

UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS NORD  
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS

THÈSE DE DOCTORAT

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS NORD

Discipline : PHYSIQUE

présentée et soutenue publiquement par

**Nicolas Cahuzac**

**Lasers à cascade quantique moyen infrarouges stabilisés  
sur des peignes de fréquences avec traçabilité au SI :  
application à la spectroscopie de haute précision du  
méthanol et de l'ozone**

Soutenue le 13 Juillet 2023 devant le jury composé de :

Prof. Mehdi Alouini	FOTON	Examineur
Prof. Anne Amy-Klein	LPL	Directrice de thèse
Dr. Jean-Philippe Berger	IPAG	Examineur
Dr. Benoît Darquié	LPL	Co-encadrant
Dr. Christof Janssen	LERMA	Co-directeur de thèse
Dr. Samir Kassi	LIPHY	Rapporteur
Prof. Arnaud Mussot	PHLAM	Examineur
Dr. Lucile Rutkowski	IPR	Rapporteuse



L'équipe Métrologie, Molécules et Tests Fondamentaux (MMTF)  
Laboratoire de Physique des Lasers  
Université Sorbonne Paris Nord, CNRS - UMR 7538  
99 Avenue Jean Baptiste Clément,  
93430 Villetaneuse, France



L'équipe Spectroscopie Moléculaire et Instrumentation Laser pour l'Environnement  
(SMILE)  
Laboratoire d'Etudes du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères  
Observatoire de Paris - PSL, CNRS - UMR 8112  
4 place Jussieu,  
75252 Paris Cedex 05, France

*À mon grand-père*  
Mr. Ou Sim Mouth

*À mon grand-oncle*  
Mr. Kheng Veng Sean





# Remerciements

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe Métrologie, Molécules et Tests Fondamentaux (MMTF) du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL), CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, et l'équipe Spectroscopie Moléculaire pour l'Instrumentation Laser et l'Environnement (SMILE) du Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères (LERMA), CNRS, Observatoire de Paris.

Tout d'abord, j'aimerais remercier ma directrice de thèse Prof. Anne Amy-Klein (LPL), mon co-directeur de thèse Dr. Christof Janssen (LERMA), et mes co-encadrants Dr. Hadj Elandaloussi (LERMA), Dr. Benoît Darquié (LPL) et Dr. Mathieu Manceau (LPL). Christof et Hadj, travailler avec vous a été un réel plaisir, je retiendrai votre enthousiasme et votre positivité à tout épreuve. S'investir (et souffrir) sur une même expérience avec toi Hadj était paradoxalement une partie de plaisir. Merci tous les deux d'avoir été là à chaque fois que j'en avais besoin pour obtenir les derniers, mais non moins précieux, résultats de ma thèse. Je vous souhaite la plus grande réussite pour la suite de vos expériences sur l'ozone.

Anne, merci pour tes encouragements et tes conseils lors de ces 4 années de thèse. Mathieu, merci pour ton accompagnement tout au long de la thèse, en particulier au début de celle-ci lorsque je découvrais le monde de la métrologie. Je loue par ailleurs ta bonne humeur naturelle et ton empathie qui ont permis d'apporter un peu de fraîcheur dans ma vie de thésard. Benoît, je te remercie pour la disponibilité et l'investissement que tu m'as apportés durant la thèse, en particulier à la fin de celle-ci. J'ai pu apprendre de ton profond engagement pour la recherche et de ta rigueur scientifique. Merci à tous de m'avoir fait confiance sur ce projet.

J'aimerais remercier Dr. Samir Kassi et Dr. Lucile Rutkowski d'avoir été les rapporteurs de ma thèse. Je remercie aussi les autres membres de mon jury de thèse, Prof. Mehdi Alouini, Dr. Jean-Philippe Berger et Prof. Arnaud Mussot.

Un grand merci à tous les autres membres de l'équipe MMTF. Dr. Olivier Lopez, merci d'avoir permis à l'électronique de mon expérience de fonctionner. Tes compétences d'élec..tronicien ont été indispensables au bon déroulement de ma thèse. J'ai été heureux d'avoir pu te rencontrer. Merci à Étienne Cantin qui, avec Olivier et Anne, m'a permis de travailler avec une référence de fréquence de qualité exceptionnelle en toutes circonstances. Les résultats de cette thèse n'auraient pas été possibles sans ce support de tout instant. Merci à Prof. Frédéric Du-Burck et à Dr. Vincent Roncin pour leur sympathie et pour leurs discussions intéressantes sur les peignes de fréquences. Merci à Dr. Christophe Daussy pour les discussions sur la cavité de mon expérience, ainsi que pour sa passion de l'enseignement que j'ai pu partager. Merci à Dr. Hemanth Dinesan pour sa chaleur et

---

son dynamisme au sein de l'équipe.

Je souhaite aussi remercier les doctorants de l'équipe MMTF. Dr. Dang Bao An Tran, merci d'avoir pu m'aiguiller à distance sur l'expérience lors des moments de doute. Louis Lecordier, merci pour les bons moments passés ensemble et pour ta générosité, je te souhaite le meilleur pour la suite. Marylise Saffre, merci pour ton sérieux et ton aide sur l'expérience. Agathe Bonifacio, merci pour ta sympathie et les discussions scientifiques intéressantes. Yuhao Liu, je te remercie d'avoir repris l'expérience de ma thèse avec brio. Ton investissement à la fin de ma thèse a sans nul doute contribué à repousser les limites des résultats présentées dans cette thèse. J'ai été heureux de pouvoir travailler à tes côtés (et d'avoir pu enrichir ton vocabulaire français). Tatiana Steshchenko, merci pour ton soutien et ta bonne humeur apportée durant la thèse.

Je remercie tous les autres doctorants du LPL avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger. Je remercie en particulier Charles Garcion et Anthony Dall'Agnol pour leur sympathie et les bières échangées. Merci aussi à Germain Garreau et à Maxence Magniez-Papillon pour leurs passages de quelques mois dans l'équipe. Notre collaboration, et en particulier l'isolation thermique de la cavité, restera comme l'un des meilleurs moments de ma thèse.

Par ailleurs, je tiens à remercier les chercheurs du LNE-SYRTE pour les performances exceptionnelles de leur référence de fréquence. Je remercie en particulier Dr. Rodolphe Le Targat et Dr. Michel Abgrall pour les discussions importantes sur la référence de fréquence.

De plus, je tiens à remercier Prof. Laurent Hilico, Maxime Leuliet, Dr. Bérengère Argence et Dr. François Nez du Laboratoire Kastler Brossel (LKB) pour les discussions intéressantes, notamment sur les performances de la référence de fréquence au LERMA.

Durant cette thèse, j'ai aussi été ravi d'avoir pu enseigner. Je remercie Dr. Fatiha Challali et Prof. Vincent Lorent pour leur accompagnement. Je remercie en particulier Dr. Romain Dubessy pour son implication et sa bienveillance dans mes débuts en tant qu'enseignant.

J'aimerais remercier l'équipe administrative du LPL : Alexandre Sourie, Carole Gran-gier, Maryse Médina, Belaïd Nait Sidnas, Rida Nacef, et celle du LERMA : Pélagie Koalla, Muriel Chevrier, Elise Blanchard, l'équipe informatique du LPL : Arnaud Lefèvre, Stéphane Simonazzi, Marc Barbier, et celle du LERMA : Tarikakan Demirturk, l'atelier d'électronique du LPL : Haniffe Mouhamad, Fabrice Wiotte, Loïc Malinge, et celui du LERMA : Christian Rouillé, l'atelier de mécanique du LPL : Albert Kaladjian, Mathieu Goncalves, et celui du LERMA : Patrick Marie-Jeanne, et l'atelier d'optique du LPL : Thierry Billeton.

Je remercie le CNRS d'avoir pu financer ma thèse grâce au programme 80|Prime.

Merci à tous les autres membres du LPL et du LERMA que je n'ai pas cités, mais que j'ai eu le plaisir et l'honneur de rencontrer.

Pour finir, je souhaite remercier ma famille, ma mère, mon frère, et mes amis pour leur soutien indéfectible, et pour les bons moments que j'ai passés avec eux durant cette expérience de vie. Je souhaite enfin remercier Julie, ma fiancée, qui a été en première ligne pour m'épauler (et me supporter), particulièrement durant la dernière année de rédaction acharnée. Merci de faire partie de ma vie depuis 10 ans.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Acronymes</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les références de fréquence transférées au LPL et au LERMA</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction	9
1.2 Les étalons primaires de fréquence du LNE-SYRTE et la référence de fréquence micro-onde	10
1.3 Signal de référence ultra-stable proche infrarouge traçable au Système international d'unités	14
1.3.1 Dispositif	14
1.3.2 Performances	16
1.4 Dissémination du signal de référence du LNE-SYRTE vers le LPL et le LERMA	19
1.4.1 Le réseau REFIMEVE	20
1.4.2 Dissémination d'une référence RF ultra-stable	23
1.4.3 Dissémination de la référence ultra-stable optique et d'une référence RF à 200 MHz au LPL	23
1.4.4 Dissémination de la référence ultra-stable optique et d'une référence RF de 100 MHz au LERMA	29
1.5 Conclusion	32
<b>2 Un laser à cascade quantique ultra-stable traçable au Système International d'unités</b>	<b>35</b>
2.1 Introduction	35
2.2 Oscillateur local optique asservi sur la référence ultra-stable du LNE-SYRTE	36
2.2.1 L'oscillateur local optique (OLO) et son asservissement	36
2.2.2 Performances de l'OLO	38
2.3 Un peigne de fréquences stabilisé sur l'oscillateur local ultra-stable	41
2.3.1 Le peigne proche-infrarouge du LPL	42
2.3.2 Stabilisation et balayage du taux de répétition du peigne sur l'OLO	50
2.3.3 Transfert de performances spectrales du peigne à 1,5 $\mu\text{m}$ au peigne à 1,8 $\mu\text{m}$	56
2.4 Stabilisation en fréquence d'un laser à cascade quantique	65
2.4.1 Présentation et caractérisation du QCL du LPL	65
2.4.2 Peigne à 1,5 $\mu\text{m}$ par génération de somme de fréquences	67

---

2.4.3	Un QCL ultra-stable calibré au SI . . . . .	75
2.4.4	Étude du rapport signal-à-bruit de $\Delta_3$ pour l’asservissement du QCL . . . . .	81
2.5	Conclusion . . . . .	91
<b>3</b>	<b>Un spectromètre à cavité Fabry-Perot pour la spectroscopie d’absorption saturée dans le moyen infrarouge</b> . . . . .	<b>93</b>
3.1	Introduction . . . . .	93
3.2	Largeur et forme de raie mesurées par absorption directe et absorption saturée . . . . .	94
3.2.1	Spectroscopie d’absorption directe . . . . .	94
3.2.2	Spectroscopie d’absorption saturée . . . . .	96
3.3	Dispositif expérimental du spectromètre à cavité Fabry-Perot . . . . .	98
3.3.1	Caractérisation du faisceau en sortie de QCL . . . . .	99
3.3.2	Trajet optique du QCL et couplage dans la cavité Fabry-Perot . . . . .	100
3.3.3	Asservissement de la cavité Fabry-Perot . . . . .	105
3.3.4	Utilisation de la cellule multi-passages . . . . .	105
3.3.5	Caractérisation de la cavité Fabry-Perot . . . . .	107
3.3.6	Avantages de la cavité Fabry-Perot par rapport à la cellule multi-passages . . . . .	109
3.4	Utilisation du spectromètre à cavité Fabry-Perot pour des mesures d’absorption saturée . . . . .	110
3.4.1	Procédure de réglage de la fréquence du QCL pour sonder une raie moléculaire . . . . .	110
3.4.2	Spectroscopie d’absorption saturée mesurée par modulation de fréquence . . . . .	110
3.4.3	Déformations des raies moléculaires liées à la méthode de mesure . . . . .	113
3.5	Caractérisation du spectromètre . . . . .	115
3.5.1	Bruit de mesure du spectromètre . . . . .	115
3.5.2	Sensibilité du spectromètre . . . . .	119
3.6	Conclusion . . . . .	121
<b>4</b>	<b>Spectroscopie d’absorption saturée du méthanol en cavité Fabry-Perot</b> . . . . .	<b>123</b>
4.1	Introduction . . . . .	123
4.2	La molécule de méthanol . . . . .	124
4.2.1	Présentation et motivations . . . . .	124
4.2.2	Structure et niveaux d’énergie . . . . .	125
4.2.3	Anciens travaux en spectroscopie de haute précision . . . . .	128
4.3	Présentation et traitement des mesures de spectroscopie . . . . .	130
4.4	Sélection du modèle de forme de raie . . . . .	131
4.4.1	Modèles candidats pour les raies mesurées en cavité Fabry-Perot . . . . .	131
4.4.2	Sélection des données pour identifier le meilleur modèle de raie . . . . .	134
4.4.3	Ajustement des données sélectionnées par les modèles candidats et choix du modèle . . . . .	136
4.5	Détermination de la fréquence centrale de la raie A . . . . .	139
4.5.1	Détermination de l’incertitude statistique d’une mesure de la fréquence centrale . . . . .	139
4.5.2	Incertitudes liées aux effets systématiques . . . . .	141

4.5.3	Détermination et budget d'incertitude de la fréquence centrale de la raie A . . . . .	152
4.6	Étude de la largeur de la raie A . . . . .	157
4.6.1	Détermination du coefficient d'élargissement par pression, du temps de transit et du moment dipolaire . . . . .	157
4.6.2	Condition sur le paramètre de saturation pour la mesure de la raie A	159
4.6.3	Meilleure résolution obtenue pour la mesure de la raie A . . . . .	162
4.7	Mesure de la fréquence centrale de 2 autres raies du méthanol . . . . .	163
4.7.1	Raie B . . . . .	163
4.7.2	Raie C . . . . .	165
4.8	Conclusion . . . . .	167
<b>5</b>	<b>Spectroscopie d'absorption saturée de l'ozone en cellule simple passage</b>	<b>169</b>
5.1	Introduction . . . . .	169
5.2	L'ozone, une molécule d'intérêt atmosphérique et astrophysique . . . . .	170
5.3	Synthèse et pression de l'ozone dans une cellule . . . . .	171
5.4	Stabilisation du QCL du LERMA sur la référence RF issue du LNE-SYRTE	172
5.4.1	Le peigne de fréquences stabilisé du LERMA . . . . .	173
5.4.2	Peigne à 1,5 $\mu\text{m}$ par génération de somme de fréquences par quasi-accord de phase . . . . .	175
5.4.3	Stabilisation du QCL avec le peigne généré par somme de fréquences	180
5.5	Spectromètre de haute précision à cellule simple passage . . . . .	183
5.5.1	Montage expérimental . . . . .	183
5.5.2	Puissance moyenne dans la cellule . . . . .	184
5.6	Premières mesures absolues de transitions rovibrationnelles de l'ozone $^{16}\text{O}_3$ par absorption saturée . . . . .	185
5.6.1	Présentation et traitement des mesures de spectroscopie . . . . .	186
5.6.2	Sélection du modèle de forme de raie . . . . .	187
5.6.3	Détermination de la fréquence centrale de la raie Z . . . . .	189
5.6.4	Détermination de la fréquence centrale de 4 autres raies de l'ozone	198
5.7	Conclusion . . . . .	201
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>203</b>
	<b>A Mesure auto-hétérodyne</b>	<b>207</b>
	<b>B Mesure de la DSP du bruit de fréquence d'un signal RF</b>	<b>211</b>
	<b>C Performances de la référence RF à 10 MHz locale du LPL</b>	<b>213</b>
	<b>D Bruit d'intensité du peigne à 1.5 <math>\mu\text{m}</math> (sortie K) après changement des alimentations de courant des modules 1 et 3</b>	<b>215</b>
	<b>E Caractéristiques des QCL du LPL et du LERMA</b>	<b>217</b>
E.1	Courbes caractéristiques du QCL du LPL . . . . .	217
E.2	Courbes caractéristiques et fonctionnement du QCL du LERMA . . . . .	218
	<b>F Accord de phase par biréfringence dans un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub></b>	<b>219</b>
F.1	Théorie sur la condition d'accord de phase . . . . .	219

---

F.2	Accord de phase dans un cristal d'AgGaSe <sub>2</sub> . . . . .	222
<b>G</b>	<b>Caractérisation de la photodiode mesurant le battement <math>\Delta_3</math> et des amplificateurs à transimpédance</b>	<b>225</b>
G.1	Réponse de la photodiode . . . . .	225
G.2	NEP de la configuration 50 $\Omega$ . . . . .	225
G.3	NEP de la configuration amplificateur ERA-3 . . . . .	227
<b>H</b>	<b>Calcul analytique du signal de battement entre 2 peignes de fréquences</b>	<b>229</b>
H.1	Calcul simple du battement entre 2 peignes de fréquences sans dispersion	229
H.2	Effet de la dispersion chromatique sur le signal de battement entre 2 peignes de fréquences . . . . .	231
H.3	Bruit d'intensité du battement entre 2 peignes de fréquences . . . . .	234
<b>I</b>	<b>Isolateur optique et retours optiques</b>	<b>239</b>
<b>J</b>	<b>Focalisation du faisceau QCL sur un photodétecteur MIR en sortie de cavité</b>	<b>241</b>
<b>K</b>	<b>Calcul de la sensibilité du spectromètre à cavité Fabry-Perot</b>	<b>243</b>
<b>L</b>	<b>Outils de traitement statistique</b>	<b>247</b>
<b>M</b>	<b>Sources de décalage de la fréquence centrale par effet de lentille gazeuse</b>	<b>249</b>
<b>N</b>	<b>Dépendance de l'incertitude statistique sur la mesure de la fréquence centrale avec le SNR et la largeur de raie.</b>	<b>251</b>
<b>O</b>	<b>Étude de la déformation des spectres de l'ozone par modulation</b>	<b>253</b>
<b>P</b>	<b>Étude de la déformation par effet de traînage des spectres de l'ozone</b>	<b>255</b>

# Acronymes

- ADS** Amplificateur à Détection Synchrone (lock-in amplifier)
- AgGaSe<sub>2</sub>** cristal en sélénite de gallium d'argent
- AM** modulation d'amplitude (Amplitude Modulation)
- AM-PM** conversion modulation d'amplitude en modulation de phase (Amplitude Modulation to Phase Modulation)
- AOM** modulateur acousto-optique (Acousto-Optic Modulator)
- BT** té de polarisation (Bias-Tee)
- CEO** décalage enveloppe-porteuse (Carrier-Envelop Offset)
- CPL** coupleur
- CSO** oscillateur cryogénique au saphir (Cryogenic Sapphire Oscillator)
- CUS** cavité ultra-stable
- DDS** synthétiseur numérique direct (Direct Digital Synthesizer)
- laser DFB** laser à rétroaction répartie (Distributed-Feedback laser)
- DMS** sulfure de diméthyle
- DRO** oscillateur à résonateur diélectrique (Dielectric Resonator Oscillator)
- DSP** Densité Spectrale de Puissance
- EDFA** amplificateur à fibre dopée à l'erbium (Erbium Doped Fiber Amplifier)
- ENBW** bande passante équivalente de bruit (Equivalent Noise Bandwidth)
- EOM** modulateur électro-optique (Electro-Optic Modulator)
- FBG** filtre à réseau de Bragg (Fiber Bragg Grating)
- FC** collimateur fibré (Fiber Collimator)
- FFT** analyseur de spectre à transformée de Fourier
- FOV** champ de vue (Field-Of-View)
- FPC** cavité Fabry-Perot (Fabry-Perot cavity)
- FTIR** spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Fourier-transform infrared spectrometer)
- FWHM** largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
- GBF** Générateur de Basses Fréquences
- H-maser** maser à hydrogène

---

**He-Ne** Hélium-Néon

**HNLF** Fibre fortement non-linéaire (Highly Non-Linear Fiber)

**HTTP** protocole de transfert hypertexte (Hyper-Text Transfer Protocol)

**HV** haute-tension (High-Voltage)

**HWHM** demi-largeur à mi-hauteur (Half Width at Half Maximum)

**IPBS** fibre séparatrice en polarisation (Inline Polarisation Beam Splitter)

**ISL** Intervalle Spectral Libre

**LLH** Laboratory Laser Housing

**LKB** Laboratoire Kastler Brossel

**LNE-SYRTE** Laboratoire National de métrologie et d'Essais – Système de Référence Temps Espace

**LPL** Laboratoire de Physique des Lasers

**MCT** tellurure de mercure-cadmium

**MESRI** Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation

**MLS** stations laser multi-branches (Multi-branch Laser Station)

**MIR** moyen infrarouge (Mid-Infrared)

**MITI** Mission pour les Initiatives Transverses et Interdisciplinaires

**MPC** cellule multi-passages (Multipass Cell)

**MPP** moteur pas-à-pas

**NEP** puissance équivalente de bruit (Noise-Equivalent Power)

**NIR** proche infra-rouge (Near Infrared)

**NLF** fibre non-linéaire (Nonlinear Fiber)

**OADM** multiplexeur optique (Optical Add-Drop Multiplexer)

**OC** coupleur optique (Optical Coupler)

**OI** isolateur optique (Optical Isolator)

**OS** séparateur optique (Optical Splitter)

**OFC** peigne de fréquences (Optical Frequency Comb)

**OLO** Oscillateur Optique Local (Optical Local Oscillator)

**OP-GaAs** arséniure de gallium à polarisation orientée (Orientation-Patterned Gallium Arsenide)

**PBS** cube séparateur de polarisation (Polarizing Beam Splitter)

**PC** contrôleur de polarisation (Polarization Controller)

**PD** photodiode / photodétecteur

**PI** régulateur Proportionnel-Intégrateur

**PID** régulateur Proportionnel-Intégral-Dérivé

**PLL** boucle à verrouillage de phase (Phase-Locked Loop)

**PPLN** cristal non-linéaire périodique de niobate de lithium (Periodically Poled Li-



---

thium Niobate)

**PZT** céramique piézoélectrique

**QCL** Laser à cascade quantique (Quantum Cascade Laser)

**RBW** largeur de bande de résolution (Resolution Bandwidth)

**RENATER** Réseau National de télécommunication pour la Technologie, l'Enseignement et la Recherche

**RIN** bruit relatif d'intensité (Relative Intensity Noise)

**RF** Radio-Fréquence)

**RLS** station de régénération (Repeater Lasers Station)

**RMS** valeur efficace (Root Mean Square)

**SFG** génération de somme de fréquences (Sum Frequency Generation)

**SHG** génération de seconde harmonique (Second Harmonic Generation)

**SI** Système international d'unités

**SMF** fibre monomode standard (Single-Mode Fiber)

**SNR** rapport signal-à-bruit (Signal-to-Noise Ratio)

**TCD** coefficient thermique de retard (TCD : Thermal Coefficient of Delay)

**TO** oscillateur de suivi (Tracking Oscillator)

**YIG** oscillateur en grenat de fer et d'Yttrium (Yttrium Iron Garnet)

**WDM** multiplexeur en longueur d'onde (Wavelength Division Multiplexing)

**ZnSe** Séléniure de zinc



# Introduction

Un domaine spectral privilégié pour l'étude des molécules est le moyen infrarouge (de 3 à 25  $\mu\text{m}$ ), la région des empreintes digitales moléculaires qui héberge un grand nombre de transitions fines et intenses de molécules variées. Ce sont les transitions rovibrationnelles. Dans cette région, la résolution des spectromètres classiques tels que les spectromètres à transformée de Fourier (spectromètre FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed Spectroscopy) est généralement limitée à plusieurs dizaines de MHz par l'élargissement Doppler. La spectroscopie moléculaire de haute résolution concerne les expériences de spectroscopie qui utilisent différentes méthodes pour dépasser cette limite, on parle de spectroscopie sous-Doppler. L'amélioration de la résolution permet de déterminer plus précisément la position des raies d'absorption moléculaire. Ainsi, la spectroscopie moléculaire de haute résolution trouve des applications dans des domaines variés. On la retrouve en métrologie des fréquences et en physique fondamentale pour mesurer les valeurs de constantes de la physique ou de constantes fondamentales [1], étudier leurs variations spatio-temporelles potentielles [2–4], ou tester les symétries fondamentales pour sonder les limites du modèle standard [5, 6]. La spectroscopie moléculaire de haute résolution trouve aussi des applications en physique atmosphérique ou en astrophysique pour la détection d'espèces moléculaires dans l'espace [7].

Réaliser des expériences de spectroscopie moléculaire de haute résolution nécessite d'utiliser des sources lasers dont la largeur spectrale est la plus fine possible. Pour les mesures de fréquence les plus précises envisagées ici, la stabilisation de la fréquence et la traçabilité à un étalon de fréquence sont toutes deux nécessaires. Ceci peut être réalisé (nous le verrons plus loin) par verrouillage en phase sur l'étalon de fréquence secondaire de cette région spectrale, un laser  $\text{CO}_2$  stabilisé sur une raie d'absorption saturée moléculaire [8, 9]. Très peu d'étalons de ce type sont toutefois disponibles autour de 10  $\mu\text{m}$ , et leur stabilité et leur exactitude sont inférieures de quelques ordres de grandeur aux performances de pointe offertes par les meilleurs lasers ultra-stables dans le proche infrarouge et les références atomiques, respectivement. Celles-ci sont disponibles dans les instituts nationaux de métrologie, où certaines des références proche infrarouges les plus stables sont calibrées sur les standards de fréquence primaires les plus précis, tels que les horloges à fontaine de césium ou les horloges atomiques optiques. L'utilisation de ces références de fréquence permet d'obtenir une stabilité et une précision de pointe, mais ces références doivent être mises à la disposition des laboratoires utilisateurs distants via des liens métrologiques fibrés, et le transfert spectral du proche infrarouge vers le moyen infrarouge est nécessaire. Cet aspect sera largement abordé dans ce manuscrit.

L'équipe Métrologie, Molécules et Tests Fondamentaux (MMTF) du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) dispose de lasers à  $\text{CO}_2$  émettant dans le moyen infrarouge entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ , et qui présentent une puissance optique de l'ordre du watt, une pu-

reté spectrale remarquable et une largeur de quelques kHz lorsqu'ils sont libres [10]. En stabilisant les lasers à CO<sub>2</sub> sur une raie d'absorption saturée de la molécule d'OsO<sub>4</sub>, on obtient un étalon secondaire de fréquence, dont la largeur spectrale est de  $\sim 10$  Hz. Toutefois, ces sources présentent une accordabilité limitée à 80 MHz et sont généralement utilisées avec des modulateurs acousto-optiques ou électro-optiques qui permettent d'améliorer leur accordabilité de quelques GHz. La couverture spectrale de ces sources est limitée par les transitions discrètes et éparées du CO<sub>2</sub>, et ne permet pas d'obtenir une couverture spectrale continue dans le moyen infrarouge.

Les lasers à CO<sub>2</sub> du LPL ont été utilisés avec divers dispositifs de spectroscopie (cavités Fabry-Perot [11, 12], cellules multi-passages [13, 14], jets moléculaires [3]) et couplés à des méthodes de métrologie des fréquences pour concevoir des spectromètres capables d'atteindre des résolutions et des incertitudes sur le pointé de raie au niveau métrologique, sur un certain nombre de molécules autour de 10  $\mu\text{m}$ , comme listés ci-dessous :

- Des expériences de spectroscopie d'absorption saturée sur une multitude de molécules en cavité Fabry-Perot, comme l'OsO<sub>4</sub> [15, 16], ou le CO<sub>2</sub> [17] avec des résolutions et incertitudes sur le pointé de raie de quelques dizaines de Hz.
- Des expériences de spectroscopie à deux photons (méthode de spectroscopie sous-Doppler) à 10  $\mu\text{m}$ , réalisées en cavité Fabry-Perot d'une longueur de 1,6 m sur du SF<sub>6</sub>, ont permis d'obtenir des résolutions de 280 Hz (demi-largeur à mi-hauteur, HWHM) [11], en détectant uniquement la réponse des molécules dont la vitesse transverse est faible, permettant notamment de réduire l'élargissement par temps de transit et donc d'améliorer la résolution. Ce régime est appelé régime des molécules lentes.
- L'équipe MMTF dispose d'une cellule multi-passages de 18 m de long (de longueur d'absorption de 108 m), permettant de sonder les molécules avec un faisceau plus large qu'en cavité Fabry-Perot pour encore réduire l'élargissement par temps de transit. Des expériences de spectroscopie d'absorption saturée réalisées dans cette cellule sur des molécules d'OsO<sub>4</sub> ont permis d'atteindre des résolutions de 80 Hz [13]. Ce spectromètre (laser à CO<sub>2</sub> et cellule de 18 m) a aussi permis de sonder des molécules d'ozone fermionique (isotopologue contenant un atome de <sup>17</sup>O) par absorption saturée à des résolutions typiques de  $\sim 3$  kHz et des incertitudes typiques sur le pointé de raie de  $\sim 300$  Hz [14].
- La méthode d'interférométrie de Ramsey, développée en 1949 par Norman Ramsey, permet d'améliorer de plusieurs ordres de grandeur la résolution d'un spectromètre [18], et constitue une méthode phare pour les mesures de spectroscopie moléculaire moyen infrarouge d'ultra-haute résolution. En 2008 au LPL, l'équipe MMTF a réalisé une expérience de spectroscopie à deux photons sur du SF<sub>6</sub> à 10  $\mu\text{m}$ , en utilisant l'interférométrie de Ramsey. Ils ont pu obtenir une résolution de 50 Hz, et une incertitude sur le pointé de raie de 0,6 Hz (soit  $2,2 \times 10^{-14}$  en relatif) qui est un record dans cette région spectrale [3].

