Montori, N Akikusa, M Yamanishi, S Bartalini, and P De Natale. Subkilohertz linewidth room-temperature mid-infrared quantum cascade laser using a molecular sub-Doppler reference. *Opt. Lett.*, 37(23) :4811–4813, 2012.
- [121] Miao Zhu and John L Hall. Stabilization of optical phase/frequency of a laser system : application to a commercial dye laser with an external stabilizer. *JOSA B*, 10(5) :802–816, 1993.
- [122] Alain Blanchard. Phase-locked loops : application to coherent receiver design. *New York, Wiley-Interscience, 1976. 403 p. Transl.*, 1, 1976.
- [123] Papa Lat Tabara Sow, Sinda Mejri, Sean K Tokunaga, Olivier Lopez, Andrey Goncharov, Bérengère Argence, Christian Chardonnet, Anne Amy-Klein, Christophe Daussy, and Benoît Darquié. A widely tunable 10 μm quantum cascade laser phase-locked to a state-of-art mid-infrared reference for precision molecular spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 104, 264101, 2014.
- [124] Franck Bielsa, Albane Douillet, Tristan Valenzuela, Jean-Philippe Karr, and Laurent Hilico. Narrow-line phase-locked quantum cascade laser in the 9.2 μm range. *Opt. Lett.*, 32(12) :1641–1643, 2007.
- [125] I Galli, M Siciliani de Cumis, F Cappelli, S Bartalini, D Mazzotti, S Borri, a. Montori, N Akikusa, M Yamanishi, G Giusfredi, P Cancio, and P De Natale. Comb-assisted subkilohertz linewidth quantum cascade laser for high-precision mid-infrared spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 102(12) :121117, 2013.
- [126] Gerard Wysocki, Robert F Curl, Frank K Tittel, Richard Maulini, Jean-Marc Bulliard, and Jérôme Faist. Widely tunable mode-hop free external cavity quantum cascade laser for high resolution spectroscopic applications. *Appl. Phys. B*, 81(6) :769–777, 2005.

- [127] Guipeng Luo, Chuan Peng, Han Q Le, Shin-Shem Pei, Hao Lee, Wen-Yen Hwang, Brian Ishaug, and Jun Zheng. Broadly wavelength-tunable external cavity, mid-infrared quantum cascade lasers. *Quantum Electron. IEEE J.*, 38(5) :486–494, 2002.
- [128] Richard Maulini, Dmitri A Yarekha, Jean-Marc Bulliard, Marcella Giovannini, Jérôme Faist, and Emilio Gini. Continuous-wave operation of a broadly tunable thermoelectrically cooled external cavity quantum-cascade laser. *Opt. Lett.*, 30(19) :2584–2586, 2005.
- [129] Agnès Grossel. *Spectrométrie infrarouge et détection de gaz à l'aide de lasers à cascade quantique*. PhD thesis, Reims, 2007.
- [130] S Urban, V Spirko, D Papousek, J Kauppinen, S P Belov, L I Gershtein, and A F Krupnov. A simultaneous analysis of the microwave, submillimeterwave, far infrared, and infrared-microwave two-photon transitions between the ground and v_2 inversion-rotation levels of $^{14}\text{NH}_3$. *J. Mol. Spectrosc.*, 88(2) :274–292, 1981.
- [131] G Winnewisser, S P Belov, Th Klaus, and S Urban. Ro-inversion Spectrum of Ammonia. *Zeitschrift für Naturforschung. A, A J. Phys. Sci.*, 51(3) :200–206, 1996.
- [132] S P Belov, L I Gershtein, A F Krupnov, A V Maslovskij, S Urban, V Spirko, and D Papousek. Inversion and inversion-rotation spectrum of $^{14}\text{NH}_3$ in the v_2 excited state. *J. Mol. Spectrosc.*, 84(1) :288–304, 1980.
- [133] R M Lees, Li Li, and Li-Hong Xu. New VISTA on ammonia in the 1.5 μm region : Assignments for the $v_3 + 2v_4$ bands of $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$ by isotopic shift labeling. *J. Mol. Spectrosc.*, 251(1-2) :241–251, 2008.
- [134] L R Brown and J S Margolis. Empirical line parameters of NH_3 from 4791 to 5294 cm^{-1} . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 56(2) :283–294, 1996.
- [135] I Kleiner, L R Brown, G Tarrago, Q L Kou, N Picqué, G Guelachvili, V Dana, and J Y Mandin. Positions and Intensities in the $2v_4/v_1/v_3$ Vibrational System of $^{14}\text{NH}_3$ Near 3 microm. *J. Mol. Spectrosc.*, 193(1) :46–71, 1999.
- [136] S Urban, D Papousek, J Kauppinen, Koichi Yamada, and G Winnewisser. The v_2 band of $^{14}\text{NH}_3$: A calibration standard with better than $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ precision. *J. Mol. Spectrosc.*, 101(1) :1–15, 1983.
- [137] Gottfried Magerl, Walter Schupita, Joan M Frye, Welf A Kreiner, and Takeshi Oka. Sub-Doppler spectroscopy of the v_2 band of NH_3 using microwave modulation sidebands of CO_2 laser lines. *J. Mol. Spectrosc.*, 107(1) :72–83, 1984.
- [138] Wolfgang Demtröder. *Laser spectroscopy*, 1996.
- [139] Christian J Bordé. On the theory of linear absorption line shapes in gases. *Comptes Rendus Phys.*, 10(9) :866–882, 2009.
- [140] Floyd Herbert. Spectrum line profiles : a generalized Voigt function including collisional narrowing. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 14(9) :943–951, 1974.

- [141] Philip L Varghese and Ronald K Hanson. Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution. *Appl. Opt.*, 23(14) :2376–2385, 1984.
- [142] James Pleister Wittke and R H Dicke. Redetermination of the hyperfine splitting in the ground state of atomic hydrogen. *Phys. Rev.*, 103(3) :620, 1956.
- [143] Subrahmanyan Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Rev. Mod. Phys.*, 15(1) :1, 1943.
- [144] Sergei Glebovich Rautian and Igor Il'ich Sobel'man. The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines. *Physics-Uspokhi*, 9(5) :701–716, 1967.
- [145] David Bohm and Eugene P Gross. Theory of plasma oscillations. B. Excitation and damping of oscillations. *Phys. Rev.*, 75(12) :1864, 1949.
- [146] Mark Nelkin and Ajoy Ghatak. Simple binary collision model for Van Hove's $G_s(r, t)$. *Phys. Rev.*, 135(1A) :A4, 1964.
- [147] K J Ritter and T D Wilkerson. High-resolution spectroscopy of the oxygen A band. *J. Mol. Spectrosc.*, 121(1) :1–19, 1987.
- [148] Paul R Berman. Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 12(9) :1331–1342, 1972.
- [149] B Lance, G Blanquet, J Walrand, and Jp Bouanich. On the Speed-Dependent Hard Collision Lineshape Models : Application to C_2H_2 Perturbed by Xe. *J. Mol. Spectrosc.*, 185(2) :262–271, 1997.
- [150] P Duggan, P M Sinclair, R Berman, A D May, and James R Drummond. Testing Lineshape Models : Measurements for $v=1-0$ CO Broadened by He and Ar. *J. Mol. Spectrosc.*, 186(1) :90–98, 1997.