Tous ces développements ont permis de mettre en oeuvre des tests de physique fondamentale et des mesures de précision d'intérêt métrologique :

- La violation de la parité entre les énantiomères d'une molécule chirale se manifeste par une légère différence de fréquence d'une même transition rovibrationnelle entre les deux énantiomères. Ce phénomène induit par la force nucléaire faible n'a jamais

pu être observée. Une telle mesure permettrait de tester l'interaction faible à basse énergie et d'explorer les limites du modèle standard de la physique [19, 20]. Les expériences les plus précises pour détecter la violation de parité furent réalisées au LPL en 1999 sur une raie de CHFCIBr introduites en parallèle dans deux cavités Fabry-Perot de 3 mètres de long pour de la spectroscopie d'absorption saturée. Elles permirent de fixer une limite supérieure à la différence relative de fréquence entre les transitions des énantiomères de cette molécule, issue de la violation de parité, à  $\Delta\nu_{\text{PV}}/\nu \sim 4 \times 10^{-13}$  [21]. La même expérience a été reproduite en 2002 et a permis de repousser cette limite à  $\Delta\nu_{\text{PV}}/\nu \sim 2,5 \times 10^{-13}$  [22]. Toutefois, pour cette molécule de CHFCIBr, la valeur théorique de la différence de fréquence de la violation de parité a été estimée en 2005 à  $\Delta\nu_{\text{PV}}/\nu = -8 \times 10^{-17}$  [23], loin des limites expérimentales obtenues.

- Une expérience de spectroscopie à deux photons en utilisant de l'interférométrie de Ramsey a permis de poser une limite supérieure sur la variation temporelle relative de la masse de l'électron sur la masse du proton, notée  $m_e/m_p$  de  $(-3.8 \pm 5.6) \times 10^{-14}$  année<sup>-1</sup> [3].
- La constante de Boltzmann  $k_B$ , qui a joué un rôle majeur dans la redéfinition du Kelvin en mai 2019 [24], peut être déterminée grâce à une méthode appelée thermométrie d'élargissement Doppler. Cette méthode consiste à mesurer la largeur d'une raie moléculaire élargie par effet Doppler pour en extraire la valeur de  $k_B$ . La première mesure de cette nature a été réalisée au LPL sur de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). De 2006 à 2015, l'équipe a réalisé des mesures de thermométrie sur des molécules de  $\text{NH}_3$  dans un thermostat contrôlé au mK pour déterminer  $k_B$ , et contribué à la redéfinition du kelvin [25–30]. Notons que ces expériences de spectroscopie ne sont pas sous-Doppler contrairement aux autres précédemment énoncées, mais nécessitent néanmoins l'utilisation des lasers à  $\text{CO}_2$  stabilisés sur une transition moléculaire d' $\text{OsO}_4$ .

L'utilisation des lasers à  $\text{CO}_2$  a permis d'obtenir des résultats remarquables, mais uniquement sur un nombre limité de molécules relativement simples ou d'intérêt exclusivement métrologique. Le LPL cherche à étendre ses techniques de métrologie à une plus grande variété de molécules, d'une part pour étudier des molécules plus complexes, intéressantes dans le cadre de la physique fondamentale. Par exemple, les molécules composées d'atomes lourds permettraient de détecter plus facilement la violation de la parité [31–33], Certaines molécules polyatomiques comme le méthanol possédant une dynamique tunnel interne sont particulièrement sensibles aux variations de  $m_e/m_p$ . D'autre part, sonder des molécules plus diverses ouvrirait la voie pour les spectromètres de haute résolution réalisés au LPL vers des applications plus diverses comme la physique atmosphérique ou l'astrophysique. Pour cette raison, le LPL se tourne vers d'autres sources moyen infrarouges plus polyvalentes que les lasers à  $\text{CO}_2$ , qui malgré une excellente stabilité en fréquence, constituent des sources dont l'accordabilité et la couverture spectrale sont très limitées.

En 1994, le domaine du moyen infrarouge va connaître un tournant avec l'invention du laser à cascade quantique (QCL : Quantum Cascade Laser) et sa commercialisation dès les années 2000 [34]. Ces dispositifs compacts pouvant fonctionner à température ambiante, offrent des sources lasers bien plus accordables que les lasers à gaz, tout en présentant de très bonnes propriétés spectrales [35–37]. L'équipe MMTF du LPL va dès lors chercher

à développer ses spectromètres autour des sources QCL. Toutefois, ces sources lasers nouvelle génération ont une stabilité en fréquence moins bonne que celle des lasers à CO<sub>2</sub> et présentent une largeur typique de l'ordre du MHz. Pour pallier cette difficulté, les QCL de l'équipe MMTF ont d'abord été stabilisés sur la référence secondaire constituée par les lasers à CO<sub>2</sub> stabilisés sur une raie d'OsO<sub>4</sub>, notamment pour les expériences de thermométrie [29, 38]. L'avantage de cette stabilisation est qu'elle se déroule uniquement dans le moyen infrarouge. Toutefois, ce type de spectromètre ne permet pas de sonder des raies trop éloignées des raies d'absorption du CO<sub>2</sub> (comprises entre 8 et 12 μm).

Le développement des peignes de fréquences (OFC : Optical Frequency Comb) a permis des avancées majeures en métrologie des fréquences, et trouve des applications nombreuses et variées allant de l'industrie à la physique fondamentale [39]. Leur apparition a grandement simplifié le transfert de stabilité d'un domaine spectral à un autre. En particulier, le LPL utilise un peigne de fréquences permettant de transférer les performances spectrales d'une référence proche infrarouge ultra-stable et traçable au SI, issue du LNE-SYRTE (l'institut national de métrologie temps-fréquence), d'abord vers des lasers à CO<sub>2</sub> [16], puis vers les QCL moyen infrarouges du LPL. Ainsi, les spectromètres conçus au LPL qui utilisent ces QCL stabilisés

- profitent de toute la plage spectrale du QCL,
- présentent une accordabilité continue de l'ordre du GHz, soit un ordre de grandeur de plus que pour les lasers à CO<sub>2</sub>,
- ont des performances spectrales recopiant celle d'une référence ultra-stable,
- peuvent réaliser des mesures de spectroscopie traçables au SI.

Les QCL traçables au SI du LPL, stabilisés à l'aide d'un peigne de fréquences, présentent une largeur pouvant atteindre de 0,1 Hz. Il s'agit de la meilleure largeur obtenue pour un QCL, et représente une amélioration de 2 ordres de grandeurs par rapport à la référence secondaire composée du laser à CO<sub>2</sub> asservi sur une transition d'absorption saturée d'OsO<sub>4</sub>. Des mesures de spectroscopie sur de l'OsO<sub>4</sub> dans une cavité Fabry-Perot de 1,5 m avec ces QCL stabilisés a permis d'atteindre des résolutions de quelques dizaines de kHz et des incertitudes sur la fréquence centrale de quelques dizaines de Hz [40]. Par ailleurs, le spectromètre développé au LPL durant la précédente thèse, constitué d'une cellule multi-passages et d'un QCL traçable au SI stabilisé à l'aide d'un peigne de fréquences, a permis de sonder des molécules d'intérêt à la fois fondamental et atmosphérique (le méthanol (CH<sub>3</sub>OH) [41], l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) [42] et le trioxane ((CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) [42], à des résolutions de quelques centaines de kHz et des incertitudes sur le pointé de raie de quelques dizaines de kHz [42]. De plus, ces travaux ont permis de mesurer divers paramètres moléculaires (coefficients d'élargissement et décalages de la fréquence centrale en fonction de la pression, moments dipolaires, intensité de raies).

Ces résultats prometteurs ont encouragé le LPL à concevoir des spectromètres utilisant des QCL stabilisés pour des mesures de haute résolution sur des molécules de plus en plus variées et dont les intérêts dépassent le cadre de la métrologie et de la physique fondamentale. En effet, la spectroscopie moléculaire trouve des applications majeures en physique atmosphérique, en particulier pour le suivi de concentration moléculaires dans les différentes couches de l'atmosphère qui permet de mesurer l'évolution des gaz à effets de serre. Les régions du moyen infrarouge entre 3 et 5 μm et entre 8 et 12 μm sont particulièrement intéressantes car (i) elles se situent dans des fenêtres atmosphériques (zones

spectrales non saturées en absorption par l'eau) et (ii) elles contiennent des raies moléculaires intenses d'espèces atmosphériques phares dans le suivi des gaz à effet de serre comme le  $\text{CO}_2$  ou le  $\text{CH}_4$ , mais aussi d'espèces dangereuses pour la santé humaine, comme le  $\text{SO}_2$  ou le  $\text{H}_2\text{S}$  [43]. Les concentrations moléculaires dans l'atmosphère sont souvent mesurées par des méthodes de télédétection, qui consistent à analyser le spectre de la lumière issue d'une source, généralement le soleil, traversant l'atmosphère. Les spectromètres à transformée de Fourier sont largement utilisés pour les mesures de télédétection grâce à leur grande accordabilité et leur résolution de quelques dizaines de MHz. Pour un recouvrement global des observations, ces spectromètres sont généralement installés à bord des satellites, mais des réseaux de spectromètres FTIR ont également été mis en place au sol pour suivre la concentration de molécules d'intérêt atmosphérique. Ceci permet en particulier de faire une climatologie sur le long terme qui dépasse la durée de missions spatiales. De larges réseaux de spectromètres FTIR ont été mis en place pour contrôler la concentration de molécules d'intérêt atmosphérique. Nous pouvons citer le réseau NDACC-IRWG (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change - Infrared Working Group) qui est composé de plus de 30 stations, et suit les changements de composition de l'atmosphère, en observant entre autres les molécules d' $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  [44, 45].

Les concentrations moléculaires dans l'atmosphère peuvent être retrouvées à partir des spectres d'absorption directe (raies Doppler), et des paramètres moléculaires déterminés par des expériences en laboratoire [46], grâce à des calculs de transfert radiatif et des algorithmes d'inversion [47, 48]. Les mesures de concentrations moléculaires sont limitées à une précision de l'ordre de quelques pourcents généralement à cause de l'incertitude sur les paramètres moléculaires comme l'intensité de la raie ou la dépendance des largeurs de raie avec la pression, déterminées pour la plupart à partir de mesures FTIR pour lesquelles les raies moléculaires sont élargies par effet Doppler [46, 49, 50]. Les incertitudes sur les fréquences centrales et leur décalage avec la pression jouent également un rôle important notamment dans le cas de superposition par d'autres raies interférentes. Ainsi, des expériences de spectroscopie de haute résolution sur des espèces atmosphériques pourraient permettre de mesurer plus précisément les fréquences centrales des raies moléculaires, et d'étudier plus en détail les formes de raie d'absorption pour extraire les intensités de raie, la dépendance de la largeur de raie avec la pression, ou les décalages et les distorsions des raies par rapport à un modèle de raie théorique simple de Voigt. Ces paramètres moléculaires plus précis seraient ensuite utilisés dans les modèles d'algorithmes d'inversion, ce qui permettrait de mieux interpréter les spectres mesurés par télédétection et donc de réduire l'incertitude sur les mesures de concentrations [51, 52].

L'objectif de cette thèse est de continuer l'extension des spectromètres du LPL vers des applications de plus en plus nombreuses et variées, en améliorant les performances du spectromètre de la thèse précédente. Pour cela, nous remplaçons la cellule multi-passages de l'ancien spectromètre par une cavité Fabry-Perot de 3 m. Cette modification devrait nous permettre d'apporter les améliorations suivantes par rapport au spectromètre à cellule multi-passages (détails en section 3.3.6) :

- Le faisceau dans la cavité Fabry-Perot, 10 fois plus large que dans la cellule multi-passages, permettrait de réduire l'élargissement par temps de transit d'un même facteur et de sonder les raies moléculaires avec une résolution meilleure d'un ordre de grandeur.

- La géométrie de la cavité, au sein de laquelle les faisceaux allers et retours sont parfaitement superposés, devrait permettre de réduire fortement plusieurs effets systématiques présents en cellule multi-passages (effet de lentille gazeuse, courbure du front d'onde...) et donc d'améliorer l'incertitude sur le pointé de raie.
- La longueur d'absorption effective de la cavité de  $\sim 300$  m, soit 10 fois plus qu'en cellule multi-passages, devrait permettre de sonder des raie d'absorption saturée moins intenses avec notre spectromètre (sensibilité améliorée).
- L'effet de surtension de la cavité (power build-up effect) devrait nous permettre de saturer plus facilement des molécules, et d'accumuler suffisamment de puissance pour observer les signaux d'absorption saturée d'espèces de plus en plus complexes et variées.

Ce travail de thèse a été financé par le CNRS à travers le programme 80|Prime de la Mission pour les initiatives transverses et interdisciplinaires (MITI). Dans ce contexte il a aussi été l'occasion d'une collaboration forte entre le LPL et le LERMA (Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères) ayant pour but le développement et l'exploitation au LERMA d'un deuxième spectromètre de haute résolution (projet FC-MIRL, Widely tuneable SI-traceable frequency combstabilized mid-infrared lasers for Earth system science and precise measurements in fundamental physics). Le LERMA cherche à développer des spectromètres de haute résolution pour mesurer finement des concentrations atmosphériques d'espèces moléculaires impliquées dans le réchauffement climatique. L'objectif de cette collaboration est donc de diffuser les compétences en spectroscopie de haute résolution du LPL vers le LERMA, et d'évaluer si la technologie développée au LPL est transférable hors du domaine de la métrologie. Ce spectromètre est constitué d'une cellule simple passage et d'un QCL à  $9,6 \mu\text{m}$  stabilisé sur une référence radio-fréquence issue du LNE-SYRTE, à l'aide d'un peigne de fréquences.

La figure 1 présente le schéma du nouveau spectromètre conçu durant la thèse au LPL.

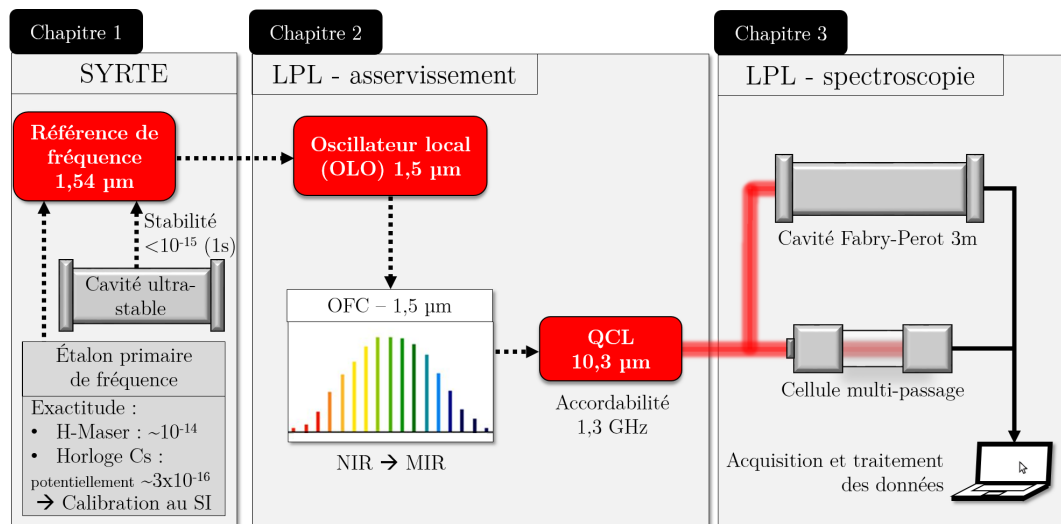


FIGURE 1 – Vue d'ensemble du spectromètre à cavité Fabry-Perot d'ultra-haute résolution et traçable au SI développé et exploité durant la thèse.

Le chapitre 1 de ce manuscrit est consacré à la présentation d'une référence ultra-



stable NIR à 1,54  $\mu\text{m}$  et d'une référence micro-onde produite par le LNE-SYRTE, l'institut national de métrologie temps-fréquence. La référence NIR est stabilisée sur une cavité ultra-stable (CUS) de stabilité  $< 2 \times 10^{-15}$  entre 1 et  $10^4$  s d'intégration, et dont la fréquence absolue est mesurée et calibrée sur un étalon primaire de fréquence dont l'exactitude est de quelques  $10^{-16}$ . La référence NIR du LNE-SYRTE est ainsi traçable au SI. Nous présentons ensuite comment cette référence est disséminée depuis le LNE-SYRTE jusqu'au LPL sur plusieurs dizaines de km sans perte de performance, grâce à une compensation active du bruit de phase acquis lors de la propagation dans une fibre. D'autre part, nous présentons comment la référence micro-onde est disséminée à la fois au LPL et au LERMA et évaluons ses performances.

Le chapitre 2 est consacré à la description d'une chaîne d'asservissement au LPL, permettant de stabiliser un QCL à 10,3  $\mu\text{m}$  sur la référence ultra-stable à 1,54  $\mu\text{m}$  du LNE-SYRTE arrivant au LPL. D'abord, un oscillateur local développé au LPL avec une accordabilité de 9 GHz est stabilisé sur le signal du LNE-SYRTE. Un peigne de fréquence permet ensuite de transférer la stabilité et l'accordabilité de l'oscillateur local à notre QCL, en utilisant un processus de somme de fréquences. Un travail important a été mené pour optimiser ce processus. Nous avons mené une étude approfondie du bruit de fréquence à chaque étape de cette chaîne d'asservissement. En particulier, nous avons identifié un excès de bruit de fréquence issu du peigne qui limitait les performances du transfert de la chaîne d'asservissement et qui dégradait le rapport signal-à-bruit de nos mesures de spectroscopie. Nous avons pu réduire ce bruit de fréquence supplémentaire d'un facteur 3, et avons étudié en détail les nouvelles limitations de la chaîne d'asservissement. Nous proposons des solutions pour dépasser ces limitations, de manière à être en mesure de recopier au mieux les performances de la référence ultra-stable du LNE-SYRTE.

Le chapitre 3 présente le principe de la méthode de la spectroscopie d'absorption saturée et le montage du spectromètre. Nous caractérisons les différents éléments de ce dernier, avant de discuter des avantages de la cavité Fabry-Perot par rapport à la cellule multi-passages. Nous décrivons ensuite le protocole de mesure d'une raie d'absorption saturée à l'aide d'une modulation de fréquence et d'un amplificateur à détection synchrone. Enfin, nous caractérisons le bruit et la sensibilité de notre spectromètre et comparons ses performances à celles du spectromètre à cellule multi-passages.

Le chapitre 4 présente les résultats de spectroscopie obtenus avec notre spectromètre à cavité Fabry-Perot sur le méthanol, une molécule d'intérêt multiple, atmosphérique, astrophysique, mais également fondamental, du fait par exemple de sa sensibilité accrue à une possible variation de la constante fondamentale  $m_e/m_p$ . Nous commençons par décrire le spectre rovibrationnel de la molécule de méthanol, ainsi que les différents travaux de spectroscopie moyen infrarouge de haute précision précédemment réalisées sur cette molécule. Nous menons une étude sur une raie rovibrationnelle, appelée raie A, afin de déterminer le meilleur modèle pour ajuster nos raies d'absorption saturée. Puis nous déterminons l'incertitude statistique et listons les effets systématiques affectant la mesure, ce qui nous permet d'obtenir une estimation sur la fréquence centrale de cette raie. Nous détaillons une étude sur la largeur de cette raie réalisée en fonction de la pression et de la puissance intra-cavité, qui nous permet de déterminer d'autres paramètres de cette transition, comme son moment dipolaire. Enfin, nous généraliserons l'étude menée sur la raie A pour estimer la fréquence centrale de 2 autres raies du méthanol. Pendant

tout ce chapitre, les résultats obtenus seront comparés à ceux du spectromètre à cellule multi-passages.

Le chapitre 5 décrit le spectromètre que nous avons contribué à développer et exploiter au LERMA, qui nous a permis de réaliser les premières mesures absolues de transitions de l'isotopologue principal de l'ozone obtenues par absorption saturée, une molécule d'intérêt atmosphérique d'importance majeure dans l'évolution du réchauffement climatique. Nous présenterons les estimations des fréquences centrales de 5 raies de l'ozone, réalisées avec ce spectromètre à des résolutions et des incertitudes sur la fréquence centrale records.

# CHAPITRE 1

## Les références de fréquence transférées au LPL et au LERMA

### Contents

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1.2</b>	<b>Les étalons primaires de fréquence du LNE-SYRTE et la référence de fréquence micro-onde</b>	<b>10</b>
<b>1.3</b>	<b>Signal de référence ultra-stable proche infrarouge traçable au Système international d’unités</b>	<b>14</b>
1.3.1	Dispositif	14
1.3.2	Performances	16
<b>1.4</b>	<b>Dissémination du signal de référence du LNE-SYRTE vers le LPL et le LERMA</b>	<b>19</b>
1.4.1	Le réseau REFIMEVE	20
1.4.2	Dissémination d’une référence RF ultra-stable	23
1.4.3	Dissémination de la référence ultra-stable optique et d’une référence RF à 200 MHz au LPL	23
1.4.4	Dissémination de la référence ultra-stable optique et d’une référence RF de 100 MHz au LERMA	29
<b>1.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>32</b>

---

### 1.1 Introduction

Afin de décrire et caractériser notre spectromètre moyen-infrarouge ultra-stable développé dans les chapitres suivants, nous décrivons dans ce chapitre les références de fréquence utilisées au LPL et au LERMA, conçues au LNE-SYRTE (Laboratoire National de métrologie et d’Essais – Système de Référence Temps Espace), l’institut national de métrologie temps-fréquence. Il s’agit d’une référence de fréquence ultra-stable proche infra-rouge (NIR : Near Infrared) traçable au Système international d’unités (SI) sur une fontaine atomique au césium, et d’une référence micro-onde ultra-stable générée par des masers à hydrogène. Ces références sont disséminées jusqu’au LPL et au LERMA, ce qui nous permet de stabiliser des lasers à cascade quantique (QCL : Quantum Cascade Laser), constituant les sources de nos spectromètres.

La plupart des éléments et des résultats présentés dans ce chapitre ne correspondent pas à mon travail de thèse. Il s’agit en partie d’activités menées au LNE-SYRTE, ou en

collaboration avec le LNE-SYRTE, par les membres du LPL en charge du déploiement de liens optiques fibrés métrologiques. La description de ces éléments est néanmoins importante pour comprendre l'enjeu et les résultats de ce travail de thèse.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des étalons primaires de fréquence du LNE-SYRTE, et à leurs performances spectrales. Nous décrirons ensuite la référence de fréquence NIR, stabilisée sur une cavité ultra-stable, et la référence micro-ondes calibrée sur des étalons primaires. Nous montrerons comment la référence NIR arrive au LPL sans dégradation de ses performances [53], grâce à un lien optique dont le bruit de phase accumulé au cours de la propagation est corrigé. De plus, nous décrirons comment une référence RF générée à partir de la référence micro-onde est transférée du LNE-SYRTE au LPL.

Tout au long de ce chapitre, nous caractériserons le **bruit de fréquence** des signaux étudiés par des **densités spectrales unilatérales de puissance (DSP) du bruit de fréquence**. Pour évaluer le bruit de fréquence à des temps longs (typiquement  $\gtrsim 1$  s), nous considérerons le bruit temporellement grâce à l'**écart-type d'Allan (classique)**, ou l'**écart-type d'Allan modifié** [54] qui permet de distinguer le bruit blanc de phase du bruit de scintillation [55], nous parlerons alors de la **stabilité en fréquence** du signal étudié. Par abus de langage dans ce chapitre, le terme stabilité fera référence à une stabilité en fréquence et les temps d'intégration seront désignés par la lettre  $\tau$ .

## 1.2 Les étalons primaires de fréquence du LNE-SYRTE et la référence de fréquence micro-onde

Un oscillateur cryogénique en saphir (CSO : Cryogenic Sapphire Oscillator) développé par le LNE-SYRTE et l'University of Western Australia [56] permet de générer un signal micro-onde à 11,932 GHz. Ce signal possède la propriété d'être stable en fréquence à temps court, avec une stabilité en fréquence  $\sim 10^{-15}$  pour un temps d'intégration  $\tau < 300$  s, avant de diverger à temps long comme schématisé par la figure 1.1. D'autre part, le LNE-SYRTE dispose de 4 masers à hydrogène (H-maser) qui présentent une très bonne stabilité en fréquence à temps long ( $\tau > 1000$  s). Les stabilités en fréquence du CSO et du H-maser sont schématisées en figure 1.1.

Un oscillateur à résonateur diélectrique (DRO : Dielectric Resonator Oscillator) à 11,98 GHz est asservi grâce à une boucle à verrouillage de phase (PLL : Phase Locked Loop) à temps court sur le CSO ( $\tau < 1000$  s) et à temps long sur un H-maser ( $\tau > 1000$  s). De cette manière, le laboratoire du LNE-SYRTE génère une référence micro-onde ultra-stable qui présente une stabilité en fréquence de  $\sim 10^{-15}$  pour des temps d'intégration compris entre 1 et  $10^5$  s [57]. Par la suite, cette référence micro-onde sera appelée référence CSO/H-maser.

D'autre part, le LNE-SYRTE dispose de 3 fontaines atomiques qui sont des réalisations actuelles de la seconde [58, 59]. Ces horloges sont la combinaison d'une fontaine atomique et de son signal d'interrogation micro-onde. La première horloge nommée FO1 utilise une fontaine à Cs, la deuxième FO2 est composée d'une fontaine utilisant simultanément du Cs et du Rb, et la troisième FOM utilise une fontaine à Cs transportable. La référence CSO/H-maser à 11,98 GHz permet de calibrer 4 autres DRO (3 pour le Cs, 1 pour le Rb), dont la fréquence est mixée avec des synthétiseurs numériques directs (DDS : Direct Digital Synthesizer) pilotés par ordinateur, afin d'obtenir 4 nouveaux si-

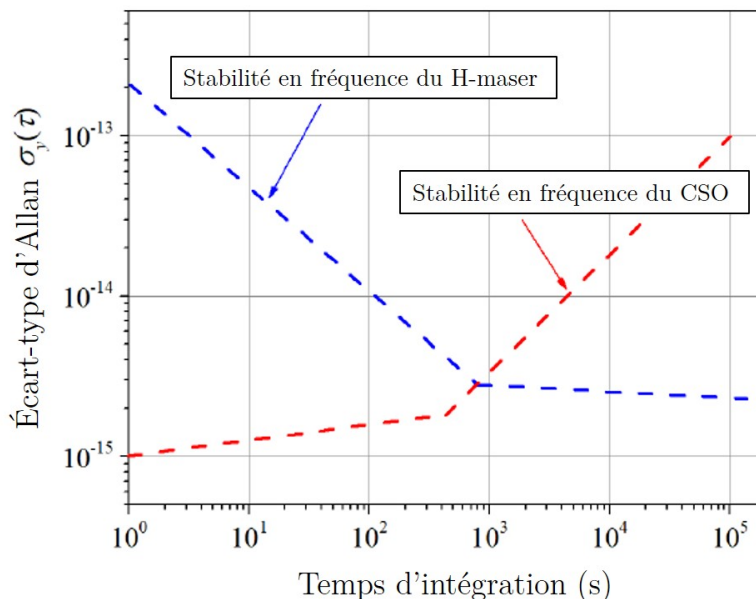


FIGURE 1.1 – Estimation des stabilités relatives en fréquence (écart-types d’Allan) du CSO et du H-maser. Adapté de [56].

gnaux micro-ondes ultra-stables pour sonder les fontaines atomiques [57]. Pour chaque fontaine, une expérience de spectroscopie de Ramsey utilise ces signaux micro-ondes pour sonder les transitions atomiques entre les niveaux hyperfins  $F = 3 \rightarrow F = 4$  à 9,192 GHz pour le Cs, et la transition  $F = 1 \rightarrow F = 2$  à 6,834 GHz pour le Rb. Ces 4 signaux micro-ondes sont asservis sur les transitions atomiques des fontaines, en pilotant les DDS par ordinateur, avec une résolution de l’ordre du  $\mu\text{Hz}$  et une constante de temps de  $\sim 3$  s [57, 60]. L’exactitude de ces horloges a été estimée en listant et en évaluant l’ensemble des effets systématiques sur ces horloges. Elle est de  $3,5 \times 10^{-16}$  pour FO1,  $2,1 \times 10^{-16}$  pour FO2-Cs,  $3,3 \times 10^{-16}$  pour FO2-Rb et  $6,9 \times 10^{-16}$  pour FOM [57, 60].

Pour mesurer la stabilité des fontaines atomiques, on peut mesurer la stabilité des signaux sondant les fontaines, comparativement à la référence CSO/H-maser. Par exemple, la stabilité des horloges FO1 et FO2 a été évaluée dans la référence [60]. Les résultats sont présentés en figure 1.2.

En rouge et en noir sont représentées les stabilités respectives des horloges FO1 et FO2, mesurées par rapport à la référence CSO/H-maser. Pour un temps d’intégration  $\tau < 400$  s, le CSO présente une stabilité de  $\sim 10^{-15}$  (figure 1.1). Ainsi la stabilité observée pour  $\tau$  compris entre 100 et 400 s donne directement la stabilité des horloges FO1 et FO2, limitée par un bruit blanc de fréquence respectif de  $4,13 \times 10^{-14} \tau^{1/2}$  et  $2,83 \times 10^{-14} \tau^{1/2}$  [58].

À partir de  $\tau \sim 400$  s, on perçoit la dérive du CSO, avant que la stabilité ne rejoigne celle du H-maser (voir figure 1.1). Les données en bleu représentent la stabilité de la différence de fréquence entre les 2 horloges mesurées par rapport à la référence CSO/H-maser. De cette manière, le bruit du CSO qui est commun aux deux mesures est alors annulé. On observe bien que cette courbe qui comprend le bruit des deux horloges, est au-dessus de leur stabilité individuelle entre 100 et 400 s. Plus précisément, la courbe

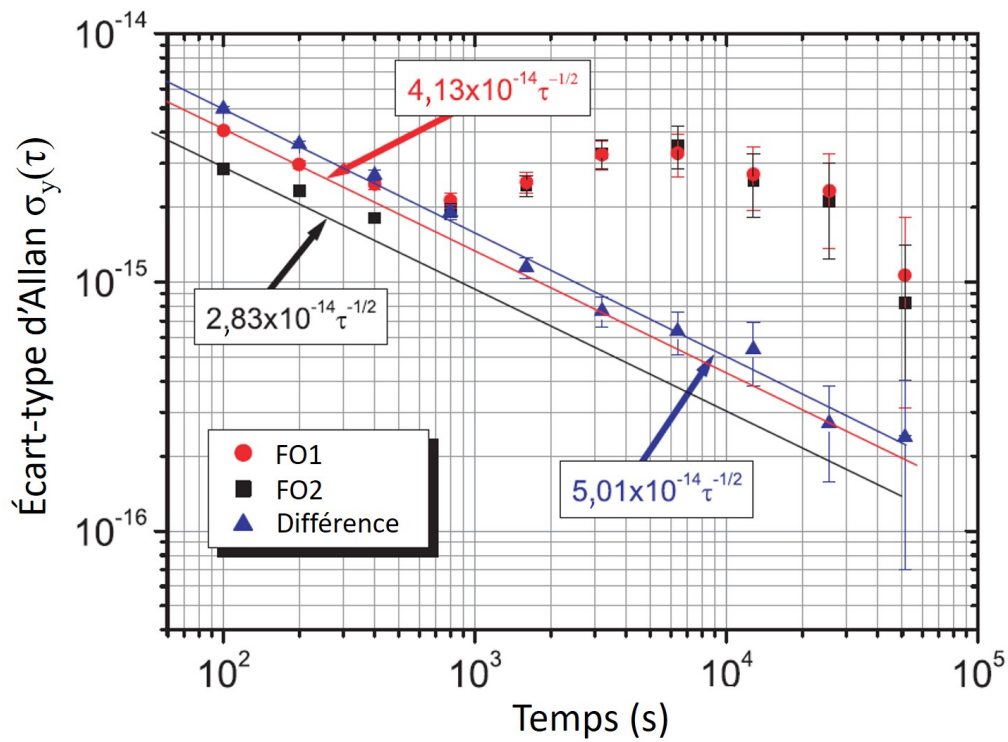


FIGURE 1.2 – Instabilité relative en fréquence (écart-type d’Allan) entre l’horloge FO1 et FO2 (triangles bleus). Après 50 000 s de moyennage, la stabilité entre ces horloges est de  $2,2 \times 10^{-16}$ . Ce graphe affiche aussi l’instabilité relative entre l’horloge de FO1 (cercles rouges) et celle de FO2 (carrés noirs), mesurée grâce à un oscillateur cryogénique en saphir asservi sur un maser à hydrogène. Adapté de [60].

bleue représente la stabilité de la différence entre les deux horloges en supposant qu'elles sont indépendantes et que leur stabilité est limitée par un bruit blanc de fréquence. La courbe bleue suit donc une pente de  $\sqrt{5,01^2 + 4,13^2} \times 10^{-14} \tau^{1/2} = 5,01 \times 10^{-14} \tau^{1/2}$ , et est en bon accord avec les données comme montré sur la figure 1.2, ce qui confirme que la stabilité individuelle des horloges est limitée par un bruit blanc de fréquence après  $\tau > 400$  s.

Intéressons-nous à la fréquence absolue de la référence CSO/H-maser. Celle-ci n'est pas asservie sur le signal atomique des fontaines, mais juste mesurée. Nous parlerons donc "d'incertitude en fréquence" et non "d'exactitude" pour cette référence "libre", et donc aussi pour tout autre signal référencé au CSO/H-maser. Les transitions atomiques des fontaines sont mesurées toutes les  $\sim 1$  s (entre 1 et 2 s suivant la fontaine considérée et le temps de cycle associé), ce qui détermine pour chacune la fréquence du DDS et du signal micro-onde qui la sonde. Comme ces signaux sont synthétisés à partir de la référence CSO/H-maser, une mesure par les fontaines donne accès à la fréquence absolue du CSO/H-maser, avec une incertitude de  $\sim 10^{-14}$  en  $\sim 1$  s, limitée par la stabilité des fontaines [61].

En intégrant les mesures de la fréquence du CSO/H-maser sur une durée de  $\sim 1000$  s, comme à la fois la stabilité des fontaines (figure 1.2) et celle du CSO/H-maser sont de  $\sim 10^{-15}$ , après 1000 s, la fréquence absolue du CSO/H-maser peut-être mesurée avec une incertitude de quelques  $10^{-15}$  dans cet intervalle de temps [61].

Comme la référence CSO/H-maser est libre, sa fréquence absolue peut être décalée par rapport à sa valeur nominale. Elle était par exemple décalée de  $\sim 10^{-13}$  en janvier 2023. Si ce décalage dépasse  $\pm 10^{-12}$ , une maintenance est réalisée au LNE-SYRTE pour ramener la référence CSO/H-maser à sa fréquence nominale. Cette procédure arrive moins d'une fois par an du fait de sa dérive très faible de  $\sim 10^{-16}$  par jour. Nous avons vérifié auprès du LNE-SYRTE qu'entre février 2021 et mai 2023, période au cours de laquelle l'ensemble des mesures présentées dans ce travail ont été faites, ce décalage pouvait être modélisé comme une dérive linéaire, et avait varié d'environ  $-6 \times 10^{-14}$  (février 2021) à environ  $-1,6 \times 10^{-13}$  (mai 2023). Nous verrons au chapitre 4 et 5 que l'impact de ce décalage sur nos mesures de fréquences vibrationnelles du méthanol et de l'ozone est négligeable devant les incertitudes sur le pointé de raie, et nous n'en tiendrons donc pas compte [61].

À cause du contexte international, depuis avril 2022, le CSO a dû être mis à l'arrêt à cause d'une pénurie d'hélium liquide. Depuis cette date, la référence micro-onde à 11,98 GHz est uniquement calibrée sur un H-maser. Sa stabilité est donc dégradée jusqu'à 1000 s (figure 1.1), et l'incertitude relative sur la fréquence absolue est dégradée entre 1 et 1000 s par la stabilité du H-maser. À partir de 1000 s, que le CSO fonctionne ou non, la stabilité et l'incertitude relative sur la fréquence absolue<sup>1</sup> de la référence micro-onde sont les mêmes car dépendent uniquement de la stabilité du H-maser [61]. Les performances de la référence micro-onde sont résumées dans le tableau 1.1, qu'elle soit calibrée sur CSO/H-maser ou uniquement sur H-maser.

Le signal du CSO/H-maser est utilisé pour synthétiser un signal de référence RF de 10 MHz, afin de calibrer les appareils des expériences locales du LNE-SYRTE.

---

1. Par abus de langage par la suite, nous parlerons d'incertitude sur la fréquence absolue pour une incertitude relative sur la fréquence absolue.

TABLE 1.1 – Stabilité relative typique et incertitude relative sur la fréquence absolue de la référence micro-onde CSO/H-maser ou uniquement H-maser mesurée par les fontaines atomiques [61].

	Avant avril 2022 (CSO/H-maser)	Après avril 2022 (H-maser)
Stabilité typique (Temps d'intégration)	$\sim 10^{-15}$ (1 à $10^5$ s)	$\lesssim 10^{-13}$ (1 à $10^3$ s) $\sim 10^{-15}$ ( $10^3$ à $10^5$ s)
Incertitude relative après $\sim 1$ s de mesure par les fontaines	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-13}$
Incertitude après $\sim 1000$ s de mesure par les fontaines	quelques $10^{-15}$	quelques $10^{-15}$

## 1.3 Signal de référence ultra-stable proche infrarouge traçable au Système international d'unités

### 1.3.1 Dispositif

Nous décrivons dans cette section la référence de fréquence NIR ultra-stable et traçable au SI à  $1,54 \mu\text{m}$  du LNE-SYRTE, produite par un laser de la marque RIO. Nous discuterons en particulier des modifications apportées par le LNE-SYRTE à cette référence depuis la fin de la thèse précédente. La référence NIR du LNE-SYRTE est asservie sur une cavité ultra-stable (CUS) verticale de 10 cm de long et de finesse  $\sim 380\,000$ , maintenue par une structure assurant une très bonne stabilité contre les fluctuations thermiques et mécaniques [62]. Comme cette cavité dérive, la référence NIR est lentement asservie sur le signal de la référence CSO/H-maser à l'aide d'un peigne de fréquences. Le montage utilisé pour produire cette référence est présenté à la figure 1.3.

La figure 1.3a) présente la stabilisation d'un laser RIO à  $1542 \text{ nm}$  sur une cavité ultra-stable (CUS), appelé laser maître. Ce dernier est asservi sur un mode de la CUS grâce à une rétroaction sur un modulateur acousto-optique (AOM : Acousto-Optic Modulator) et le courant du laser, qui apportent respectivement une correction rapide et lente à sa fréquence [63]. Puis, un battement est réalisé entre le laser maître et un autre laser RIO dit esclave. Ce battement est détecté par une photodiode PD4 et utilisé pour stabiliser le laser esclave sur le signal du laser maître grâce à une boucle à verrouillage de phase PLL2. Cette dernière est référencée sur le signal du synthétiseur 2.

Une autre partie est utilisée pour asservir "mollement" le laser esclave sur la référence micro-onde CSO/H-maser afin de garder sa fréquence constante. Pour faire le lien entre le domaine NIR et micro-onde, un peigne de fréquences (OFC) centré à  $1,54 \mu\text{m}$  de chez Menlo Systems est utilisé. Il s'agit d'un laser impulsionnel composé de fibre dopées erbium qui émet des impulsions temporelles régulièrement espacées d'une durée notée  $\tau$ .



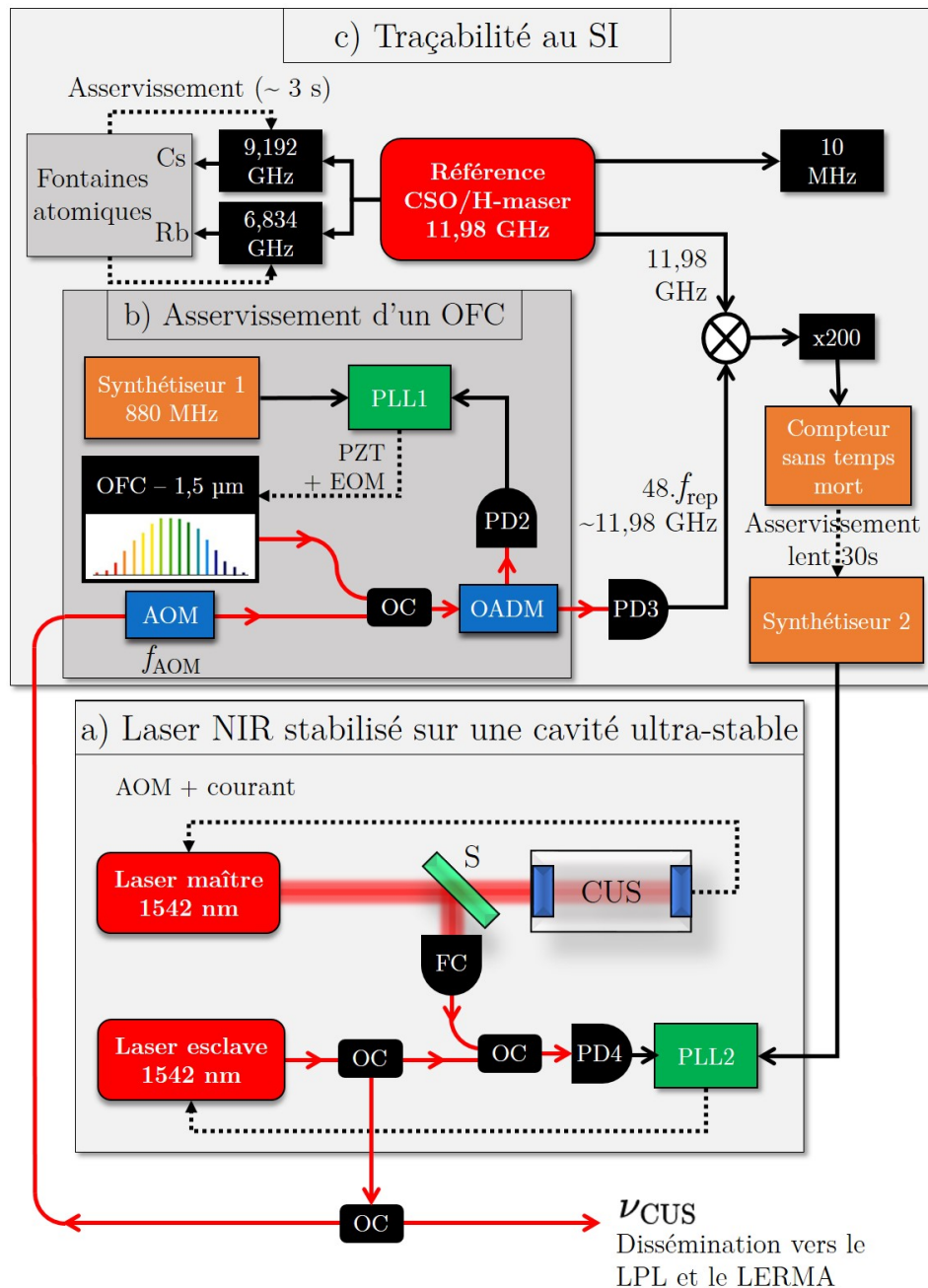


FIGURE 1.3 – Référence de fréquence NIR stabilisée sur une cavité ultra-stable aux temps courts et traçable au SI grâce à un asservissement sur les temps longs à l'aide d'un peigne de fréquences sur la référence CSO/H-maser calibrée sur les fontaines atomiques. AOM : modulateur acousto-optique ; CSO : oscillateur cryogénique au saphir ; CUS : cavité ultra-stable ; EOM : modulateur électro-optique ; FC : collimateur fibré ; H-maser : maser à hydrogène ; NIR : proche infrarouge ; OADM : multiplexeur optique ; OC : coupleur optique ; OFC : peigne de fréquences ; PDi : photodiodes ; PLL : boucle à verrouillage de phase ; PZT : céramique piézoélectrique ; S : séparatrice. Adapté de [61].

Le taux de répétition est défini comme  $f_{\text{rep}} = 1/\tau$  et vaut  $\sim 250$  MHz. Le fonctionnement d'un peigne de fréquences est décrit en section 2.3.1.1. Comme présenté en figure 1.3b), un battement est réalisé entre le laser esclave, dont la fréquence est décalée par un AOM d'une valeur  $f_{\text{AOM}}$ , et une dent connue du peigne à  $1,54 \mu\text{m}$ . La puissance du peigne est filtrée par un multiplexeur optique (OADM : Optical Add-Drop Multiplexer) autour de  $1,54 \mu\text{m}$  pour améliorer le rapport signal-à-bruit du battement, qui est mesuré par un photodétecteur et utilisé par la PLL1 pour stabiliser le taux de répétition du peigne. Cette PLL rétroagit sur une PZT et un modulateur électro-optique (EOM : Electro-Optic Modulator), interne à la cavité du peigne, qui permettent de modifier la longueur optique de la cavité du peigne et de stabiliser  $f_{\text{rep}}$ . Un asservissement très similaire est effectué au LPL et plus de détails seront fournis en section 2.3.2 sur l'asservissement d'un peigne sur un signal optique.

La référence CSO/H-maser est mixée avec la 48<sup>e</sup> harmonique du taux de répétition du peigne. Le battement obtenu est multiplié par 200 et entre dans un compteur sans temps mort. Le signal mesuré par le compteur est stabilisé à  $\sim 55$  MHz grâce à un asservissement lent sur le courant du laser esclave, à l'aide du synthétiseur 2 et de la PLL2. Cet asservissement permet de corriger les fluctuations lentes de la fréquence absolue du laser esclave en le stabilisant sur la référence CSO/H-maser. La bande passante est réglée à  $\sim 30 \text{ s}^{-1}$  quand le CSO fonctionne, et à  $120 \text{ s}$  lorsque le CSO ne fonctionne pas. En effet, en l'absence du CSO, la stabilité à court terme de la référence micro-onde est dégradée, et nécessite d'intégrer le bruit du battement à  $\sim 55$  MHz sur une durée plus longue. La fréquence du laser esclave notée  $\nu_{\text{CUS}}$ , qui constitue alors une référence NIR ultra-stable, est mesurée par rapport à la référence CSO/H-maser et déduite de la mesure du compteur, avant d'être envoyée toutes les secondes sur un serveur accessible en ligne.

Un coupleur optique permet enfin de prélever une partie de la puissance de la référence NIR pour la disséminer vers plusieurs dizaines de laboratoires à travers toute la France, dont le LPL et le LERMA, via le réseau REFIMEVE (voir section 1.4).

### 1.3.2 Performances

Le système décrit en section précédente offre une référence NIR dont la stabilité à court terme est assurée par la CUS, et qui est traçable au SI via l'asservissement direct sur la référence micro-onde CSO/H-maser elle-même traçable au SI, et qui lui apporte en même temps une stabilité à long terme. Cet asservissement a été amélioré à la fin de l'année 2019.

Le graphe en figure 1.4 présente les anciennes performances de stabilité de la référence NIR. Ces mesures ont été réalisées par comparaison à une autre référence ultra-stable à  $1,06 \mu\text{m}$  [64].

La référence à  $1,06 \mu\text{m}$  est comparée à une autre référence ultra-stable à  $1,06 \mu\text{m}$ . Les données en noir sur la figure 1.4 représentent la stabilité du battement entre les deux références à  $1,06 \mu\text{m}$ . La courbe noire est inférieure aux deux autres courbes (rouge et bleue) qui représentent la stabilité du battement entre une des références à  $1,06 \mu\text{m}$  et la référence NIR à  $1,54 \mu\text{m}$ . Ces dernières représentent donc la stabilité de la référence NIR. Les données en bleu représentent la stabilité typique de la référence NIR alors que les données en rouge affichent la meilleure stabilité obtenue. Ces courbes sont tracées après

1. Les dérives lentes du laser esclave sont visibles pour un temps d'intégration  $\tau > 10 \text{ s}$  et sont causées par des effets thermiques sur la cavité et ses miroirs, et par le vieillissement des miroirs [63]

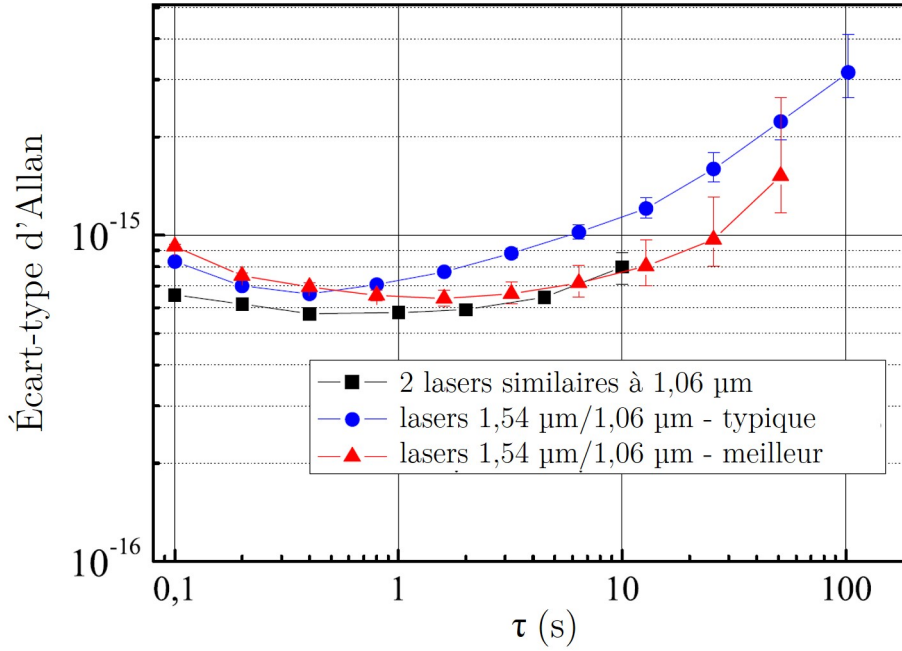


FIGURE 1.4 – Ancien système : stabilité du battement entre la référence ultra-stable optique stabilisé sur la CUS (référence NIR) et une autre référence ultra-stable à 1,06  $\mu\text{m}$  [64], pour une mesure typique (cercles bleus) et pour les meilleures performances (triangles rouges) avec suppression d’une dérive de 1 Hz/s. Adapté de [62].

avoir appliqué une compensation de dérive de 1 Hz/s sur les mesures de fréquence. Ainsi, la référence NIR présente une stabilité relative  $< 10^{-15}$  entre 0,1 et 10 s.

Avec le nouveau système, comme le laser esclave est asservi sur le CSO/H-maser avec une bande passante de  $\sim 30$  s (ou 120 s si le CSO est inactif), ses performances entre 0,1 et 10 s sont similaires à celles de l’ancien système, soit  $< 10^{-15}$  entre 0,1 et 10 s. De plus, la stabilisation du laser esclave sur la référence CSO/H-maser lui confère une stabilité mesurée meilleure que  $2 \times 10^{-15}$  pour  $\tau$  compris entre 10 et  $10^5$  s (mesuré au LNE-SYRTE par battement avec un autre laser ultra-stable asservi sur une horloge à strontium) [61].

Intéressons-nous maintenant à l’incertitude sur la fréquence absolue de la référence NIR. Les données partagées sur le serveur du LNE-SYRTE présentent la fréquence de la référence NIR mesurée toutes les secondes avec la référence CSO/H-maser, sans prendre en compte la mesure de la fréquence absolue du CSO/H-maser par les fontaines atomiques. La référence NIR suit donc la dérive du CSO/H-maser libre, et sa fréquence absolue est donc susceptible d’être décalée. D’après la discussion sur l’incertitude en fréquence du CSO/H-maser en section 1.2, ce décalage ne dépasse pas  $\pm 10^{-12}$  en valeur relative et ne dépasse pas à  $\sim -1,6 \times 10^{-13}$  pour les mesures effectuées durant la thèse [61].

Toutefois, comme la fréquence absolue du CSO/H-maser est mesurée environ toutes les secondes par les fontaines atomiques, il est possible de prendre en compte la fréquence absolue du CSO/H-maser sur les données du serveur et d’apporter une correction sur la dérive correspondante. On parlera de mesures corrigées de la fréquence de la référence NIR  $\nu_{\text{CUS}}$ . Comme la stabilité à 1 s de la référence NIR (figure 1.4) est meilleure que

celle du CSO/H-maser (figure 1.1), l'incertitude sur la fréquence de la référence NIR après une seconde de mesure est de  $\sim 10^{-14}$ , égale à l'incertitude sur la fréquence absolue du CSO/H-maser à 1 s, limitée par la stabilité des horloges et du CSO/H-maser [61]. Cette incertitude en fréquence est  $\sim 4$  fois meilleure que le système précédent qui ne possédait pas d'asservissement de la référence NIR sur le CSO/H-maser. Comme la référence NIR recopie la référence CSO/H-maser à partir de  $\sim 30$  s, et la stabilité aux temps plus courts est  $< 2 \times 10^{-15}$  (figure 1.4), alors il est possible d'atteindre une incertitude sur la fréquence de la référence NIR de quelques  $10^{-15}$  en intégrant 1000 s de données du serveur corrigées par la mesure de la fréquence du CSO/H-maser par les fontaines.

Depuis avril 2022, comme expliqué en section 1.2, le CSO n'est plus opérationnel. En conséquence, la fréquence absolue de la référence NIR est moins bien contrôlée. En effet, d'une part la référence micro-onde, calibrée uniquement sur le H-maser, est plus bruitée à temps court. D'autre part, on met plus de temps à déceler les dérives du laser ultra-stable NIR car la comparaison entre le H-maser et la référence NIR à l'aide du peigne est plus bruitée (limitée par la stabilité du H-maser dégradée par rapport à celle du CSO/H-maser, voir figure 1.1). Le signal de la CUS dérive donc davantage avant que la correction puisse être appliquée, et le temps de correction augmente. Dans ces conditions, la bande passante de l'asservissement du synthétiseur a dû être réglée à  $\sim 120$  s au lieu de  $\sim 30$  s [61]. Les conséquences sur les performances de la référence ultra-stable optique se manifestent par la dégradation d'environ un ordre de grandeur sur la stabilité après 10 s. Du point de vue de l'incertitude sur la fréquence de la référence NIR, cela se traduit par une dégradation d'environ un ordre de grandeur par rapport aux cas où le CSO est opérationnel [61]. L'incertitude sur la fréquence absolue de la référence NIR après 1 s de mesure est alors de  $\sim 10^{-13}$ , limitée par la stabilité du H-maser en l'absence de CSO. L'incertitude sur la fréquence absolue de la référence NIR après 1000 s est de  $\sim 10^{-14}$  limitée par les dérives de la CUS qui sont moins bien compensées. Finalement, nous pouvons résumer les performances de la référence optique ultra-stable du LNE-SYRTE au cours de la thèse, dans le tableau 1.2.

TABLE 1.2 – Stabilité relative et incertitude relative sur la fréquence absolue de la référence NIR stabilisée sur une cavité ultra-stable [61].

	Avant fin 2019 (CSO/H-maser)	Fin 2019 - avril 2022 (CSO/H-maser)	Après avril 2022 (H-maser)
Stabilité (Temps d'intégration)	$< 10^{-15}$ (0,1 à 10 s)	$< 10^{-15}$ (0,1 à 10 s) $< 2 \times 10^{-15}$ (10 à $10^4$ s)	$< 10^{-15}$ (0,1 à 10 s) $< 2 \times 10^{-14}$ (10 à $10^4$ s)
Incertitude après $\sim 1$ s de mesure par les fontaines	$\sim 4 \times 10^{-14}$	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-13}$
Incertitude après $\sim 1000$ s de mesure par les fontaines	non déterminée	quelques $10^{-15}$	quelques $10^{-15}$

Des exemples typiques de la fréquence absolue  $\nu_{\text{CUS}}$  en fonction du temps, sur une période de 802 s, sont présentés à la figure 1.5.

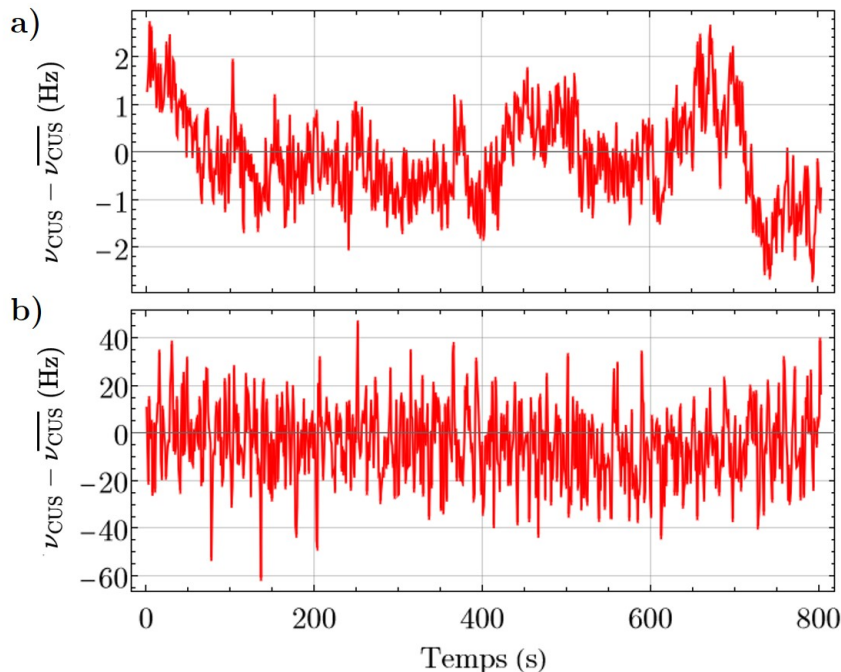


FIGURE 1.5 – Évolution de la fréquence de la référence NIR du LNE-SYRTE  $\nu_{\text{CUS}}$  mesurée avec a) le CSO/H-maser et b) le H-maser uniquement, issue des données du serveur du LNE-SYRTE. La fréquence de la référence NIR est centrée autour d’une valeur nominale  $\overline{\nu_{\text{CUS}}} = 194\,400\,052$  MHz

Nous observons en figure 1.5a) que pendant un temps de scan de  $\sim 800$  s, la fréquence de la référence NIR mesurée par le CSO/H-maser est incluse dans un intervalle de  $\pm 2$  Hz, ce qui correspond à un bruit de fréquence de  $\sim 10^{-14}$ . On peut associer les dérives plus lentes de l’ordre de quelques dizaines de secondes à la dérive de la référence NIR à cause de la CUS (bande passante d’asservissement de  $\sim 30$  s sur le CSO/H-maser). Les fluctuations de  $\sim 1$  Hz (soit  $5 \times 10^{-15}$ ) à temps plus court s’expliquent par la stabilité du CSO/H-maser de  $\sim 10^{-15}$  à 1 s (tableau 1.1).

Pendant la période d’inactivité de l’oscillateur cryogénique du LNE-SYRTE, les fluctuations de ce signal varient plutôt de  $\pm 20$  Hz, comme montré en figure 1.5b), soit une dégradation d’un ordre de grandeur à cause de la moins bonne stabilité du H-maser par rapport à celle de la combinaison CSO/H-maser, moins bonne de 2 ordres de grandeur à 1 s (tableau 1.1). Les dérives de la référence NIR liées à la CUS, sont alors moins visibles et incluses dans les  $\pm 20$  Hz.

## 1.4 Dissémination du signal de référence du LNE-SYRTE vers le LPL et le LERMA

La référence de fréquence ultra-stable décrite précédemment constitue un outil exceptionnel pour toutes les expériences de haute précision ayant besoin d’un signal de très haute performance en terme d’incertitude sur la fréquence absolue et de stabilité. La présence d’un réseau fibré sur le territoire national et les méthodes de compensation du

bruit de phase dans les fibres permettent désormais de transférer une telle référence aux qualités spectrales exceptionnelles vers d'autres laboratoires à l'échelle nationale et internationale, sans que le transfert ne dégrade les performances spectrales de la référence. En particulier, le LPL et le LERMA bénéficient des références ultra-stables transférées depuis le LNE-SYRTE pour leurs expériences de spectroscopie moléculaire d'ultra-haute précision. Ces réseaux fibrés permettent également de comparer les horloges atomiques des différents instituts de métrologie [65, 66], et de réaliser un vaste champ d'expériences de précision, par exemple en spectroscopie atomique ou moléculaire [40, 41, 67–69].

Nous commencerons cette section par présenter le réseau REFIMEVE (Réseau Fibré Métrologique à Vocation Européenne) à travers lequel la référence NIR du LNE-SYRTE est disséminée vers plusieurs dizaines de laboratoires dans toute la France. En particulier, nous décrirons les outils de ce réseau qui permettent de disséminer cette référence vers les laboratoires sans dégradation de ses performances spectrales. Les deux dernières parties seront consacrées au transfert de la référence NIR et d'une référence RF calibrée sur le signal du CSO/H-maser, respectivement au LPL et au LERMA.

#### 1.4.1 Le réseau REFIMEVE

Motivé par la diffusion de la référence ultra-stable exceptionnelle du LNE-SYRTE dans les laboratoires de précision, les projets REFIMEVE+ et T-REFIMEVE ont été montés, sur les périodes respectives de 2014-2024 et 2021-2029 [70]. Ils sont coordonnés par l'Université Sorbonne Paris Nord et co-pilotés par le LPL et le LNE-SYRTE, avec un partenariat avec RENATER (Réseau National de télécommunication pour la Technologie, l'Enseignement et la Recherche). Depuis mars 2022, le réseau REFIMEVE (associé aux projets REFIMEVE+ et T-REFIMEVE) est labellisé par le ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation (MESRI) comme infrastructure nationale de recherche. L'objectif de ce réseau est de disséminer la référence de fréquence ultra-stable du LNE-SYRTE à travers le réseau RENATER pour servir plus d'une trentaine de laboratoires de recherche dans toute la France et se connecter aux instituts de métrologie d'autres pays, comme le montre le plan du projet en figure 1.6.

Le réseau actuel permet de desservir une vingtaine de laboratoires, dont le LPL et le LERMA. L'accomplissement d'un tel projet est possible grâce au travail de compensation du bruit de phase accumulé sur plusieurs milliers de kilomètres, qui permet de recevoir la référence du LNE-SYRTE partout sur le réseau français [72, 73]. En particulier, l'utilisation de stations de régénération (RLS : Repeater Lasers Stations) et de stations laser multi-branches (MLS : Multi-branch Laser Station) représentées par les cercles sur la figure 1.6, permettent de régénérer le signal après atténuation sur le trajet, et de compenser activement le bruit de phase induit le long du lien fibré [53, 70, 74]. La figure 1.7 présente le principe d'un lien compensé.

La référence optique ultra-stable que l'on souhaite disséminer sans perte de performance d'un laboratoire local à un autre laboratoire distant, est d'abord divisée en deux par un coupleur optique. Une première partie du signal est réfléchiée par un miroir de Faraday et envoyée sur une photodiode. L'autre partie est envoyée au laboratoire distant par fibre optique en passant par deux modulateur acousto-optiques. Une partie de ce signal est ensuite réfléchiée par un miroir de Faraday pour repasser par le lien fibré et les AOM, et être détectée par la même photodiode. Le battement entre ce signal aller-retour dans la fibre et le signal initial capté par la photodiode permet de mesurer le bruit de



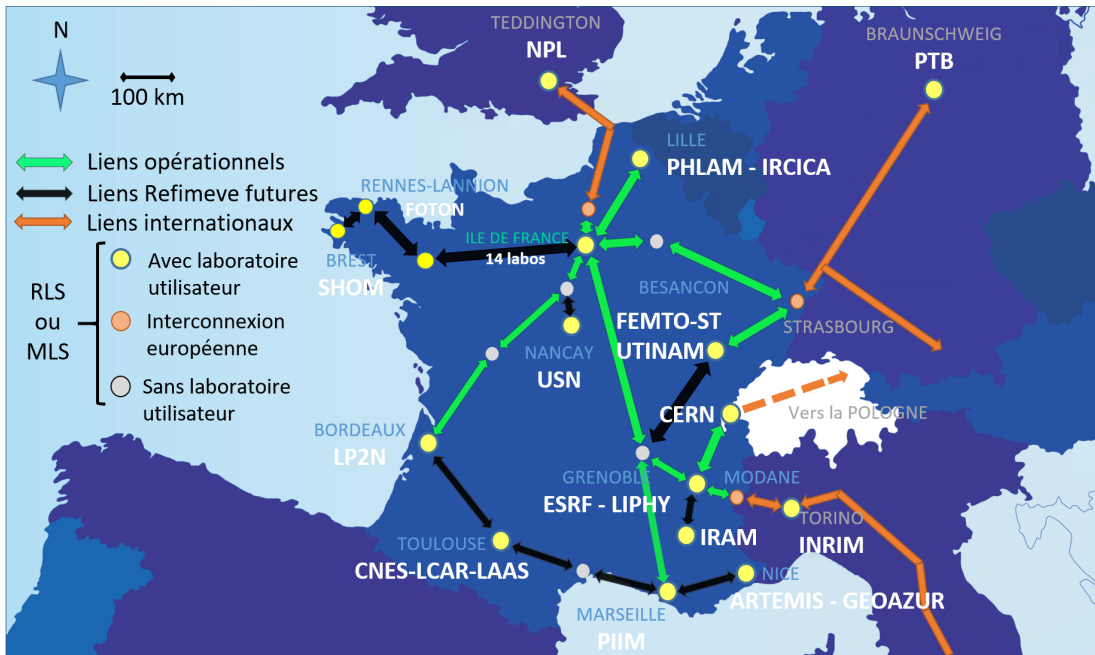


FIGURE 1.6 – Plan du projet REFIMEVE en avril 2023, qui vise à disséminer le signal ultra-stable à travers le réseau RENATER vers les pôles de recherche en France, et aux instituts métrologiques d’autres pays [71].

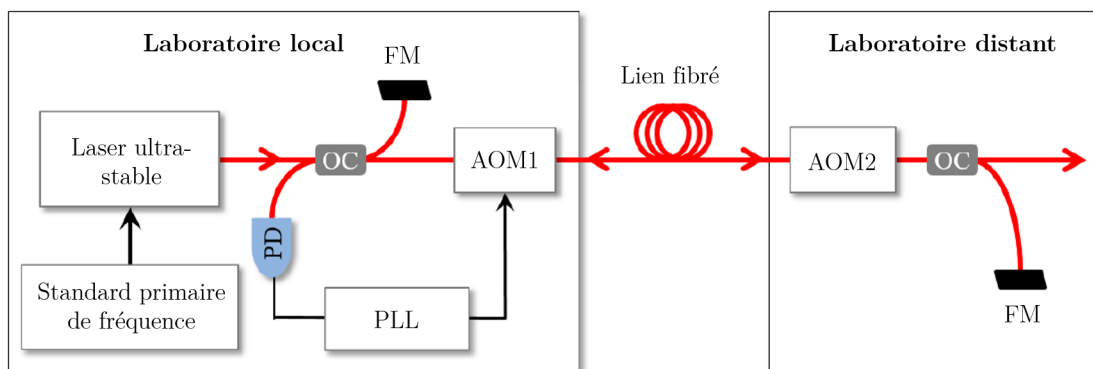


FIGURE 1.7 – Principe de la compensation active du bruit de phase créé par un lien. AOM : modulateur acousto-optique; FM : miroir de Faraday; OC : coupleur optique; PD : photodiode; PLL : boucle à verrouillage de phase. Adapté de [75]

phase cumulé le long de la fibre et de rétroagir sur l'AOM du laboratoire local pour compenser ce bruit de phase [76]. L'AOM du laboratoire distant sert de marqueur, pour distinguer le signal de retour réfléchi par le miroir de Faraday des réflexions parasites dans la fibre. Finalement, cette méthode permet de compenser activement le bruit de phase ajouté par le lien sur la référence.

La figure 1.8 présente le transfert d'une référence de fréquence entre 2 stations (RLS ou MLS). La qualité du transfert est mesurée en temps réel grâce à deux fibres compensées, appelées lien montant et lien descendant, qui permettent de mesurer le bruit de phase du laser de part et d'autre du lien grâce à la méthode "end-to-end".

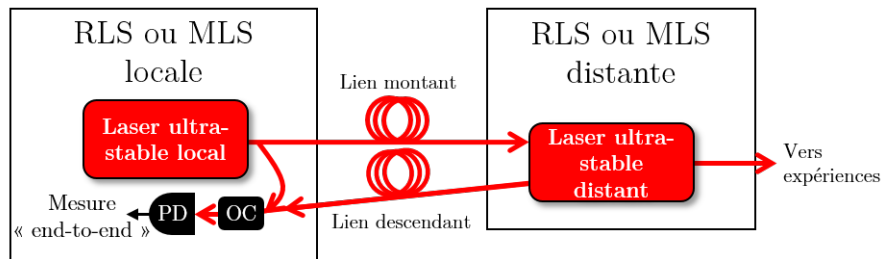


FIGURE 1.8 – Transfert d'une référence ultra-stable entre 2 stations (RLS ou MLS). MLS : station laser multi-branches; OC : coupleur optique; PD : photodiode; RLS : station de régénération.

Le signal du laser ultra-stable de la station locale en figure 1.8 est transmis à la station distante via le lien montant compensé. Ce signal est utilisé pour asservir en phase le laser ultra-stable distant grâce à une PLL. Une partie de la puissance du laser distant repart jusqu'au laboratoire local via le lien bas compensé. Finalement, en mesurant la stabilité du battement entre la référence du laboratoire local et le signal transmis par la cascade des liens montant et descendant, on obtient une majoration du bruit de phase du signal accumulé sur le lien montant. Enfin, la station distante dispose d'une référence ultra-stable utile pour disséminer le signal vers d'autres laboratoire ou pour des expériences locales. Le transfert des performances spectrales du laser local vers le laser distant est garanti par les asservissements en phase assurés par les PLL.

Par ailleurs, ces stations sont pilotables à distance et permettent de récupérer en temps réel et à distance de multiples informations pour contrôler le lien. En particulier, les asservissements des AOM utiles à la compensation de phase peuvent être pilotés à distance, et on peut mesurer en temps réel la qualité du lien grâce à la méthode "end-to-end".

Des améliorations ont été apportées à l'infrastructure du réseau REFIMEVE depuis la précédente thèse, comme l'installation de stations laser multi-branches (MLS : Multi-branch Laser Station). Le principe de fonctionnement de ces stations est similaire à celui des RLS, mais au lieu de disposer d'une paire de liens pour le transfert de référence comme les RLS, elles en disposent de 12. Ces stations sont donc particulièrement utiles pour créer des nœuds de réseau qui permettent de disséminer la référence à plusieurs endroits en même temps, à partir d'un seul endroit. Comme les RLS, ces stations sont pilotables à distance et permettent de mesurer les performances du signal en temps réel sur les 12 paires de liens grâce à la méthode "end-to-end".



### 1.4.2 Dissémination d'une référence RF ultra-stable

Nous présentons dans cette section comment les performances de la référence CSO/H-maser sont transférées vers le LPL et le LERMA [53]. Ce signal peut être utilisé localement pour synthétiser une référence RF à 10 MHz utile pour calibrer des appareils de mesure. Le principe de ce transfert est présenté à la figure 1.9.

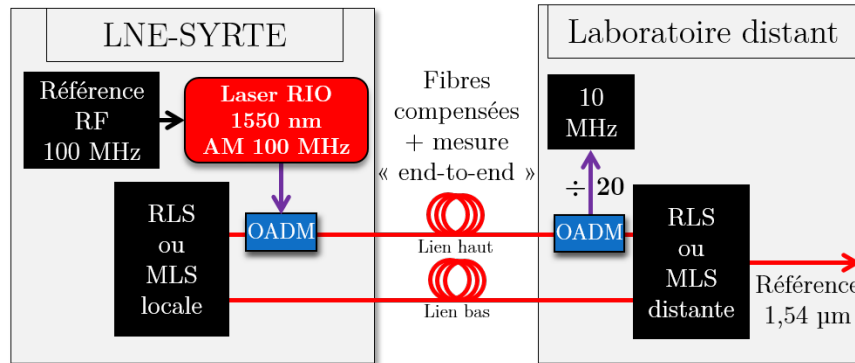


FIGURE 1.9 – Transmission d'une référence RF de 100 MHz via le réseau REFIMEVE. AM : modulation d'amplitude ; MLS : station laser multi-branches ; OADM : multiplexeur optique ; RLS : station de régénération.

Si l'on souhaite transférer une référence micro-onde de 100 MHz d'un laboratoire à l'autre, on module un laser RIO en amplitude avec la référence RF. Ce laser est ensuite disséminé via le réseau REFIMEVE à l'aide d'un OADM. Le signal RF est mesuré au laboratoire distant en sortie d'un autre OADM par une photodiode, et peut être utilisé pour synthétiser un signal de référence à 10 MHz pour calibrer les appareils du laboratoire.

Néanmoins, cette méthode ne permet pas de corriger le bruit de phase accumulé par le laser RIO sur le trajet. Les performances spectrales de la référence RF peuvent donc être dégradées après la transmission au laboratoire distant.

### 1.4.3 Dissémination de la référence ultra-stable optique et d'une référence RF à 200 MHz au LPL

Dans cette section, nous décrivons comment la référence NIR et une référence RF à 200 MHz sont disséminées, du LNE-SYRTE à Paris jusqu'au LPL à Villetaneuse, via le réseau REFIMEVE. La figure 1.10 présente le lien de transmission de ces références vers le LPL.

La référence NIR à 1,54  $\mu\text{m}$ , calibrée sur le signal micro-onde CSO/H-maser, est envoyée dans une première station MLS1 via une fibre de 30 m de long dont le bruit de phase est compensé [53]. Comme présenté par la figure 1.10, cette station permet de disséminer directement le signal de référence du LNE-SYRTE jusqu'à une deuxième station MLS2 située au LPL, à travers une double fibre compensée souterraine reliant Paris à Villetaneuse, d'une longueur de 43 km. La mesure du bruit de phase sur le lien s'effectue avec la méthode "end-to-end" grâce à ces deux fibres (comme illustré en figure 1.8). Le signal de référence est ensuite transmis par le laser de la MLS2 jusqu'à notre montage expérimental via une fibre de 10 m de long non-compensée.

Un signal à 200 MHz synthétisé à partir du signal du H-maser est transféré au LPL comme décrit en section 1.4.2, afin de synthétiser une référence RF à 10 MHz au LPL,

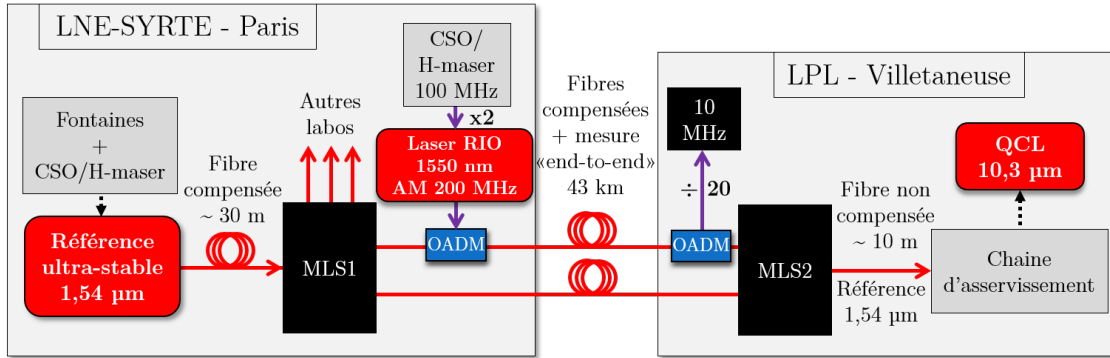


FIGURE 1.10 – Transmission de la référence optique ultra-stable et d’une référence RF à 200 MHz du LNE-SYRTE au LPL. AM : modulation d’amplitude ; MLS : station laser multi-branches ; OADM : multiplexeur optique ; QCL : laser à cascade quantique.

utile pour calibrer nos appareils.

Dans cette section, nous commençons par présenter les performances des liens fibrés du LNE-SYRTE jusqu’à l’expérience du LPL, puis nous évaluerons l’impact du transfert sur les performances en terme de stabilité et d’incertitude sur la fréquence absolue de la référence NIR et du signal RF de 200 MHz exploités au LPL.

#### 1.4.3.1 Performances des liens fibrés compensés entre le LNE-SYRTE et le LPL

En plus de la station du LPL, la station MLS1 envoie la référence NIR vers 3 autres stations (MLS ou RLS). On nomme les liens A, B, C et D, les liens respectifs entre le LNE-SYRTE et le LPL, le centre de données TH2 à Paris, Strasbourg et Lille. Un **lien fibré** peut être caractérisé par la stabilité en fréquence minimale qu’un signal peut atteindre en la traversant, correspondant au bruit de phase ajouté par la propagation dans la fibre. On parlera de l’**instabilité de la fibre**<sup>1</sup>. Les performances de stabilité de ces différents liens mesurées en novembre 2019 avec la méthode "end-to-end", sont présentées à la figure 1.11 [53]. Notons que la stabilité est évaluée par l’écart-type d’Allan modifiée pour distinguer le bruit blanc de phase du bruit de scintillation.

Les courbes en traits pleins (respectivement en pointillées) représentent l’instabilité des liens A, B, C et D, lorsqu’ils sont compensés (respectivement non-compensés). On observe que les liens compensés A et B ont une instabilité meilleure que  $2 \times 10^{-17}$  pour  $\tau$  compris entre 1 et  $10^4$  s, tandis que celle des liens compensés plus longs C et D est moins bonne et  $< 6 \times 10^{-16}$  pour  $\tau$  compris entre 1 et  $10^4$  s. Nous souhaitons obtenir une valeur conservative de l’instabilité du lien pour  $\tau$  compris entre 0,1 et 1 s, afin de la comparer à la stabilité de la référence NIR, évaluée  $< 8 - 9 \times 10^{-16}$  dans cet intervalle en figure 1.4. En extrapolant le bruit du lien A compensé par un bruit blanc de phase (pente en  $\tau^{-3/2}$  de 0,1 à 1 s), nous trouvons que la stabilité de la référence n’est pas dégradée sur cet intervalle car supérieure à l’instabilité de la fibre.

En avril 2021, un incident d’exploitation a mis hors de service l’utilisation de la paire de fibres optiques de 43 km entre le LPL et le LNE-SYRTE. Grâce à l’infrastructure

1. Une deuxième caractéristique pour une fibre est le **décalage en fréquence** induit sur un signal la traversant. Ces décalages sont généralement mesurés nuls, nous les considérerons donc nuls tout au long de la thèse.

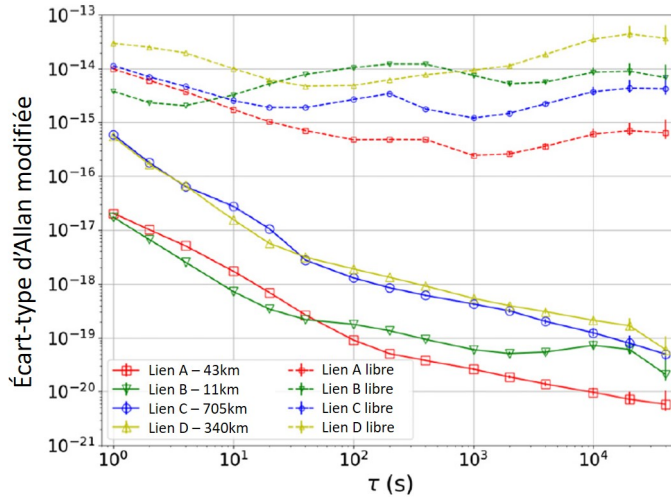


FIGURE 1.11 – Instabilité en fréquence (écart-type d’Allan modifiée) des liens A, B, C et D, en novembre 2019, correspondant respectivement aux liens entre les stations du LNE-SYRTE et du LPL (rouge), du centre de données TH2 (vert), de Strasbourg (bleu) et de Lille (jaune). Les 4 courbes en traits pleins représentent l’instabilité des liens compensés, et les 4 courbes en traits pointillés sont les instabilités des liens libres. Adapté de [53].

REFIMEVE, la référence a pu être redirigée via un trajet alternatif de 33 km de long jusqu’au LPL sans conséquence sur la qualité de la référence, ce qui nous a permis de continuer nos mesures de spectroscopie dans les meilleures conditions. Néanmoins, ce lien alternatif ne disposait que d’une fibre et ne permettait donc pas d’évaluer les performances du transfert de la référence ultra-stable optique jusqu’au LPL avec la méthode "end-to-end". En conséquence, la qualité de la référence utilisée n’est pas garantie indiscutablement durant cette période, malgré une compensation active du bruit de phase du signal de référence. Toutefois, comme ce lien temporaire a une longueur de 33 km (moins long qu’avant l’incident), on peut supposer que les performances sont au moins aussi bonnes que le précédent lien. Par ailleurs, il n’était pas possible d’envoyer un signal de modulation sur ce lien et donc de récupérer au LPL le signal RF à 200 MHz du LNE-SYRTE. De ce fait, nous avons utilisé une référence RF locale au LPL à 10 MHz pendant toute la durée de l’incident. Cette référence sera décrite plus en détail en section 1.4.3.4. Finalement, un nouveau lien de 26 km de long a été établi en octobre 2022 pour disséminer le signal de référence ultra-stable optique du LNE-SYRTE jusqu’au LPL, ainsi que la référence RF de 200 MHz. La stabilité (écart-type d’Allan modifiée) de ce nouveau lien a été mesurée  $< 10^{-17}$  de 1 à 400 s [71]. L’instabilité apportée sur le signal entre 0,1 et 1 s extrapolée par un bruit blanc de phase est de  $\sim 4 \times 10^{-16}$ .

Nous avons résumé dans le tableau 1.3 les performances du lien LNE-SYRTE/LPL lors de la thèse.

Par ailleurs, nous avons mesuré la DSP du bruit de fréquence du laser ultra-stable à la sortie de la station MLS2 avec une méthode de mesure auto-hétérodyne décrite en Annexe A. Cette technique consiste à réaliser un battement entre 2 signaux d’un même laser, mais dont l’un présente un retard temporel par rapport à l’autre. Le battement obtenu permet de mesurer la DSP du bruit de fréquence du laser sans avoir besoin d’utiliser un autre laser plus stable. Toutefois, cette mesure ne permet pas de mesurer le bruit de fréquence

TABLE 1.3 – Performances du lien LNE-SYRTE/LPL pendant la thèse.

	Avant avril 2021	Avril 2021 - octobre 2022	Après octobre 2022
État - longueur	Avec mesure "end-to-end" et référence RF à 200 MHz - 43 km	Sans mesure "end-to-end" ni référence RF - 33 km	Avec mesure "end-to-end" et référence RF à 200 MHz - 26 km
Instabilité relative (Temps d'intégration)	$< 3 \times 10^{-17}$ ( $> 1$ s)	Inconnue Supposée $< 3 \times 10^{-17}$ ( $> 1$ s)	$< 2 \times 10^{-17}$ ( $> 1$ s)

du laser pour des fréquences de Fourier inférieures à quelques kHz, car notre dispositif de mesure n'est pas suffisamment bien isolé. Le bruit de fréquence du laser est alors noyé dans un bruit de fréquence issu de vibrations et perturbations thermiques, mécaniques et acoustiques. Le résultat de cette mesure est présenté à la figure 1.12.

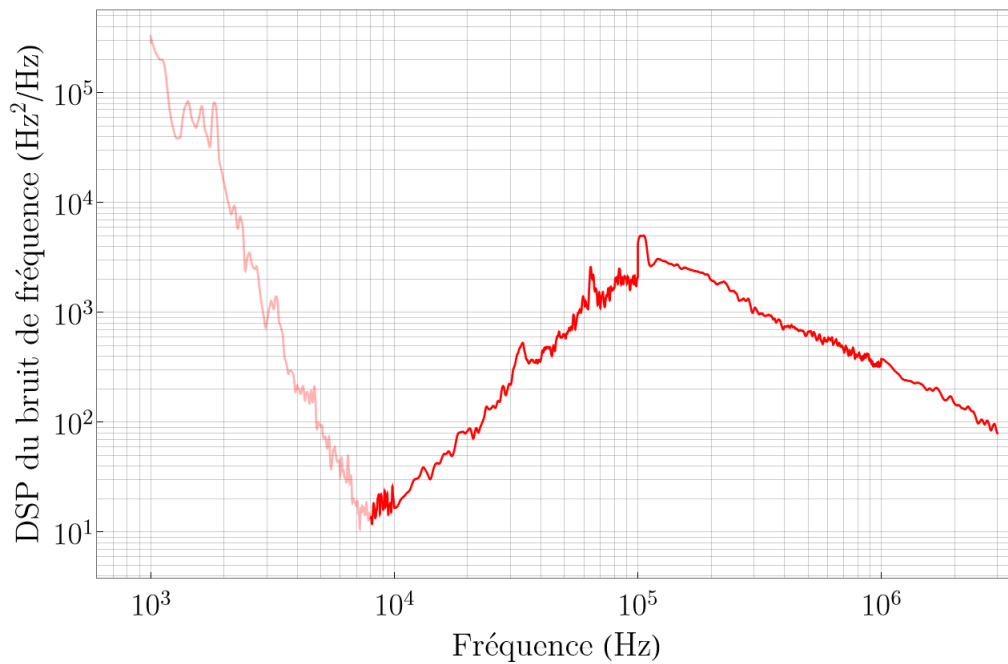


FIGURE 1.12 – DSP du bruit de fréquence du laser RIO de la station MLS du LPL, mesuré par auto-hétérodynage. La courbe en rouge claire représente le bruit de fréquence limité par les effets thermiques, mécaniques et acoustiques, tandis que la courbe rouge foncée représente le bruit de fréquence du laser.

En dessous de  $10^4$  Hz, le bruit est limité par les effets thermiques, mécaniques et acoustiques inhérents à la mesure. On mesure le bruit de fréquence du laser à partir de  $10^4$  Hz. Autour de  $10^5$  Hz, on observe la fréquence de coupure de l'asservissement du laser RIO de la station MLS sur la référence NIR du LNE-SYRTE ayant traversé le lien compensé. Après cette fréquence de coupure, le laser RIO rejoint son bruit libre,

correspondant à un bruit de fréquence en  $1/f$ .

### 1.4.3.2 Performances de la fibre non-compensée au LPL

Après réception de la référence NIR issue du LNE-SYRTE au LPL, celle-ci est transmise jusqu'à notre montage expérimental via une fibre de 10 m de long non-compensée. Le bruit de phase ajouté par cette fibre libre, située dans un environnement calme en laboratoire (peu de vibrations), est principalement limitée par les fluctuations de température. On peut calculer l'instabilité relative de fréquence d'un signal dans une fibre de longueur  $L$ , provoquée par une fluctuation de la température d'amplitude notée  $\Delta T$  et de fréquence  $f_T$  (en supposant que la température est homogène le long de la fibre) par un écart-type d'Allan classique donnée par [77]

$$\sigma_y(\tau) = \Delta T \times \frac{\text{TCD} \times n \times L}{c} \times \frac{\sin^2(\pi \tau f_T)}{\tau}, \quad (1.1)$$

avec TCD le coefficient thermique de retard (TCD : Thermal Coefficient of Delay) de la fibre dont la valeur typique est de 7 ppm/°C pour une fibre SMF-28,  $n$  l'indice de réfraction de coeur de la fibre valant 1,4521 pour une fibre SMF-28 et  $c$  la vitesse de la lumière. D'après cette expression lorsque  $\tau f_T \ll 1$ , la stabilité augmente proportionnellement à  $\tau f_T^2$  : plus la fréquence d'oscillation est rapide, plus l'instabilité provoquée par les fluctuations de température sur la fibre sera grande. Lorsque  $\tau f_T \gg 1$ , l'instabilité décroît en  $1/\tau$  en oscillant. Le maximum d'instabilité se situe à  $\tau \sim 1/f_T$

Dans notre cas, nous utilisons une fibre SMF-28 de 10 m de long, et on considère une amplitude pic-pic des fluctuations de température de  $\pm 0,5$  K avec une période d'oscillation minimum d'environ 5 minutes qui dépend de la climatisation. Notons que ces conditions de température sont très conservatives, car l'amplitude des fluctuations est typiquement de  $\pm 0,1$  K pour une période de  $\sim 10$  min. On obtient alors en figure 1.13 l'instabilité relative en fréquence causée par les fluctuations de température sur la fibre de 10 m du LPL.

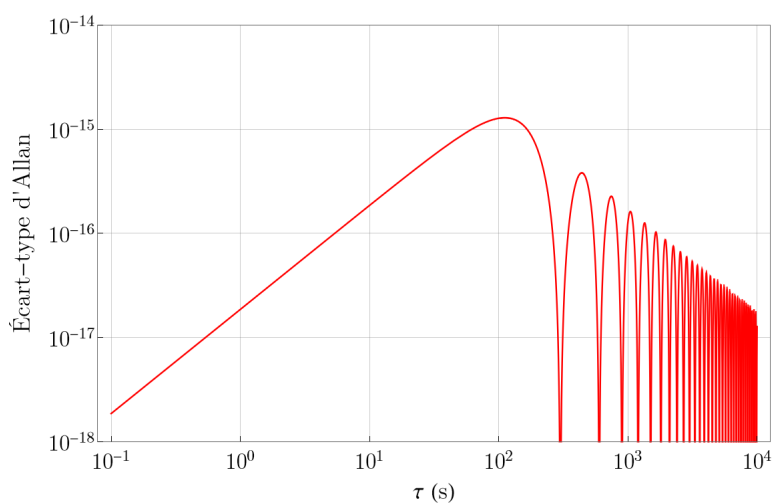


FIGURE 1.13 – Limitation de la stabilité d'un signal issu du LNE-SYRTE et utilisé par l'expérience du LPL. La courbe rouge représente la stabilité assurée par la fibre non-compensée de 10 m de long.

L'instabilité produite par la fibre non compensée de 10 m croît de 0,1 à 1 s avec une pente de  $\tau^1$  jusqu'à atteindre un pic à  $1,3 \times 10^{-15}$  à  $\tau \sim 100$  s, qui est proche de la demi-période du cycle de fonctionnement de la climatisation. Après ce pic, l'instabilité apportée par ce lien court décroît en  $\tau^{-1}$ . En tenant compte de ces fluctuations de température, nous estimons que le bruit de phase de la fibre libre de 10 m de long qui en résulte conduit à une instabilité de fréquence nettement inférieure à  $10^{-15}$  à 1 s et décroît à des temps de moyennage plus longs, avec un pic à  $\sim 10^{-15}$  pour un temps de mesure de  $\sim 100$  s correspondant à la demi-période du cycle de fonctionnement de la climatisation, et ne dégrade donc pas la stabilité de la référence NIR (voir table 1.2).

### 1.4.3.3 Performances spectrales de la référence ultra-stable optique transférée au LPL

Durant la dissémination de la référence NIR du LNE-SYRTE jusqu'au LPL, l'utilisation de modulateurs acousto-optiques et de boucles à verrouillage de phase décale la fréquence de référence NIR d'une valeur notée  $\Delta_{\text{CUS}}$ <sup>2</sup>. Notons que les synthétiseurs qui pilotent les AOM et PLL ont des fréquences inférieures à 100 MHz et sont calibrés avec la référence de 10 MHz générée par la référence CSO/H-maser (figure 1.3) ou par une référence locale du LPL dont la stabilité et l'incertitude sur la fréquence absolue sont évaluées en section suivante  $\lesssim 10^{-11}$ . Les fluctuations de fréquence produites par ces dispositifs sur la référence NIR sont donc inférieures au mHz et ne limitent pas ses performances. La fréquence absolue de la référence du LNE-SYRTE, utilisée au LPL est donc donnée par la formule suivante :

$$\nu_{\text{ref}} = \nu_{\text{CUS}} + \Delta_{\text{CUS}}. \quad (1.2)$$

Nous avons évalué en section 1.3 (tableau 1.2) la stabilité de la référence NIR au LNE-SYRTE  $< 10^{-15}$  entre 0,1 et 10 s et  $< 2 \times 10^{-15}$  entre 10 et  $10^4$  s, au mieux lorsque le CSO fonctionnait. En conséquence, d'après la figure 1.13, la stabilité de la référence NIR n'est pas dégradée par le lien complet LNE-SYRTE/LPL, que le CSO fonctionne ou non. Finalement, la référence NIR du LNE-SYRTE n'est pas dégradée par son transfert jusqu'à l'expérience du LPL. On pourra donc considérer que les performances de la référence NIR utilisée pour notre expérience sont données par le tableau 1.2.

### 1.4.3.4 Références RF à 10 MHz issues du LNE-SYRTE et du LPL

Nous présentons dans cette section les performances spectrales de deux références RF à 10 MHz disponibles pour calibrer les appareils du LPL. La première référence est synthétisée à partir du signal de modulation de 200 MHz provenant du LNE-SYRTE, et la seconde est une référence locale au LPL.

#### Référence RF à 10 MHz issue du LNE-SYRTE

Au LNE-SYRTE, la stabilité et l'incertitude sur la fréquence absolue du signal à 200 MHz sont données par celles de la référence CSO/H-maser. Le signal de la diode RIO modulée en amplitude à 200 MHz est indépendant de la référence NIR. Ainsi lors de sa dissémination du LNE-SYRTE au LPL, le signal de la diode RIO et sa modulation subissent le bruit de phase de la fibre non-compensée. D'après la figure 1.11, l'instabilité créée par la fibre d'avant avril 2021 décroît de  $10^{-14}$  à  $8 \times 10^{-16}$  entre 1 et 100 s, avant

2. Ce décalage valait -80,5 MHz avant juillet 2021 et -81,5 MHz après cette date.

de rester  $< 10^{-15}$  entre 100 et  $10^4$  s. On pourra supposer que les fibres de 33 km et de 26 km utilisées après cette date ont des performances libres au moins aussi bonnes que la première, étant données leurs longueurs plus courtes.

D’après les courbes de stabilité du CSO et du H-maser données en figure 1.1, la stabilité du signal de modulation est dégradé par le lien entre 1 et  $\sim 30$  s, car le CSO est plus stable que  $2 \times 10^{-15}$  dans cet intervalle de temps. À partir de  $\sim 30$  s, l’instabilité du CSO/H-maser domine et la stabilité du signal de modulation n’est pas altérée par le lien. Lorsque le CSO ne fonctionne pas, la stabilité de la modulation est uniquement assurée par le H-maser, et dans ce cas, le lien n’affecte pas la qualité du signal étant donnée la moins bonne stabilité du H-maser à temps court.

Rappelons que la fréquence du CSO/H-maser, bien que mesurée par les fontaines atomiques, reste libre. Celle-ci dérive par rapport à sa valeur nominale (= 11,98 GHz), et peut atteindre un décalage relatif maximal de  $10^{-12}$ . Nous avons vérifié que pendant les mesures de spectroscopie, ce décalage ne dépassait pas  $-1,6 \times 10^{-13}$  (section 1.2). Le signal de 200 MHz est ensuite utilisé au LPL pour synthétiser un signal de référence RF à 10 MHz dont les performances spectrales sont présentées au tableau 1.4.

#### Référence RF à 10 MHz du LPL

Par ailleurs, nous disposons au LPL d’une référence RF locale, composée d’un oscillateur à quartz stabilisé en température dont la stabilité est de  $5 \times 10^{-13}$  pour un temps d’intégration compris entre 1 et 1000 s. Cet oscillateur est mollement asservi sur un signal GPS, qui présente une stabilité meilleure que  $10^{-11}$  pour  $\tau$  compris entre  $10^4$  et  $10^5$  s. Finalement, la stabilité de notre référence RF locale est  $< 5 \times 10^{-12}$  entre 1 et  $10^5$  s. Les courbes de stabilité de cette référence sont disponibles en Annexe C. Par ailleurs, l’incertitude sur la fréquence absolue de cette référence a été évaluée à  $\sim 10^{-11}$  lors d’anciens travaux [42].

Cette référence locale possède des performances spectrales moins bonnes que celles de la référence RF du LNE-SYRTE, mais reste très utile lorsque le signal de modulation du LNE-SYRTE n’est pas disponible, comme lors de l’incident d’exploitation survenu en 2021 (section 1.4.3.1).

Finalement, les performances spectrales de ces références à 10 MHz (celles du LPL ou du LNE-SYRTE) peuvent être résumées dans le tableau 1.4.

#### 1.4.4 Dissémination de la référence ultra-stable optique et d’une référence RF de 100 MHz au LERMA

Nous présentons dans cette section comment la référence NIR et une référence RF à 100 MHz sont disséminées du LNE-SYRTE jusqu’au LERMA via le réseau REFIMEVE. Le montage expérimental de cette dissémination est présenté en figure 1.14.

Au LNE-SYRTE, la référence NIR est disséminée au LERMA à partir de la même station MLS que pour le LPL. Ce lien dessert Sorbonne Université puis l’Université Paris Cité, avant de revenir à la MLS de départ au LNE-SYRTE en formant une boucle. Les laboratoires sur le trajet de la boucle peuvent accéder au signal de la référence NIR grâce à une station dite d’extraction (SE). Le principe de cette station est décrit dans [78]. Elle permet de récupérer le signal de référence à n’importe quelle position de la boucle, en compensant activement le bruit de phase induit par le lien fibré. Ce genre de structure utilisant une boucle et des stations d’extraction s’avère particulièrement utile pour dis-



TABLE 1.4 – Stabilités et incertitudes relatives sur la fréquence absolue des références RF à 10 MHz issues du LPL ou du LNE-SYRTE.

	Référence locale LPL (quartz/GPS)	Référence LNE-SYRTE Avant avril 2022 (CSO/H-maser)	Référence LNE-SYRTE Après avril 2022 (H-maser)
Stabilité (Temps d'intégration)	$< 5 \times 10^{-12}$ (1 à $10^5$ s)	$\lesssim 10^{-14}$ (lien) (1 à 30 s) $\sim 10^{-15}$ (30 à $10^5$ s)	$\lesssim 10^{-13}$ (1 à $10^3$ s) $\sim 10^{-15}$ ( $10^3$ à $10^5$ s)
Incertitude (temps de mesure par les fontaines)	$\lesssim 10^{-11}$	$\sim 10^{-14}$ (1 s) quelques $10^{-15}$ (1000 s)	$\sim 10^{-13}$ (1 s) quelques $10^{-15}$ (1000 s)

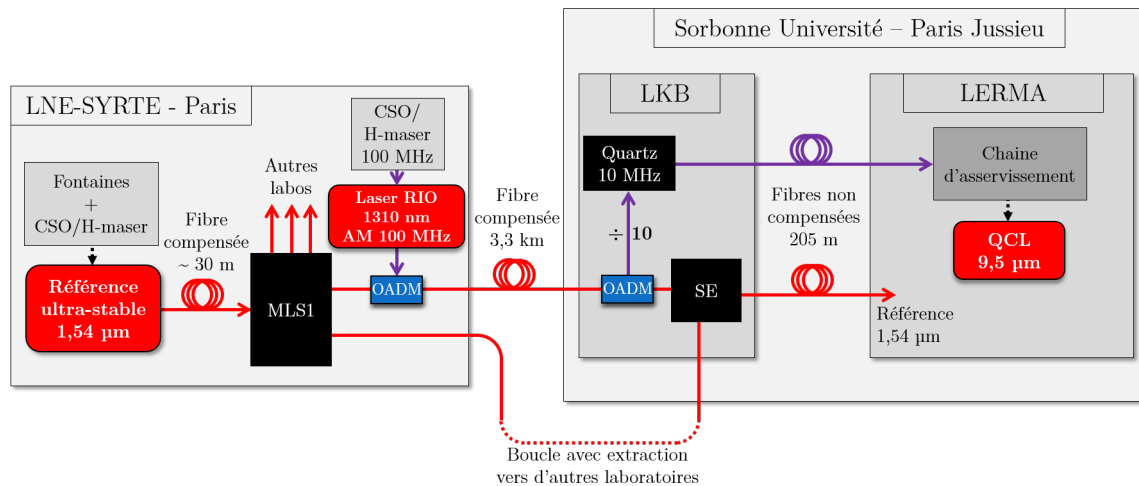


FIGURE 1.14 – Transfert de la référence optique ultra-stable et d'une référence RF de 10 MHz du LNE-SYRTE au LERMA. AM : modulation d'amplitude; MLS : station laser multi-branches; OADM : multiplexeur optique; QCL : laser à cascade quantique; SE : Station d'Extraction.



séminer la référence ultra-stable localement, à des laboratoires séparés de quelques km comme à Paris. Le LERMA utilise la station d'extraction située au Laboratoire Kastler Brossel (LKB) à Jussieu, à 3,3 km du LNE-SYRTE. La référence NIR est ensuite envoyée depuis le LKB au LERMA par une fibre non-compensée de 205 m de long, située dans un environnement plus calme que pour la fibre de 3,3 km.

Par ailleurs, un laser RIO émettant à 1310 nm et modulé en amplitude à 100 MHz par un signal issu du CSO/H-maser, est disséminé du LNE-SYRTE jusqu'au LKB dans le même lien de 3,3 km de long que la référence NIR. Au LKB, le signal de modulation à 100 MHz est mesuré en sortie d'un OADM. Ce signal est ensuite divisé par 10 et utilisé pour asservir un quartz local à 10 MHz (OCXO 8600-3) avec une constante de temps de 5 s [79]. Enfin, une fibre de 205 m de long reliant le LKB au LERMA et passant par le même trajet calme que la référence NIR, permet d'envoyer un laser RIO à 1310 nm modulé en amplitude avec le signal du quartz local. La modulation d'amplitude est enfin détectée au LERMA à l'aide d'un récepteur RF.

Le lien fibré de 3,3 km entre le LNE-SYRTE et le LKB n'est compensé que depuis décembre 2022. À partir de cette date, l'instabilité du lien est de  $4 \times 10^{-17}$  de 1 à  $10^4$  s [71]. Avant cette date, au moment de nos mesures de spectroscopie au LERMA, le lien fibré n'était pas compensé. Les expériences menées au LERMA durant la thèse ont été réalisées uniquement en utilisant la référence RF de 100 MHz du LNE-SYRTE. Nous nous intéresserons donc uniquement aux performances de cette référence RF.

Dans les sections suivantes, nous discuterons du bruit de phase rajouté par le lien libre entre le LNE-SYRTE et le LKB, utilisé durant nos mesures, avant de discuter des performances spectrales de la référence RF à 10 MHz issue du LNE-SYRTE et arrivant au LERMA.

#### 1.4.4.1 Performances spectrales des liens fibrés entre le LNE-SYRTE et le LERMA

Les deux liens fibrés (LNE-SYRTE/LKB et LKB/LERMA) utilisés pour disséminer la référence RF du LNE-SYRTE jusqu'au LERMA ne sont pas compensés. Le bruit de phase rajouté par ces fibres est donc principalement limité par des effets thermiques, mécaniques et acoustiques de l'environnement le long du trajet. L'instabilité de la fibre non-compensée entre le LNE-SYRTE et le LKB a été évaluée  $\lesssim 2 \times 10^{-14}$  pour  $\tau > 1$  s [71].

Enfin, étant donné que le lien de 205 m entre le LKB et le LERMA se trouve dans un environnement calme de l'université de Jussieu et que sa longueur est petite devant le lien LNE-SYRTE/LKB, on pourra négliger le bruit de phase ajouté par cette fibre devant le lien de 3,3 km.

#### 1.4.4.2 Performances spectrales de la référence RF transférée du LNE-SYRTE au LERMA

Au LNE-SYRTE, la stabilité du signal de modulation à 100 MHz recopie celle du CSO/H-maser, et est donnée par le tableau 1.1. Ainsi, le lien LNE-SYRTE/LKB dégrade la stabilité et l'incertitude sur la fréquence absolue de la référence RF arrivant au LKB. Ses performances estimées sont résumées dans le tableau 1.5.

Cette référence est ensuite utilisée pour calibrer un quartz local à 10 MHz avec une constante de temps de 5 s [79]. D'après le constructeur, ce quartz a une stabilité

TABLE 1.5 – Stabilité relative et incertitude relative sur la fréquence absolue de la référence RF à 100 MHz arrivant au LKB, en fonction du temps de mesure de la référence RF, et du CSO/H-maser par les fontaines. Les dispositifs limitants sont indiqués entre parenthèses.

	Avant avril 2022 (CSO/H-maser)	Après avril 2022 (H-maser)
Stabilité (Temps d'intégration)	$\lesssim 2 \times 10^{-14}$ (lien) ( $> 1$ s)	$\lesssim 10^{-13}$ (H-maser) (1 à 80 s) $\lesssim 2 \times 10^{-14}$ (lien) ( $> 80$ s)
Incertitude après $\sim 1$ s de mesure par les fontaines	quelques $10^{-14}$ (lien)	$\sim 10^{-13}$ (H-maser)
Incertitude après 1000 s de mesure par les fontaines	quelques $10^{-14}$ (lien)	quelques $10^{-14}$ (lien)

$< 5 \times 10^{-13}$  entre 0,2 et 30 s. On en déduit finalement dans le tableau 1.6 les performances spectrales de la référence 10 MHz disséminée jusqu'au LERMA.

Enfin, comme l'oscillateur à quartz du LKB est asservi lentement sur la référence du LNE-SYRTE, le bruit de fréquence de la référence au LERMA est celle de l'oscillateur à quartz du LKB. Ce bruit de fréquence est donné par le constructeur et présenté en figure 1.15.

## 1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les références NIR et RF ultra-stables, traçables au SI, développées au LNE-SYRTE et utilisées pour stabiliser les expériences de spectroscopie de haute précision du LPL et du LERMA.

La référence NIR est disséminée sans perte de performances à travers le réseau RE-FIMEVE jusqu'au LPL, et présente une stabilité  $\lesssim 2 \times 10^{-15}$  entre 0,1 et  $10^4$  s, et une incertitude sur la fréquence absolue pouvant atteindre quelques  $10^{-15}$  en intégrant 1000 s de mesure de la référence CSO/H-maser par les fontaines (tableau 1.2).

De plus, la dissémination d'une référence RF de 200 MHz du LNE-SYRTE jusqu'au LPL, dont la stabilité est légèrement dégradée par le lien entre 1 et 30 s, permet de bénéficier d'une référence RF de 10 MHz au LPL d'une stabilité et d'une incertitude sur la fréquence absolue meilleure que  $\sim 10^{-14}$  (dans le cas où le CSO est opérationnel), utile pour calibrer les appareils de notre expérience. Lorsque cette référence n'est pas disponible, nous disposons au LPL d'une référence locale de stabilité et d'incertitude sur la fréquence absolue meilleure que  $\sim 10^{-11}$ . Les caractéristiques des références RF à 10 MHz disponibles au LPL sont listées au tableau 1.4.

Enfin, nous utilisons au LERMA une référence RF de 10 MHz, synthétisée à partir

TABLE 1.6 – Stabilité relative et incertitude relative sur la fréquence absolue de la référence RF à 100 MHz arrivant au LERMA. Les dispositifs limitants sont indiqués entre parenthèses.

	Avant avril 2022 (CSO/H-maser)	Après avril 2022 (H-maser)
Stabilité (Temps d'intégration)	$< 5 \times 10^{-13}$ (quartz) (0,2 à 5 s) $\lesssim 2 \times 10^{-14}$ (lien) (> 5 s)	$< 5 \times 10^{-13}$ (quartz) (0,2 à 5 s) $\lesssim 10^{-13}$ (H-maser) (5 à 80 s) $\lesssim 2 \times 10^{-14}$ (lien) (> 80 s)
Incertitude après $\sim 1$ s de mesure par les fontaines	$\sim 5 \times 10^{-13}$ (quartz)	$\sim 5 \times 10^{-13}$ (quartz)
Incertitude après 1000 s de mesure par les fontaines	quelques $10^{-14}$ (lien)	quelques $10^{-14}$ (lien)

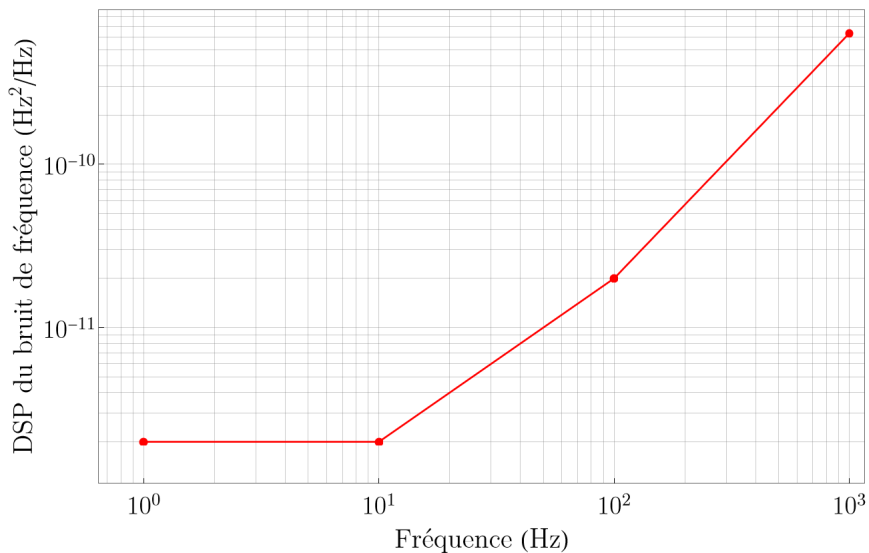


FIGURE 1.15 – DSP du bruit de fréquence de l'oscillateur à quartz du LKB (OCXO 8600-3), d'après le constructeur.

d'un signal de 100 MHz disséminée depuis le LNE-SYRTE. La qualité spectrale de cette référence est toutefois dégradée par le lien non-compensé entre le LNE-SYRTE et le LKB, et par l'oscillateur à quartz du LKB. Les performances spectrales de cette référence, respectivement au LKB et au LERMA, sont résumées aux tableaux 1.5 et 1.6. Cette référence RF nous permet néanmoins de réaliser des mesures de spectroscopie de haute précision au LERMA.

# CHAPITRE 2

## Un laser à cascade quantique ultra-stable traçable au Système International d'unités

### Contents

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>35</b>
<b>2.2</b>	<b>Oscillateur local optique asservi sur la référence ultra-stable du LNE-SYRTE</b>	<b>36</b>
2.2.1	L'oscillateur local optique (OLO) et son asservissement	36
2.2.2	Performances de l'OLO	38
<b>2.3</b>	<b>Un peigne de fréquences stabilisé sur l'oscillateur local ultra-stable</b>	<b>41</b>
2.3.1	Le peigne proche-infrarouge du LPL	42
2.3.2	Stabilisation et balayage du taux de répétition du peigne sur l'OLO	50
2.3.3	Transfert de performances spectrales du peigne à 1,5 $\mu\text{m}$ au peigne à 1,8 $\mu\text{m}$	56
<b>2.4</b>	<b>Stabilisation en fréquence d'un laser à cascade quantique</b>	<b>65</b>
2.4.1	Présentation et caractérisation du QCL du LPL	65
2.4.2	Peigne à 1,5 $\mu\text{m}$ par génération de somme de fréquences	67
2.4.3	Un QCL ultra-stable calibré au SI	75
2.4.4	Étude du rapport signal-à-bruit de $\Delta_3$ pour l'asservissement du QCL	81
<b>2.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>91</b>

---

### 2.1 Introduction

Nous disposons au LPL du signal de la référence de fréquence ultra-stable provenant du LNE-SYRTE décrite au chapitre précédent. Nous souhaitons à présent stabiliser un laser à cascade quantique (QCL) moyen infrarouge (MIR) sur cette référence proche infrarouge (NIR), pour concevoir un spectromètre moléculaire de très haute résolution.

Ce chapitre présente le système qui permet de stabiliser le QCL sur la référence du LNE-SYRTE. Ce système est composé d'un oscillateur optique local (OLO : Optical Local Oscillator) asservi sur la référence du LNE-SYRTE. L'OLO offre un signal de référence puissant, accordable sur 9 GHz et qui recopie les performances spectrales de la référence du LNE-SYRTE. Un peigne de fréquences NIR dont le taux de répétition

est asservi sur l'OLO, permet de transmettre les performances spectrales de l'OLO du domaine NIR vers le domaine MIR du QCL via un étage d'optique non-linéaire. De plus, le transfert de performances entre l'OLO accordable et le QCL permet d'offrir à ce dernier une accordabilité de 1,3 GHz. Finalement, ce dispositif permet de réaliser un transfert des performances de la référence calibrée au SI du LNE-SYRTE à notre QCL, tout en lui offrant une large accordabilité en fréquence pour les expériences de spectroscopie. Le schéma simplifié du système d'asservissement est présenté en figure 2.1.

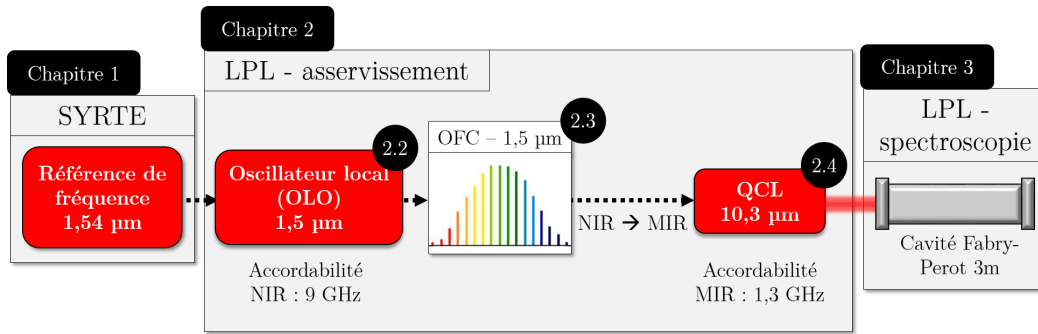


FIGURE 2.1 – Schéma simplifié de l'asservissement du QCL sur la référence de fréquence du LNE-SYRTE, au moyen d'un oscillateur local (OLO) et d'un peigne de fréquences (OFC). Le chapitre 1 présente la référence du LNE-SYRTE, le chapitre 2 présente l'asservissement du QCL sur la référence du LNE-SYRTE, avec en partie 2.2, 2.3 et 2.4 respectivement l'OLO, l'OFC et le QCL, et le chapitre 3 présente le montage du spectromètre Fabry-Perot utilisant le QCL asservi.

Dans ce chapitre, nous décrirons les différents éléments du système d'asservissement. À chaque étape, nous évaluerons la qualité du transfert des performances spectrales et nous décrirons les améliorations apportées à ce système.

## 2.2 Oscillateur local optique asservi sur la référence ultra-stable du LNE-SYRTE

Nous présentons dans cette partie l'oscillateur optique local qui permet de générer un signal largement accordable dans le proche-infrarouge, et dont les performances recopient celles de la référence de fréquence du LNE-SYRTE. Dans cette section, nous décrivons le montage expérimental de l'OLO et la méthode utilisée pour balayer cet OLO sur 9 GHz dans le NIR. Enfin, nous mesurerons le bruit de fréquence de l'OLO et présenterons ses caractéristiques en terme de stabilité, d'incertitude sur la fréquence absolue et d'accordabilité.

### 2.2.1 L'oscillateur local optique (OLO) et son asservissement

Le montage expérimental de l'OLO est illustré à la figure 2.2. La source de notre OLO est une diode laser RIO à 1,54  $\mu\text{m}$ , dont la fréquence est notée  $\nu_{\text{OLO}}$ . Une partie de sa puissance est prélevée par un coupleur optique fibré, et envoyée dans un modulateur électro-optique télécom (EOM), permettant de moduler le signal d'entrée en phase de 0 à 20 GHz, et dont la fréquence  $f_{\text{EOM}}$  est pilotée par un synthétiseur fait-maison. Le passage de la source OLO dans l'EOM génère des bandes latérales autour de la porteuse  $\nu_{\text{OLO}}$  aux fréquences  $\nu_{\text{OLO}} - f_{\text{EOM}}$  et  $\nu_{\text{OLO}} + f_{\text{EOM}}$ , comme montré à la figure 2.2. Un battement  $\Delta_1$  est obtenu, à l'aide d'un coupleur fibré, entre la référence du LNE-SYRTE

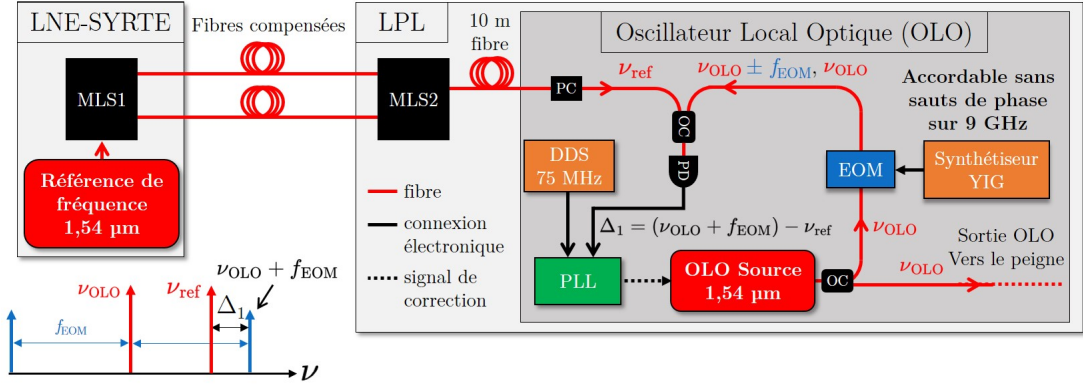


FIGURE 2.2 – Asservissement de l’OLO sur la référence de fréquence du LNE-SYRTE. DDS : synthétiseur numérique direct; EOM : modulateur électro-optique; MLS : station laser multi-branches; OC : coupleur optique; OLO : oscillateur optique local; PC : contrôleur de polarisation; PD : photodétecteur; PLL : boucle à verrouillage de phase; YIG : oscillateur en grenat de fer et d’Yttrium (Yttrium Iron Garnet).

et la bande latérale supérieure du signal sortant de l’EOM, soit :

$$\Delta_1 = |(\nu_{\text{OLO}} + f_{\text{EOM}}) - \nu_{\text{ref}}|. \quad (2.1)$$

Une boucle à verrouillage de phase (PLL) verrouille le battement  $\Delta_1$  sur le signal d’un synthétiseur à 75 MHz, en rétroagissant sur le courant du laser RIO. Le signal du battement  $\Delta_1$  mesuré à l’analyseur de spectre après asservissement est représenté en figure 2.3.

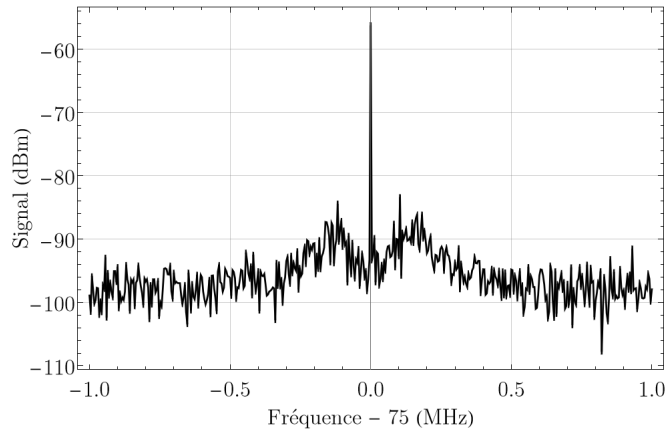


FIGURE 2.3 – Signal du battement  $\Delta_1 = 75$  MHz entre la bande latérale supérieure de l’OLO et la référence du LNE-SYRTE, verrouillé par une PLL sur un signal de DDS à 75 MHz grâce à une rétroaction sur le courant de la source de l’OLO. Résolution (RBW : Resolution Bandwidth) = 30 kHz.

Nous observons les bosses aux fréquences de coupures de l’asservissement à  $\sim 150$  kHz de part et d’autre du pic. La PLL possède un comparateur phase-fréquence qui impose  $\nu_{\text{ref}} < \nu_{\text{OLO}} + f_{\text{EOM}}$  (comme illustré sur la figure 2.2). La fréquence de l’OLO est donc donnée par

$$\nu_{OLO} = \nu_{ref} + \Delta_1 - f_{EOM}. \quad (2.2)$$

Le DDS et le synthétiseur YIG sont tous les deux référencés sur une référence RF à 10 MHz de qualité métrologique (du LPL ou issue du LNE-SYRTE).

## 2.2.2 Performances de l'OLO

### Accordabilité

D'après la formule 2.2, la fréquence de l'OLO peut être balayée en agissant sur le synthétiseur qui pilote l'EOM. Ce synthétiseur possède un oscillateur composé d'un cristal sphérique en grenat de fer et d'Yttrium, appelé oscillateur YIG (Yttrium Iron Garnet), qui permet de générer un signal micro-onde de 7,5 GHz à 16,5 GHz. La propriété clé de ce synthétiseur, conçu au LPL, est de pouvoir modifier continûment sa fréquence sans sauts de phase, ce qui garantit une accordabilité du système sur 9 GHz sans déverrouillage des asservissements.

Un cristal sphérique en YIG entre en résonance lorsqu'il est soumis au champ magnétique produit par une bobine. Cet oscillateur nous permet de générer un signal micro-onde bas bruit, qui peut être balayé sans sauts de phase de 7,5 à 16,5 GHz. Le principe du synthétiseur YIG est présenté en figure 2.4.

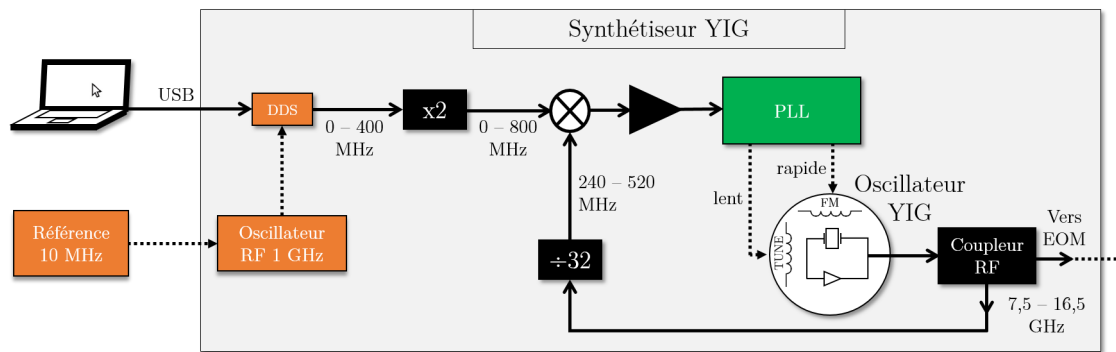


FIGURE 2.4 – Synthétiseur de l'EOM fabriqué au LPL, constitué d'un oscillateur en grenat de fer et d'yttrium (oscillateur YIG). DDS : synthétiseur numérique direct ; PLL : boucle à verrouillage de phase.

Ce dispositif permet d'asservir et de piloter la fréquence de l'oscillateur YIG à partir du signal d'un synthétiseur DDS. D'un côté, le synthétiseur DDS piloté par ordinateur génère une fréquence entre 0 et 400 MHz. Il est référencé par un oscillateur RF à 1 GHz, lui-même calibré sur une référence RF à 10 MHz (issue de la modulation à 200 MHz du LNE-SYRTE ou de la référence locale du LPL, voir section 1.3.2). D'autre part, l'oscillateur YIG génère une fréquence entre 7,5 et 16,5 GHz. Un coupleur micro-onde prélève une partie de son signal pour son asservissement. Le signal de l'oscillateur YIG divisé par 32 et celui du DDS multiplié par 2 sont mixés pour asservir l'oscillateur YIG sur le signal du DDS à l'aide d'une PLL. Des signaux de correction lent et rapide sont respectivement appliqués sur les ports TUNE et FM de l'oscillateur YIG.

Finalement, ce montage permet de générer un signal RF accordable sur 9 GHz sans sauts de phase et dont la fréquence peut être pilotée par ordinateur. Sa vitesse de balayage peut atteindre 500 MHz/s, limitée par la bande passante de l'asservissement [42].



### Bruit de fréquence

Nous avons mesuré la densité spectrale de puissance (DSP) du bruit de fréquence de l'OLO à l'aide de la méthode de mesure auto-hétérodyne décrite en Annexe A, et nous comparons cette mesure à la DSP du bruit de fréquence de la référence ultra-stable en sortie de la station MLS2 du LPL de la figure 1.12. Les résultats sont tracés sur la figure 2.5

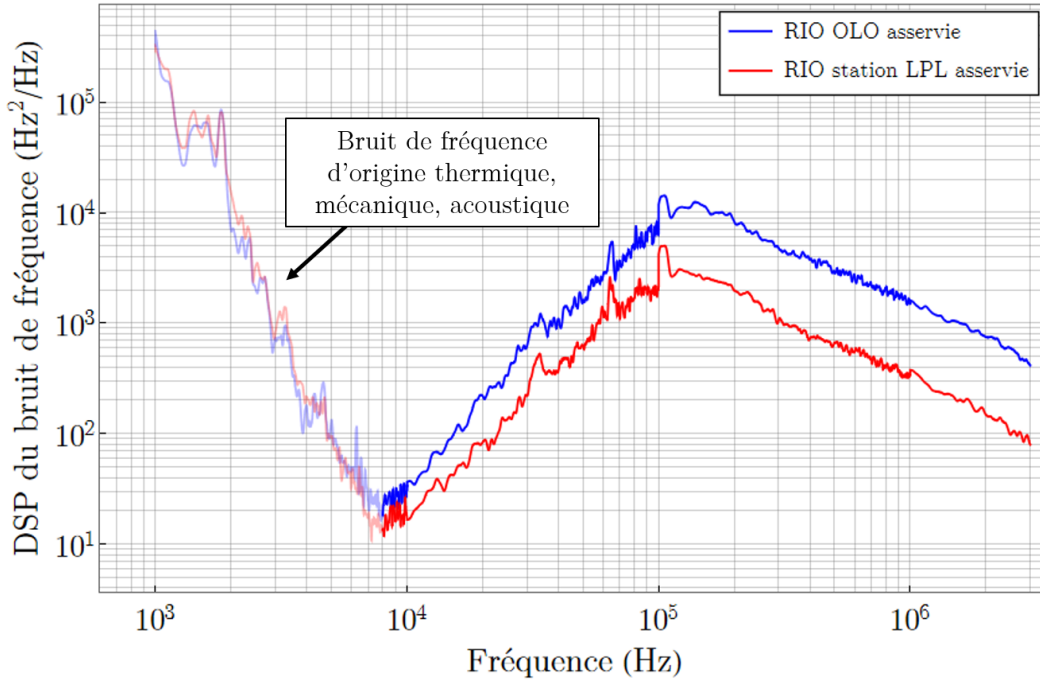


FIGURE 2.5 – DSP du bruit de fréquence de l'OLO asservi sur le signal de la station locale (MLS2) du LPL (en bleu) et du laser de cette station locale recevant le signal du LNE-SYRTE (en rouge).

On peut considérer qu'avant 10 kHz, la mesure auto-hétérodyne n'est pas valide à cause de la présence d'un bruit de phase d'origine thermique, mécanique, acoustique. De 10 kHz à 100 kHz, on observe un écart d'environ 3 dB entre les courbes de bruit, qui peut être expliqué par un bruit libre plus élevé pour la RIO de notre OLO. En effet, après la fréquence de coupure de l'asservissement à 120 kHz, on observe le bruit libre des deux lasers, qui est plus élevé pour la RIO de notre OLO. On note que cet écart reste léger et témoigne du bon fonctionnement de l'asservissement de l'OLO sur la référence du LNE-SYRTE.

### Stabilité et incertitude sur la fréquence absolue

Nous pouvons exprimer les fluctuations de fréquence de l'OLO en fonction du temps à partir de la formule 2.2 :

$$\delta\nu_{\text{OLO}} = \delta\nu_{\text{ref}} + \delta\Delta_1 + \delta f_{\text{EOM}}, \quad (2.3)$$

avec  $\delta\nu_{\text{OLO}}$ ,  $\delta\nu_{\text{ref}}$ ,  $\delta\Delta_1$  et  $\delta f_{\text{EOM}}$  les fluctuations de fréquence respectives de l'OLO, de la référence NIR du LNE-SYRTE, du battement  $\Delta_1$  et de la fréquence pilotant l'EOM (synthétiseur YIG). La variation  $\delta\nu_{\text{ref}}$  dépend des performances de la référence optique

du LNE-SYRTE, tandis que les variations  $\delta\Delta_1$  et  $f_{\text{EOM}}$  dépendent des performances de la référence RF de 10 MHz du LPL ou du LNE-SYRTE. Nous avons vérifié à l'aide des tableaux 1.2 et 1.4 que les fluctuations de fréquence de l'OLO données par l'expression 2.3 étaient dominées par celles de la référence NIR,  $\delta\nu_{\text{ref}}$ . En effet, le bruit du battement RF à la fréquence  $\Delta_1$  est complètement négligeable. Néanmoins, la stabilité de l'OLO peut légèrement être affectée par celle du synthétiseur YIG lorsqu'il est calibré sur la référence RF du LPL (stabilité entre 1 et  $10^5$  s et incertitude en fréquence de  $\sim 100$  mHz, au pire lorsque  $f_{\text{EOM}} = 16,5$  GHz), car elle peut devenir non négligeable devant la stabilité de la référence optique lorsque le CSO du LNE-SYRTE (section 1.3) est opérationnel (stabilité entre 0,1 et  $10^4$  s et incertitude en fréquence de  $\sim 300$  mHz). En pratique pour nos mesures de spectroscopie, nous réglons toujours  $f_{\text{EOM}}$  autour de  $\sim 8$  GHz, on pourra donc négliger la contribution du synthétiseur YIG par rapport au bruit de la référence du LNE-SYRTE.

### Résumé

Finale­ment, notre OLO constitue une nouvelle référence ultra-stable NIR accordable qui recopie les performances en bruit de fréquence, en stabilité et en incertitude sur la fréquence absolue de la référence du LNE-SYRTE grâce à un asservissement en phase. Ses performances spectrales sont résumées dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Performances spectrales de l'OLO.

	Fin 2019 - avril 2022 (CSO/H-maser)	Après avril 2022 (H-maser)
Accordabilité	$\sim 9$ GHz	
DSP du bruit de fréquence	figure 2.5	
Stabilité relative (Temps d'intégration)	$< 10^{-15}$ (0,1 à 10 s)	$< 10^{-15}$ (0,1 à 10 s)
	$< 2 \times 10^{-15}$ (10 à $10^4$ s)	$< 2 \times 10^{-14}$ (10 à $10^4$ s)
Incertitude après $\sim 1$ s de mesure	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-13}$
Incertitude après $\sim 1000$ s de mesure	quelques $10^{-15}$	quelques $10^{-15}$

## 2.3 Un peigne de fréquences stabilisé sur l'oscillateur local ultra-stable

Un peigne de fréquences (OFC) est utilisé pour transférer la stabilité et l'incertitude sur la fréquence absolue de l'OLO, qui se trouve dans la région NIR, vers notre QCL de la région MIR, comme le montre le schéma en figure 2.6.

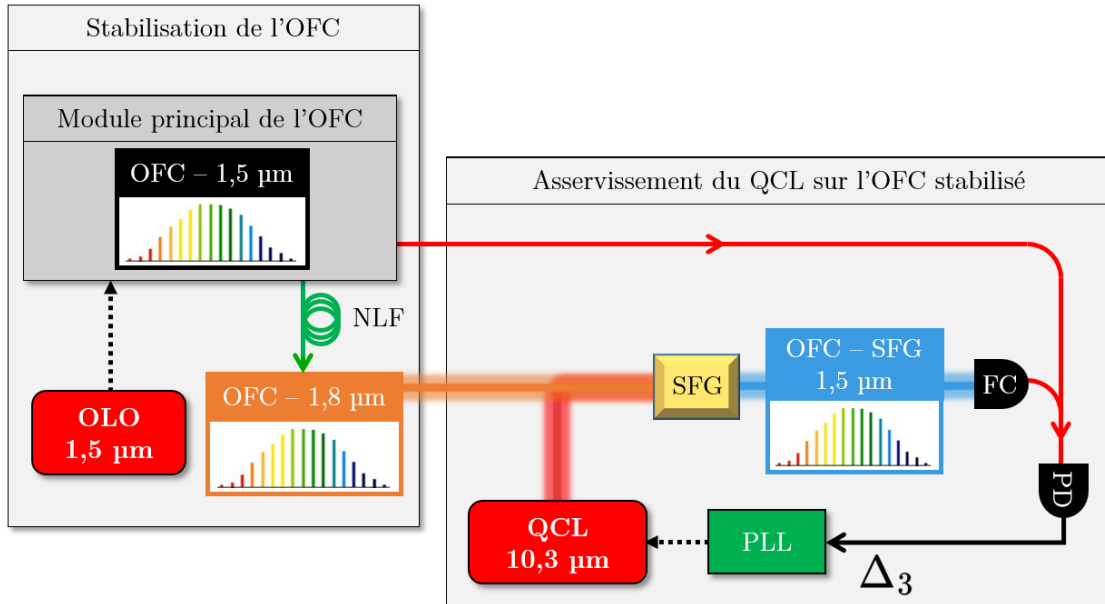


FIGURE 2.6 – Principe du transfert de stabilité en fréquence de l'OLO vers le QCL, décomposé en 2 parties : la présentation et la stabilisation de l'OFC en section 2.3 et l'asservissement du QCL sur l'OFC stabilisé en section 2.4. FC : collimateur fibré ; NLF : fibre non-linéaire ; OFC : peigne de fréquences ; OLO : oscillateur local ; PD : photodétecteur ; PLL : boucle à verrouillage de phase ; QCL : laser à cascade quantique ; SFG : génération de somme de fréquences.

Le peigne de fréquences est généré à 1,5 µm (peigne noir sur la figure 2.6) et son taux de répétition est stabilisé sur l'OLO. Un peigne à 1,8 µm (peigne orange) est généré à partir du peigne original à 1,5 µm grâce à une fibre non-linéaire. Le taux de répétition de ce peigne à 1,8 µm est donc aussi stabilisé sur l'OLO. On utilise ensuite ce peigne pour réaliser une génération de somme de fréquences (SFG : Sum Frequency Generation) avec le QCL, afin de produire un nouveau peigne à 1,5 µm (peigne bleu). On réalise enfin un battement noté  $\Delta_3$  entre ce dernier et le peigne original (peigne noir) pour stabiliser la fréquence du QCL en rétroagissant sur son courant. Comme le peigne à 1,8 µm est stabilisé, le peigne issu de la SFG et le battement  $\Delta_3$  recopient, avant asservissement, le bruit de fréquence du QCL. Ce système permet donc de stabiliser notre QCL sur l'OLO.

Cette section commence par présenter les différents modules constituant notre peigne. Puis, nous décrivons l'asservissement du taux de répétition du peigne sur l'OLO avant d'évaluer la qualité de cet asservissement, et du transfert de performances spectrales de l'OLO vers le peigne. Enfin, nous évaluerons le transfert de performances du taux de répétition du peigne à 1,5 µm, vers le taux de répétition du peigne à 1,8 µm. Nous verrons que la génération du peigne à 1,8 µm produit un excès de bruit de fréquence causé par le bruit d'intensité du peigne original. Pour réduire ce bruit, nous changerons

les alimentations de courant de certains modules du peigne. Sauf mention contraire, les mesures tout au long de cette section ont été réalisées avec les alimentations standards du peigne.

### 2.3.1 Le peigne proche-infrarouge du LPL

Nous utilisons un peigne de fréquences NIR centré à  $1,55 \mu\text{m}$  de chez Menlo Systems (FC 1500) qui utilise un laser à fibres dopées à l'erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ). Le peigne est composé de 3 modules, présentés en figure 2.7.

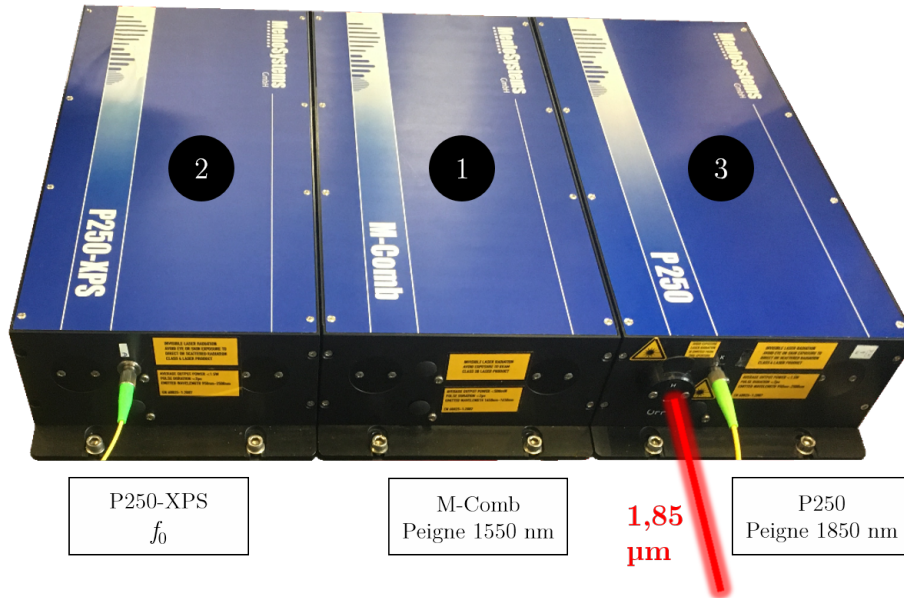


FIGURE 2.7 – Les 3 modules de notre peigne de fréquences, de gauche à droite : le module P250-XPS mesurant  $f_0$  (section 2.3.1.3), le module principal M-Comb générant le peigne 1,5 (section 2.3.1.2) et le module P250 produisant un peigne en espace libre de 1,5 à 1,9  $\mu\text{m}$  (section 2.3.1.4). Les chiffres des pastilles noires indiquent le nom que nous utilisons pour ces modules.

Comme nous le verrons en section 2.3.1.1, un peigne de fréquence est généralement caractérisé par 2 paramètres, sa fréquence de répétition que l'on note  $f_{\text{rep}}$ , et sa fréquence de décalage notée  $f_0$ . Le premier module au centre, appelé module M-Comb (ou module 1) est le module principal générant un peigne centré à 1550 nm avec une fréquence de répétition  $f_{\text{rep}} \sim 250 \text{ MHz}$ , dont la valeur est mesurée par une photodiode rapide et un compteur interne au module. Le second module P250-XPS à gauche (ou module 2), permet de mesurer la fréquence de décalage  $f_0$  grâce à un interféromètre f-2f [80]. Ainsi, ces 2 premiers modules nous donnent accès à la mesure des deux paramètres caractéristiques du peigne,  $f_{\text{rep}}$  et  $f_0$ . Le troisième module P250 à droite (ou module 3), permet d'étendre le peigne du module M-Comb jusqu'à 1,9  $\mu\text{m}$ . Ce peigne étendu est ensuite envoyé en espace libre, il nous sera utile pour l'asservissement du QCL en section 2.4.

Nous commençons cette section par présenter le fonctionnement d'un peigne de fréquences optique. Les 3 prochaines sections seront consacrées à la présentation détaillée de chaque module du peigne du LPL.

### 2.3.1.1 Principe du peigne de fréquences optique

Le fonctionnement du peigne de fréquences optique (OFC) est basé sur le phénomène de blocage de mode permettant l'émission d'impulsions temporelles régulières séparées par une durée notée  $\tau$  [81]. L'inverse de ce temps est le taux de répétition du peigne, noté  $f_{\text{rep}} = 1/\tau$ . Seules les ondes dont la fréquence est résonante avec un mode de la cavité du laser ont une puissance non nulle en son sein. Les fréquences respectant cette condition sont données par l'expression suivante :

$$\nu_N = N \cdot f_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}, \quad (2.4)$$

avec  $N$  un entier et  $f_{\text{CEO}}$  une fréquence appelée décalage enveloppe-porteuse, définie par

$$f_{\text{CEO}} = \frac{f_{\text{rep}} \Delta\varphi}{2\pi}, \quad (2.5)$$

avec  $\Delta\varphi$  un déphasage pulse-à-pulse lié à la dispersion dans la cavité. On peut réécrire ces fréquences en fonction d'une autre fréquence de référence  $f_0$ , qui correspond à la première dent positive du peigne :

$$\nu_{N'} = N' \cdot f_{\text{rep}} + f_0, \quad (2.6)$$

avec  $N'$  un entier toujours positif. La figure 2.8 illustre un peigne de fréquences dans le domaine temporel et fréquentiel.

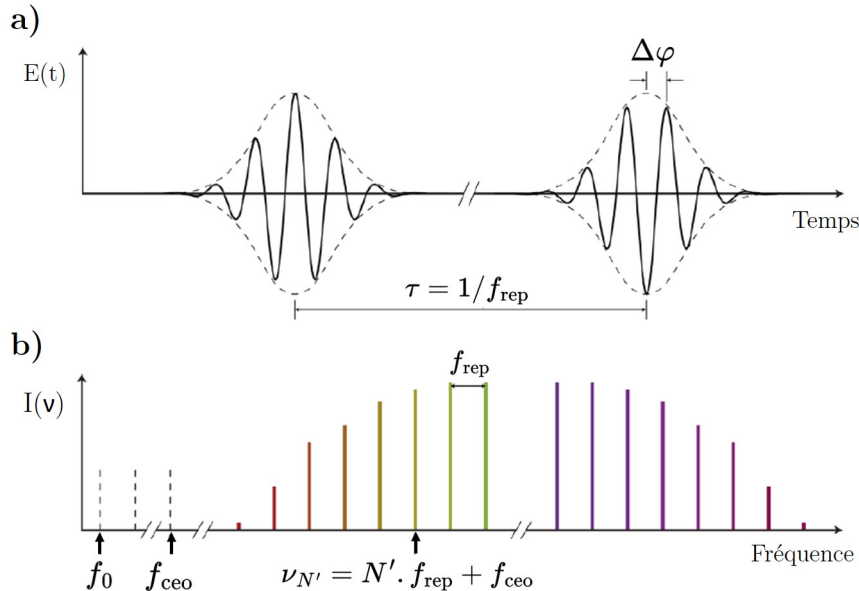


FIGURE 2.8 – Représentation a) temporelle et b) fréquentielle du peigne de fréquences. Adapté de [81].

### 2.3.1.2 Module M-Comb : peigne 1550 nm

Nous commençons par présenter le module principal M-Comb qui génère le peigne de fréquences à 1550 nm. Son principe repose sur un laser à blocage de mode passif grâce à des lames d'onde [82, 83] dans une cavité fibrée en anneau, permettant de générer des impulsions temporelles très brèves d'environ 90 fs (d'après le constructeur). Cette cavité est composée d'une partie fibrée et d'une partie en espace libre. Sa longueur optique effective est de 1,2 m, ce qui correspond à un taux de répétition  $f_{\text{rep}} \sim 250$  MHz. Un schéma de ce module est présenté en figure 2.9.

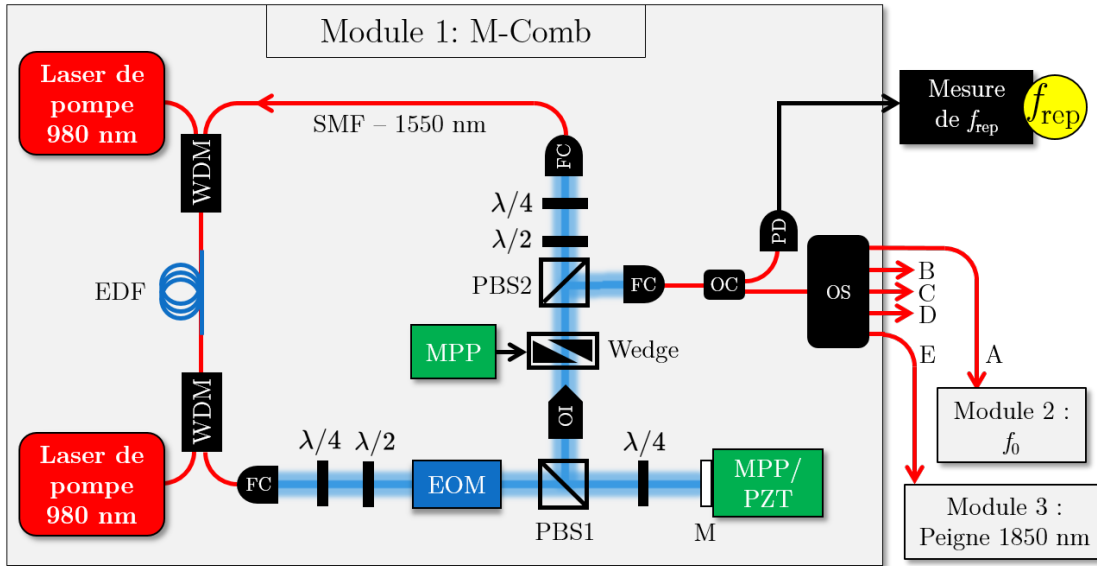


FIGURE 2.9 – Module M-Comb : peigne principal centré à 1550 nm, de taux de répétition  $f_{\text{rep}} \sim 250$  MHz. EDF : fibre dopée à l'erbium; EOM : modulateur électro-optique; FC : collimateur de fibre; M : miroir; MPP : moteur pas-à-pas; OC : coupleur optique; OI : isolateur optique; OS : séparateur optique; PD : photodiode; PZT : céramique piézo-électrique; SMF : fibre monomode standard; WDM : multiplexeur en longueur d'onde; Wedge : coin optique;  $\lambda/2$  : lame demi-onde;  $\lambda/4$  : lame quart-d'onde

La partie fibrée du module utilise 2 diodes de pompe à 980 nm envoyées dans une fibre de 40 cm dopée à l'erbium, constituant le milieu à gain du laser à 1550 nm. La partie en espace libre dispose d'un isolateur optique pour assurer une circulation du laser dans un seul sens dans la cavité. De plus, 2 paires de lames d'onde, constituées chacune d'une lame quart-d'onde et d'une lame demi-onde, permettent de bloquer le laser en mode en utilisant le phénomène de la rotation non-linéaire de la polarisation (nonlinear polarization rotation) : la rotation de la polarisation d'une onde après le passage dans une lame d'onde, dépend de sa puissance. Ainsi, la puissance transmise d'un train d'onde au sein de la cavité par la séparatrice PBS2 dépend de sa polarisation et donc de la puissance du champ électrique. La combinaison des lames d'onde et de la PBS2 constitue ainsi un absorbant saturable passif qui permet d'obtenir une série d'impulsions régulières en sortie de cavité [80, 83–85]. Pour notre peigne, des montures motorisées permettent de régler l'orientation de ces lames d'onde par ordinateur et de bloquer notre laser en mode.

La longueur optique de la cavité, et donc  $f_{\text{rep}}$ , peuvent être contrôlés grâce à un EOM

et à un miroir, noté M sur la figure 2.9, monté sur un moteur pas-à-pas et une céramique PZT. L'EOM et la céramique PZT permettent de modifier le taux de répétition sur une plage de 3,75 kHz, ce qui correspond pour une dent du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$ , à une fréquence d'environ 770 000 fois  $f_{\text{rep}}$ , à une accordabilité de  $\sim 3$  GHz ( $3,75$  kHz  $\times$  770 000). Le moteur pas-à-pas permet de repousser l'accordabilité du taux de répétition à  $\sim 1,2$  MHz, correspondant à  $\sim 1$  THz ( $1,2$  MHz  $\times$  770 000) d'accordabilité pour une dent du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$ .

De plus, deux coins optiques (double-wedge) permettent de modifier la fréquence de décalage  $f_0$ . Un moteur pas-à-pas piloté par ordinateur permet de régler l'épaisseur des coins optiques traversée par le faisceau, ce qui permet de modifier le déphasage temporel  $\Delta\varphi$  pulse-à-pulse (section 2.3.1.1), et donc de modifier  $f_0$ . Cette méthode a l'avantage de pouvoir régler  $f_0$  tout en laissant  $f_{\text{rep}}$  quasi-inchangé [86].

Un cube séparateur de polarisation PBS2 réfléchit une partie de la puissance laser dans un collimateur fibré. Une fraction de ce signal est envoyée sur une photodiode rapide afin de mesurer  $f_{\text{rep}}$ . Le principe de cette mesure est présenté sur la figure 2.10.

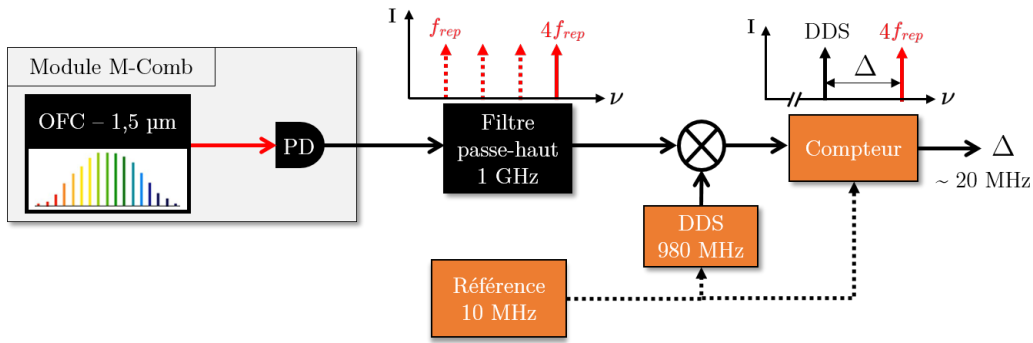


FIGURE 2.10 – Mesure de  $f_{\text{rep}}$  avec le module 1. DDS : synthétiseur numérique direct ; OFC : peigne de fréquence ; PD : photodiode.

Lorsque le peigne est détecté par la photodiode, les battements entre dents du peigne apparaissent sur le signal électrique, aux harmoniques de  $f_{\text{rep}}$ . Un filtre passe-haut à 1 GHz laisse passer le battement à  $4f_{\text{rep}} \simeq 1$  GHz. Ce signal est ensuite mixé avec un signal de DDS à 980 MHz, et la fréquence du battement générée à  $\Delta \sim 20$  MHz, est mesurée par un compteur. Le synthétiseur et le compteur sont référencés sur la référence RF à 10 MHz issue du LNE-SYRTE ou de la référence locale du LPL. On peut alors remonter au taux de répétition du peigne à partir de ce battement par la formule suivante :

$$f_{\text{rep}} = \frac{\Delta}{4} + 245 \text{ MHz}. \quad (2.7)$$

Le reste de la puissance sortant de la cavité est envoyée dans un séparateur optique composé de 5 sorties : A, B, C, D, E. Ces sorties peuvent délivrer une puissance optique moyenne d'environ 15 mW. La sortie A est connectée au module P250-XPS pour la détection de  $f_0$  (décrite en section 2.3.1.3) et la sortie E est connectée au module P250 HMP1850 pour générer un peigne étendu de 1,5 à 1,9  $\mu\text{m}$  (décrit en section 2.3.1.4).

Nous avons mesuré le spectre de notre peigne de fréquences à l'aide d'un analyseur de spectre optique fibré. Le résultat est présenté à la figure 2.11.



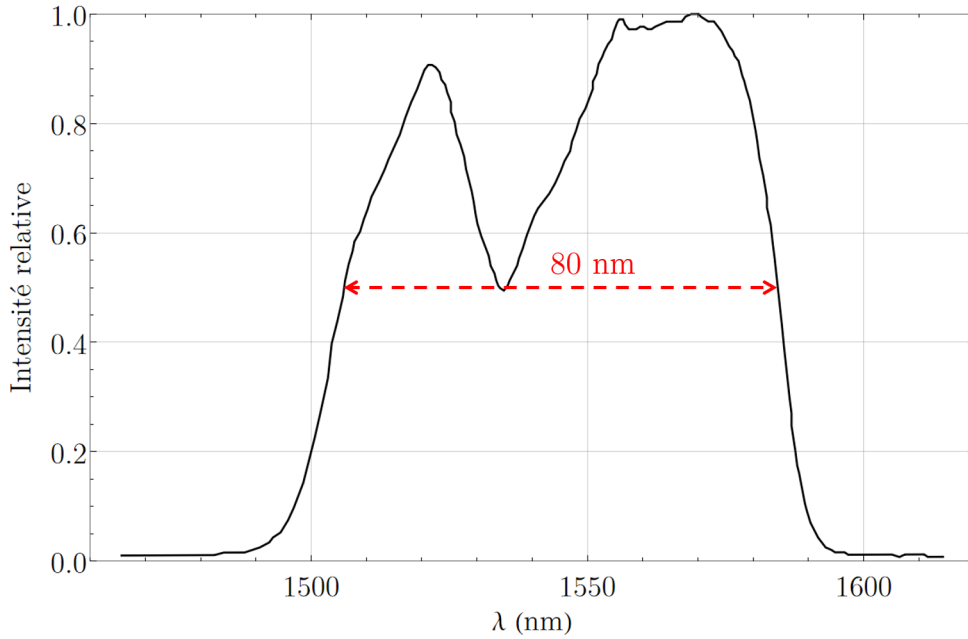


FIGURE 2.11 – Spectre du peigne de fréquences du module 1 (M-Comb), d’une largeur FWHM égale à  $\sim 80$  nm, correspondant à 40 000 dents.

La largeur à mi-hauteur (largeur FWHM) du peigne est d’environ 80 nm, correspondant à une largeur fréquentielle de 10 THz, soit environ 40 000 dents.

### 2.3.1.3 Module P250-XPS : mesure de la fréquence de décalage $f_0$

La mesure de  $f_0$  nécessite un module à part entière. Dans cette section, nous présentons le module P250-XPS contenant un interféromètre f-2f qui permet de mesurer la fréquence  $f_0$  de notre peigne [80, 87, 88]. Le module est décrit par le schéma en figure 2.12.

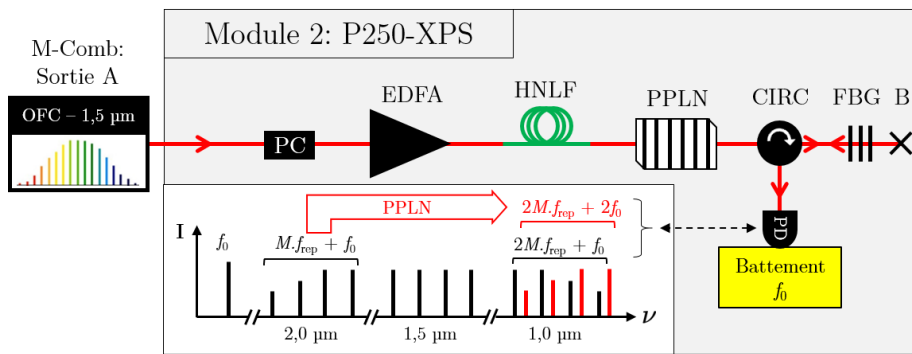


FIGURE 2.12 – Module P250-XPS : Mesure de la fréquence de décalage  $f_0$  grâce à un interféromètre f-2f [80]. B : bouchon de fibre; CIRC : circulateur fibré; EDFA : amplificateur à fibre dopée à l’erbium; FBG : filtre à réseau de Bragg; HNLF : Fibre fortement non-linéaire conventionnelle; OFC : peigne de fréquences optique; PC : contrôleur de polarisation; PD : photodétecteur; PPLN : cristal non-linéaire périodique de niobate de lithium.

La sortie A du module M-Comb est connectée à l’entrée du module XPS. Le signal



du peigne traverse un contrôleur en polarisation à 3 axes de liberté et commandé par ordinateur. Le signal est ensuite amplifié par un amplificateur fibré EDFA à 3 diodes de pompe. Puis, le signal du peigne centré à 1550 nm passe dans une fibre non-linéaire qui étend le peigne sur une octave entière de 1,0  $\mu\text{m}$  à 2,0  $\mu\text{m}$ . La fréquence d'une dent du peigne à 2,0  $\mu\text{m}$ , notée  $M.f_{\text{rep}} + f_0$ , est doublée par génération de seconde harmonique (SHG : Second Harmonic Generation) dans un cristal non-linéaire périodique de niobate de lithium (PPLN : Periodically Poled Lithium Niobate). Ces dents se retrouvent alors dans la région du peigne à 1,0  $\mu\text{m}$  avec une fréquence double de  $2M.f_{\text{rep}} + 2f_0$ . Après le passage par un réseau de Bragg fibré réfléchissant les dents à 1,0  $\mu\text{m}$  et jouant le rôle de filtre, un battement  $\Delta$  est généré entre les dents du peigne étendu à 1  $\mu\text{m}$  et celles dont la fréquence a été doublé par le cristal PPLN. Ce battement est à la fréquence  $f_0$ , et sa mesure à l'analyseur de spectre est présentée en figure 2.13. Le battement en sortie de module 2 représentant  $f_0$  a une largeur FWHM d'environ 400 kHz.

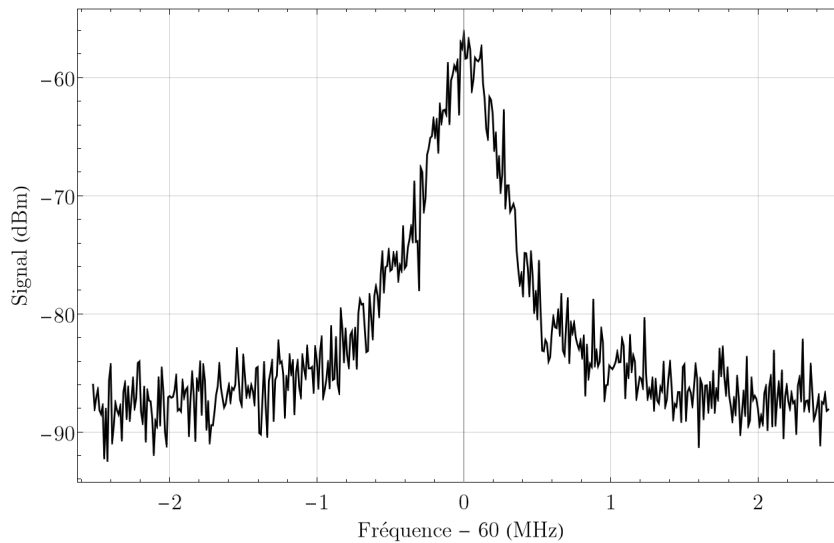


FIGURE 2.13 – Spectre du battement RF en sortie d'interféromètre f-2f, centré à la fréquence  $f_0 \sim 60$  MHz. Résolution RBW = 1 kHz.

#### 2.3.1.4 Module P250 : Génération d'un peigne à 1,8 $\mu\text{m}$

Le module 3 (P250 HMP1850) permet d'étendre le peigne original de 1,5  $\mu\text{m}$  jusqu'à 1,9  $\mu\text{m}$  grâce à une fibre non-linéaire. Le schéma de la figure 2.14 présente le principe de fonctionnement du module.

La sortie E du module M-Comb (module 1) est connectée à l'entrée du module 3. Puis le signal traverse un contrôleur de polarisation piloté par ordinateur, avant d'être amplifié par un EDFA à 4 diodes de pompe. Ce signal est ensuite séparé en deux par une séparatrice en polarisation. L'une des voies de sortie est simplement connectée à une sortie fibrée appelée K, transmettant une fraction du peigne original à 1,5  $\mu\text{m}$  amplifié. L'autre partie de la puissance passe quant à elle par une fibre non-linéaire qui génère un signal super continuum par diffusion Raman [88–90] et permet d'étendre le peigne original de 1,5  $\mu\text{m}$  à 1,9  $\mu\text{m}$ , comme montré sur le spectre de la sortie H mesuré par le constructeur en figure 2.15.

On observe sur ce spectre que la puissance optique à la sortie H s'étend de 1500 à

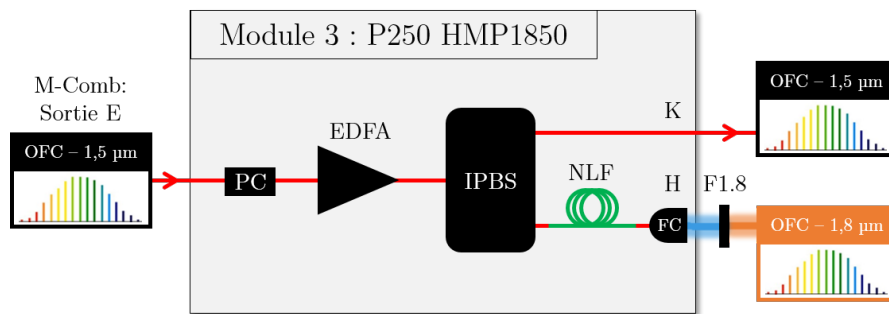


FIGURE 2.14 – Module P250 HMP1850 délivrant en espace libre (sortie H) un peigne étendu de 1,5 à 1,9  $\mu\text{m}$ , qui est ensuite filtré pour générer un peigne de fréquences centré à 1,84  $\mu\text{m}$ . EDFA : amplificateur à fibre dopée à l'erbium ; F1.8 : Filtre centré à 1,84  $\mu\text{m}$  ; FC : collimateur fibré ; IPBS : fibre séparatrice en polarisation ; NLF : fibre non-linéaire ; OFC : peigne de fréquences optique ; PC : contrôleur de polarisation.

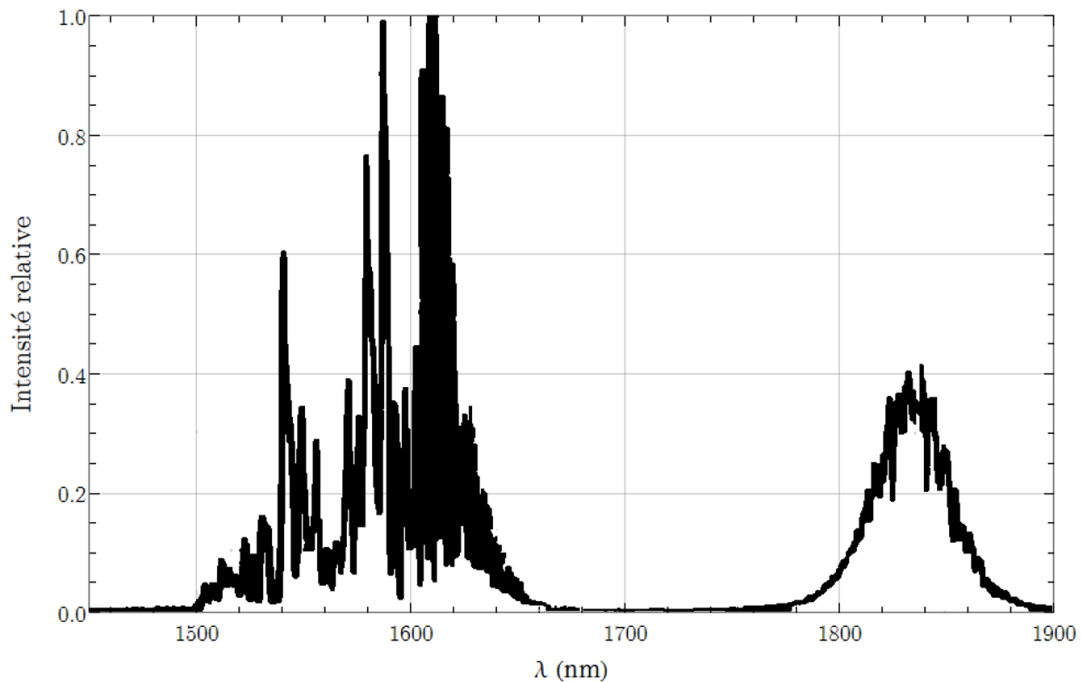


FIGURE 2.15 – Spectre du peigne étendu de 1,5 à 1,9  $\mu\text{m}$  en sortie H du module 3, mesuré par le constructeur.

1900 nm. La fibre non-linéaire a généré un pic de puissance centré à 1,84  $\mu\text{m}$  avec une largeur FWHM de 40 nm (3,5 THz, 14 000 dents). Pour ne conserver que cette partie du spectre afin d'obtenir uniquement un peigne centré à 1,84  $\mu\text{m}$ , le signal de la sortie H est envoyé en espace libre via un collimateur fibré, avant d'être filtré spectralement par un filtre interférentiel (CVI, F1850) centré à 1,84  $\mu\text{m}$  avec une bande passante FWHM spécifiée de  $\sim 40$  nm.

À partir du spectre en sortie de module 3 et de la transmission spectrale du filtre, nous calculons sur la figure 2.16 le spectre résultant qui sera exploité dans notre expérience.

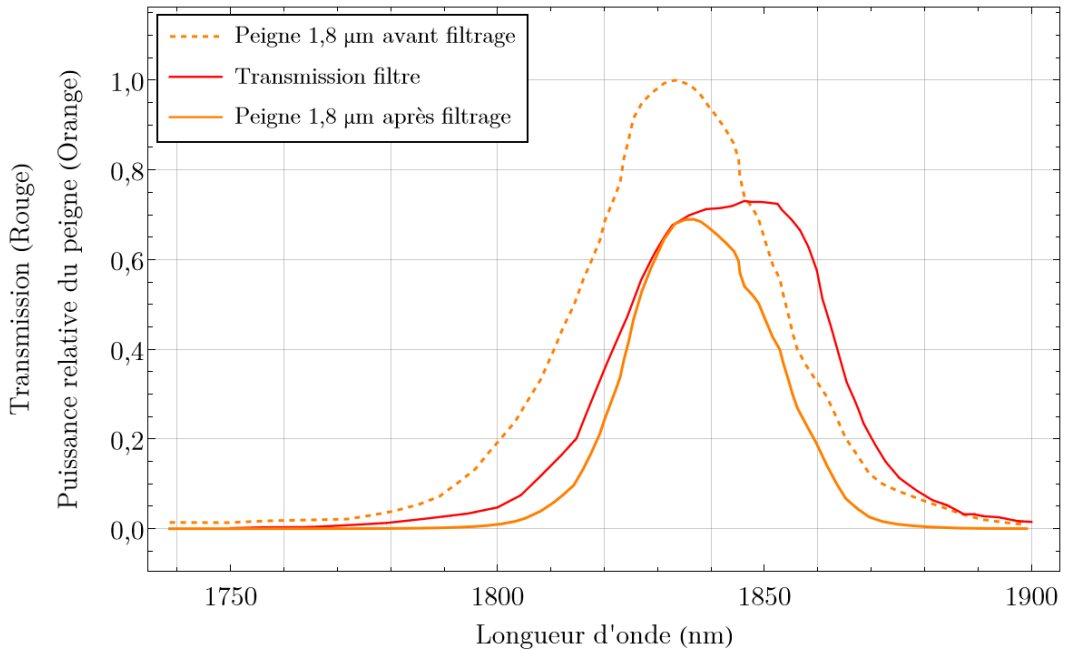


FIGURE 2.16 – Effet du filtre sur le peigne en sortie H du module 3. La transmission du filtre (trait rouge) est multipliée par le spectre du peigne en sortie H du module 3, présenté à la figure 2.15 (trait orange pointillé) pour obtenir le spectre du peigne après filtrage (trait plein orange). Les deux courbes multipliées sont obtenues en prélevant des points des courbes expérimentales donnés par les constructeurs, et en effectuant une interpolation du premier ordre.

Le peigne filtré présente une largeur FWHM de 31 nm (2,7 THz, 10 800 dents). On observe qu'une partie de la puissance du pic à basse longueur d'onde est coupée par le filtre, et que le peigne après filtrage est légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au peigne avant filtrage. Notons qu'en pivotant le filtre sur son axe, il est possible de décaler la transmission du filtre de plusieurs dizaines de nm vers les grandes longueurs d'onde, et de modifier le spectre transmis du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ .

La fibre non-linéaire a été remplacée au cours de la thèse. Ce changement a permis de doubler la puissance du peigne à 1,84  $\mu\text{m}$  résultant en une puissance optique moyenne après filtrage de  $\sim 80$  mW. La puissance avant filtrage, contenant la puissance de tout le peigne étendu, est de  $\sim 250$  mW.

### 2.3.2 Stabilisation et balayage du taux de répétition du peigne sur l'OLO

Nous présentons dans cette section comment nous stabilisons le taux de répétition du peigne de fréquences original à  $1,5 \mu\text{m}$ , produit par le module 1. Nous commençons par présenter le montage expérimental. Puis, nous introduisons le modèle du point fixe, qui permet de décrire de manière simple le bruit de fréquence d'un peigne et qui aide à la compréhension du fonctionnement de l'asservissement. Enfin, nous évaluerons les performances de cet asservissement.

#### 2.3.2.1 Montage expérimental

Dans cette section, nous présentons comment nous transférons les performances spectrales et l'accordabilité de l'OLO au taux de répétition du peigne, en rétroagissant sur sa longueur de cavité. Le principe de l'asservissement est présenté à la figure 2.17.

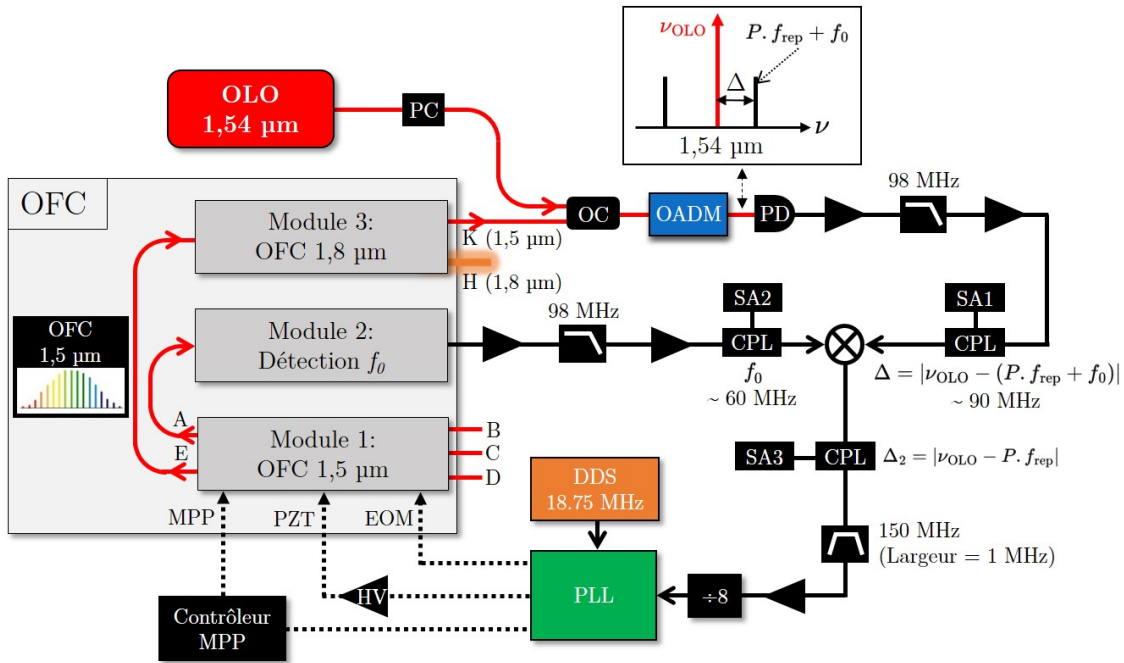


FIGURE 2.17 – Asservissement du taux de répétition du peigne  $f_{\text{rep}}$  sur l'OLO. CPL : coupleur ; DDS : synthétiseur numérique direct ; EOM : modulateur électro-optique ; HV : amplificateur haute-tension ; MPP : moteur pas-à-pas ; OADM : multiplexeur optique ; OC : coupleur optique ; OFC : peigne de fréquences ; OLO : oscillateur optique local ; PC : contrôleur de polarisation ; PD : photodiode ; PLL : boucle à verrouillage de phase ; PZT : céramique piézo-électrique ; SA : analyseur de spectre.

Pour stabiliser  $f_{\text{rep}}$  sur l'OLO, on réalise un battement noté  $\Delta$  entre l'OLO et la dent du peigne la plus proche de sa fréquence. Pour pouvoir détecter ce battement, nous devons filtrer un maximum de dents du peigne inutiles au battement d'une part pour réduire la puissance détectée et donc réduire le bruit, et d'autre part pour éviter la saturation de notre photodiode et de nos amplificateurs électroniques en réduisant la puissance dans les harmoniques de  $f_{\text{rep}}$  et les battements d'ordre supérieur. On utilise pour cela un multiplexeur optique (OADM : Optical Add-Drop Multiplexer) qui permet de filtrer le signal d'entrée à  $1542 \text{ nm}$  sur une largeur de  $100 \text{ GHz}$ . De cette manière,

seules 400 dents sont impliquées dans le battement entre le peigne et l'OLO, soit 100 fois moins qu'avant filtrage. Enfin, le battement est amplifié électroniquement et passe par un filtre passe-bas à 98 MHz permettant de ne garder que le battement de l'OLO avec la dent du peigne la plus proche. Le battement  $\Delta$  peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta = \pm(\nu_{\text{OLO}} - (P.f_{\text{rep}} + f_0)) \sim 90 \text{ MHz} > 0. \quad (2.8)$$

On note P le numéro de la dent du peigne la plus proche de  $\nu_{\text{OLO}}$ , dont la valeur est d'environ 770 000 ( $P.f_{\text{rep}} + f_0 \simeq \nu_{\text{OLO}}$ ). Le signe en début de cette expression est déterminé expérimentalement, suivant la position relative de la fréquence de l'OLO et de la dent P du peigne.

On constate avec l'expression 2.8 que le battement  $\Delta$  contient  $f_0$ . Pour stabiliser uniquement le taux de répétition du peigne à l'aide de  $\Delta$ , il est nécessaire de retirer cette contribution. On considère alors le signal fourni en sortie du module 2. Ce signal est amplifié et filtré ( $< 98 \text{ MHz}$ ) pour ne conserver que le battement à  $f_0$ . Ainsi, en mixant électroniquement ce signal  $f_0$  avec  $\Delta$ , on obtient un nouveau battement  $\Delta_2$  :

$$\Delta_2 = \pm(\nu_{\text{OLO}} - P.f_{\text{rep}}) \sim 150 \text{ MHz} > 0. \quad (2.9)$$

Ce nouveau battement ne contient plus la contribution de  $f_0$ , et peut finalement nous permettre de stabiliser le taux de répétition du peigne sur l'OLO. Le signe de l'équation 2.9 est déterminée expérimentalement. Notons tout de même que le mixage entre  $\Delta$  et  $f_0$  génère 2 battements : le bon battement  $\Delta_2$ , et un autre qui contient la contribution du bruit de  $2f_0$ . Pour les discriminer, on regarde en temps réel l'écart-type d'Allan du taux de répétition une fois stabilisé, via le logiciel du peigne (section 2.3.1.2). Le battement asservi qui donne le meilleur écart-type d'Allan de  $f_{\text{rep}}$  est le bon.

Le signal de ce battement entre ensuite dans un filtre passe-bande très fin centré à 150 MHz de largeur 1 MHz, avant d'être amplifié. Pour avoir  $\Delta_2$  à 150 MHz, on place manuellement  $f_0$  à  $\sim 60 \text{ MHz}$  en agissant sur les coins d'optique, puis on règle manuellement  $\Delta$  à  $\sim 90 \text{ MHz}$  en modifiant  $f_{\text{rep}}$  en agissant sur la céramique PZT du module 1. Le battement  $\Delta_2$  filtré est ensuite divisé par 8 avant d'être détecté par une PLL. Cette dernière est référencée par le signal d'un synthétiseur DDS à 18,75 MHz, lui-même calibrée sur la référence RF de 10 MHz du LNE-SYRTE ou du LPL.

La PLL permet finalement de stabiliser  $\Delta_2$  sur l'OLO en rétroagissant sur la longueur de la cavité par un asservissement rapide avec l'EOM sur une bande passante typique de 400 kHz, et par un asservissement lent avec la PZT. Le spectre du battement  $\Delta_2$  stabilisé est affiché en figure 2.18.

Ce battement  $\Delta_2$  verrouillé à 150 MHz est mesuré par l'analyseur de spectre SA3 de la figure 2.17. On peut observer la fréquence de coupure de la bande passante de l'asservissement à  $\sim 400 \text{ kHz}$ .

### 2.3.2.2 Modèle du point fixe et stabilisation du taux de répétition

Pour comprendre comment notre système d'asservissement permet de stabiliser le taux de répétition du peigne, nous faisons appel au modèle du point fixe (ou modèle du ruban élastique) développé par Telle et al. [91], qui permet de décrire simplement le bruit de fréquence d'un peigne libre [92–94]. Dans cette section, nous décrivons le modèle du

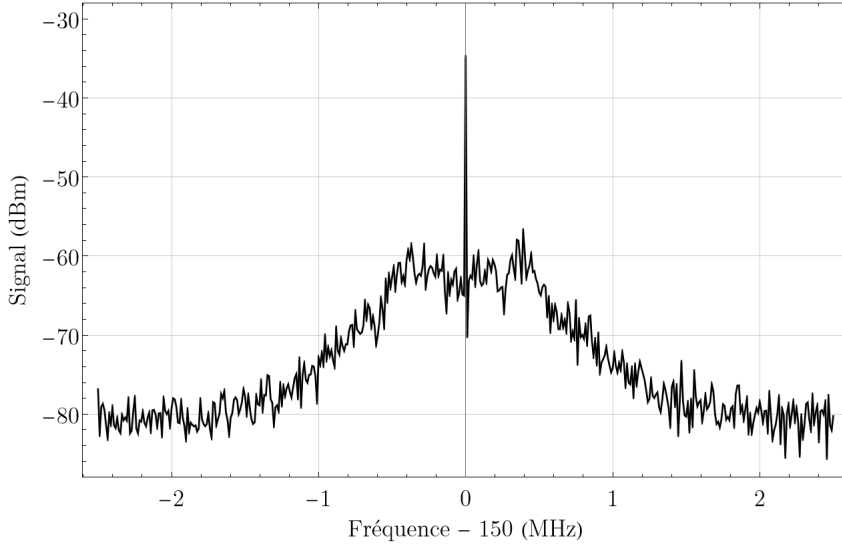


FIGURE 2.18 – Battement  $\Delta_2$  stabilisé grâce à la PLL rétroagissant sur la longueur de la cavité, permettant de stabiliser la dent P du peigne sur l’OLO. RBW = 1 kHz.

point fixe, avant de l’appliquer à la stabilisation du taux de répétition du peigne.

### Modèle du point fixe

Pour une source de bruit technique notée  $X$  qui fait fluctuer le taux de répétition d’un peigne dans le temps d’une quantité  $\delta_r^X(t)$  (par exemple le bruit de longueur de cavité, le bruit de fréquence induit par le bruit d’intensité des diodes de pompe...), il existe un point fixe, soit une dent du peigne de fréquence  $\nu_X = N_X \cdot f_{\text{rep}} + f_0$  dont le bruit de fréquence n’est pas affecté par  $X$ <sup>1</sup>. En conséquence, les fluctuations de fréquence d’une dent  $N$  du peigne causée par une source de bruit  $X$  s’écrit simplement :

$$\delta_{\nu_N}^X(t) = (N - N_X)\delta_r^X(t) \quad (2.10)$$

Ainsi lorsqu’il est soumis à une unique source de bruit  $X$ , le peigne présente un mouvement de contraction et de dilatation dans le temps, on parle aussi de respiration du peigne [94], comme montré à la figure 2.19a).

Pour un peigne utilisant des fibres dopées erbium, les sources de bruit dominantes sont données ci-dessous [93] :

- Les fluctuations de longueur de cavité dues aux perturbations thermiques, mécaniques et acoustiques. À cette source de bruit est associé un point fixe à la fréquence  $\nu_{\text{long}} = N_{\text{long}} \cdot f_{\text{rep}} + f_0$ , dont la valeur est typiquement comprise autour de la fréquence de décalage enveloppe-porteuse  $f_{\text{CEO}}$  à  $\sim 1 - 3$  THz (section 2.3.1.1).
- Le bruit de fréquence induit par les variations de puissance optique au sein de la cavité comme le bruit d’intensité des diodes de pompe ou l’émission spontanée amplifiée. Cette seconde contribution est associée à un point fixe à la fréquence  $\nu_{\text{pompe}} = N_{\text{pompe}} \cdot f_{\text{rep}} + f_0$ , donc la valeur est autour de la fréquence porteuse du

1. En réalité, la fréquence correspondant au point fixe n’est pas forcément sur une dent du peigne, et la valeur  $N_X$  n’est pas forcément entière

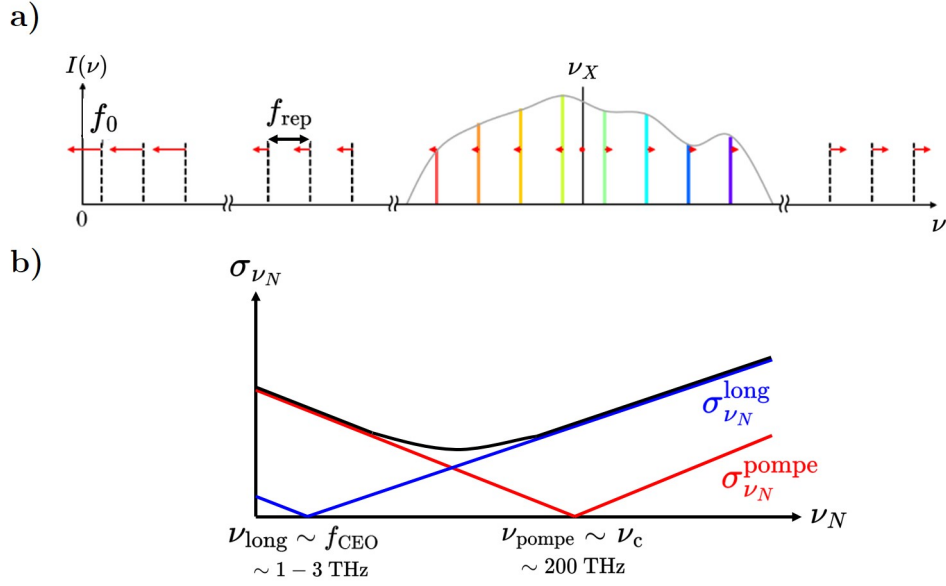


FIGURE 2.19 – Représentation des variations temporelles des dents d'un peigne sous le modèle du point fixe. La figure a) présente l'intensité des dents du peigne et leurs variations de fréquence dans le temps causées par une unique source de bruit  $X$ . La figure b) montre l'écart-type des variations temporelles de fréquence en fonction de la fréquence, causé pour un bruit de longueur de la cavité du peigne (courbe bleue) et un bruit causé par les variations de puissance des lasers de pompe (courbe rouge). Adapté de [93].

peigne, soit  $\sim 200$  THz [94].

Dans ce cas, la variation temporelle du taux de répétition du peigne est égale à  $\delta_r(t) = \delta_r^{\text{long}}(t) + \delta_r^{\text{pompe}}(t)$ . On en déduit alors que la fluctuation de fréquence d'une dent à la fréquence  $P.f_{\text{rep}} + f_0$  pour notre peigne peut s'écrire de la manière suivante :

$$\delta\nu_P(t) = (P - N_{\text{long}}).\delta_r^{\text{long}}(t) + (P - N_{\text{pompe}}).\delta_r^{\text{pompe}}(t). \quad (2.11)$$

Nous verrons en section 2.3.3.3 que le bruit de notre peigne est limité par le bruit d'intensité de nos diodes de pompe.

### Stabilisation de $f_{\text{rep}}$

Nous allons maintenant détailler ce qu'implique notre méthode de stabilisation de  $f_{\text{rep}}$  sur les fluctuations de fréquence du peigne dans le cadre du modèle du point fixe. En reprenant les notations de la section 2.3.2.1, on peut exprimer les fluctuations de fréquence du battement  $\Delta_2$  avant asservissement à partir des expressions 2.9 et 2.11 par :

$$\delta\Delta_2(t) = \pm[\delta\nu_{\text{OLO}}(t) - P.(\delta_r^{\text{long}}(t) + \delta_r^{\text{pompe}}(t))], \quad (2.12)$$

avec  $\delta_{\text{OLO}}(t)$  les fluctuations de fréquence de l'OLO. Considérons maintenant que l'on verrouille le battement  $\Delta_2$  sur le signal de notre synthétiseur, calibré sur la référence à 10 MHz du LPL ou du LNE-SYRTE, à l'aide d'une rétroaction sur la longueur de la cavité du peigne. On peut alors exprimer la fluctuation de  $f_{\text{rep}}$  causée par la longueur à partir

de la formule 2.12 de la manière suivante :

$$\delta_r^{long}(t) = -\delta_r^{pompe}(t) + \frac{\delta\nu_{OLO}(t) \pm \delta\Delta_2(t)}{P} \simeq -\delta_r^{pompe}(t). \quad (2.13)$$

Comme l'OLO est ultra-stable et  $\Delta_2$  est un signal RF, alors les fluctuations  $\delta_{OLO}$  et  $\delta\Delta_2$  sont négligeables devant  $\delta_r^{pompe}$  et  $\delta_r^{long}$ . On obtient l'expression  $\delta_r^{long}(t) \simeq -\delta_r^{pompe}(t)$ , qui indique que :

- On produit sur la longueur de cavité un bruit qui permet de compenser celui induit par les diodes de pompe,
- L'asservissement ne stabilise que le taux de répétition, mais pas les dents du peigne. Lorsque l'asservissement est actif, la fluctuation de fréquence d'une dent à la fréquence  $P.f_{rep} + f_0$  est donnée à partir de la formule 2.11 par

$$\delta\nu_P(t) = (N_{long} - N_{pompe}).\delta_r^{pompe}(t) = (N_{pompe} - N_{long}).\delta_r^{long}(t). \quad (2.14)$$

### 2.3.2.3 Performances de l'asservissement et de l'accordabilité du peigne à 1,5 $\mu\text{m}$

Nous souhaitons évaluer la qualité de notre asservissement et des performances spectrales du taux de répétition du peigne, à savoir son bruit de fréquence, sa stabilité, son incertitude sur la fréquence absolue et son accordabilité.

#### Accordabilité

L'accordabilité du taux de répétition du peigne provient du synthétiseur YIG, accordable sur 9 GHz à 1,5  $\mu\text{m}$  (section 2.2.2). La PZT du peigne permet de balayer le taux de répétition sur 3,75 kHz, soit  $\sim 3$  GHz à 1,5  $\mu\text{m}$ . Pour dépasser cette limite, il est possible d'asservir lentement le moteur pas-à-pas pour que la tension de correction en sortie de PLL, pour asservir la PZT, soit toujours comprise entre 3,5 et 5,5 V. De cette manière grâce au moteur pas-à-pas, l'accordabilité du taux de répétition potentiellement atteignable est de  $\sim 1,2$  MHz, correspondant à une accordabilité à 1,5  $\mu\text{m}$  de  $\sim 1$  THz, ce qui est largement supérieur à l'accordabilité de l'OLO. L'accordabilité du taux de répétition du peigne est donc limitée par le synthétiseur YIG à 9 GHz.

#### Bruit de fréquence

Pour évaluer le bruit de fréquence du taux de répétition, nous utilisons un autre laser continu dans le NIR à 1,54  $\mu\text{m}$  (Koheras BASIK de chez NKT Photonics). Nous avons mesuré son bruit de fréquence grâce à la méthode de détection auto-hétérodyne, décrite en annexe A et comparé aux spécifications (voir figure 2.21). Avant  $10^4$  Hz, le bruit du Koheras est limité par les fluctuations thermiques, mécaniques, acoustiques dues à l'environnement, intrinsèques à la mesure. Le bruit de fréquence du laser domine ce bruit de mesure à partir de  $10^4$  Hz. On observe que le bruit mesuré suit bien sa courbe de spécification avec quelques dB d'écart.

On utilise le laser Koheras comme référence pour mesurer la DSP du bruit de fréquence de l'OLO à partir de quelques dizaines de kHz et pour vérifier la qualité de l'asservissement. Pour cela, on réalise un battement entre  $P.f_{rep}$  et le laser Koheras, pour vérifier si  $P.f_{rep}$  recopie bien le bruit de l'OLO. Le système de mesure est présenté à la figure 2.20.



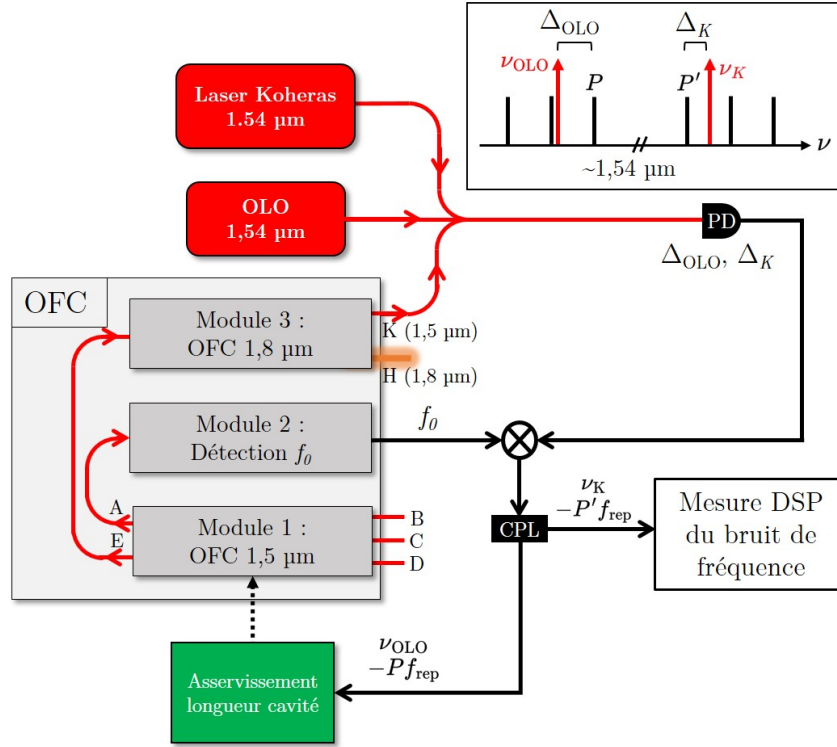
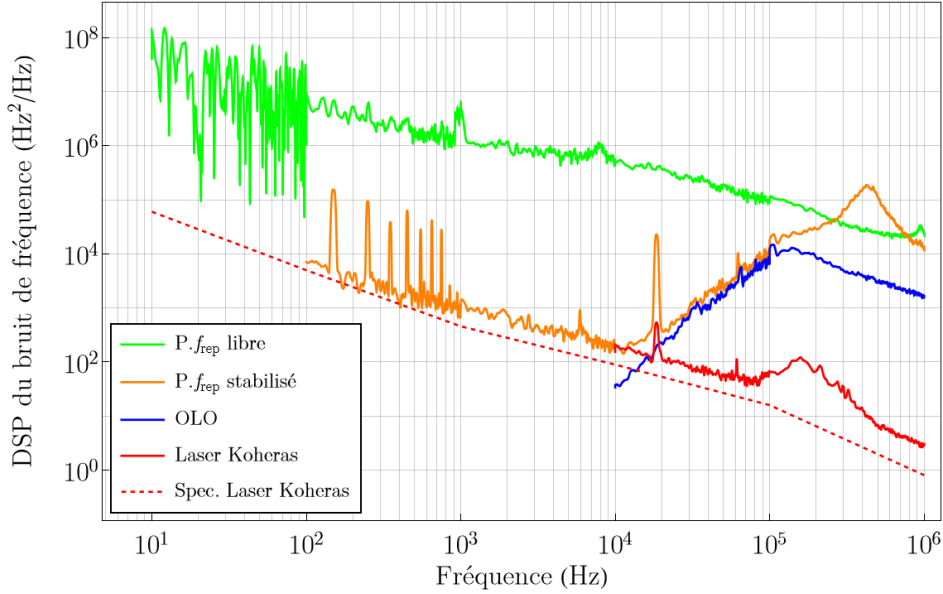


FIGURE 2.20 – Dispositif pour la mesure de la DSP du bruit de fréquence de  $P.f_{\text{rep}}$ . CPL : coupleur électronique ; FFT : analyseur de spectre à transformée de Fourier ; OFC : peigne de fréquences ; OLO : oscillateur local.

On réalise deux battements avec le peigne, l'un avec l'OLO et l'autre avec le laser Koheras, respectivement notés  $\Delta_{\text{OLO}}$  et  $\Delta_K$ . Puis on mixe électroniquement ces deux battements avec  $f_0$ . On obtient le battement  $\Delta_2 = |\nu_{\text{OLO}} - P.f_{\text{rep}}|$  qui est utilisé pour stabiliser  $P.f_{\text{rep}}$  sur l'OLO en rétroagissant sur la longueur de cavité du peigne, et le battement à la fréquence  $|\nu_K - P'.f_{\text{rep}}|$  qui nous permet de mesurer la DSP du bruit de fréquence de  $P'.f_{\text{rep}}$  stabilisé.

Comme  $P/P' \simeq 1$ , on peut considérer que le bruit de fréquence de  $P'.f_{\text{rep}}$  est quasiment égal à  $P.f_{\text{rep}}$ . En mesurant la DSP du bruit de fréquence de  $P'.f_{\text{rep}}$  avec la méthode décrite en annexe B, nous pouvons évaluer le bruit de  $P.f_{\text{rep}}$ , donc du taux de répétition du peigne, en comparant la DSP de son bruit de fréquence avec celle de l'OLO, comme montrée à la figure 2.21.

On observe en orange la DSP du bruit de fréquence du battement à la fréquence  $\Delta_K$  une fois le peigne stabilisé. De  $10^2$  à  $10^4$  Hz, ce bruit est limité par celui du laser Koheras et suit à quelques dB près les spécifications du constructeur. De  $10^4$  à  $10^5$  le bruit de notre battement suit celui de l'OLO (courbe bleue, déjà affichée en figure 2.5) et la fréquence de coupure de l'asservissement de l'OLO, autour de  $\sim 100$  kHz, est visible sur le bruit de  $P.f_{\text{rep}}$ . Ces résultats montrent bien que  $P.f_{\text{rep}}$  recopie bien le bruit de l'OLO. Après la fréquence de coupure de l'asservissement à  $\sim 300$  kHz, le bruit de  $P.f_{\text{rep}}$  rejoint son bruit libre (courbe verte). Ce dernier a été mesuré de la même manière que la courbe orange, avec le système en figure 2.20, mais lorsque le peigne n'est pas asservi.


 FIGURE 2.21 – DSP du bruit de fréquence de  $P.f_{\text{rep}}$  asservi et libre.

### Stabilité et incertitude sur la fréquence absolue

On réécrit la formule 2.12 pour exprimer la variation de fréquence du taux de répétition :

$$\delta_r(t) = \frac{\delta\nu_{\text{OLO}}(t) \pm \delta\Delta_2(t)}{P} \simeq \frac{\delta\nu_{\text{OLO}}(t)}{P}. \quad (2.15)$$

La variation de fréquence de  $f_{\text{rep}}$  dépend de celle de l'OLO et de  $\Delta_2$ , mais les variations de fréquence issues du signal RF à  $\Delta_2$  peuvent être négligées devant celles de la référence optique du LNE-SYRTE. En conséquence, la stabilité et l'incertitude en fréquence du taux de répétition correspondent à celles de l'OLO données par le tableau 2.1.

#### 2.3.3 Transfert de performances spectrales du peigne à 1,5 $\mu\text{m}$ au peigne à 1,8 $\mu\text{m}$

Dans cette section, nous souhaitons évaluer le transfert des performances spectrales entre le peigne à 1,5  $\mu\text{m}$  de la sortie K du module 3, dont le taux de répétition a été stabilisé, au peigne centré à 1,8  $\mu\text{m}$ , obtenu en sortie H du module 3 après filtrage à 1,8  $\mu\text{m}$ . Ce peigne nous sera en effet utile pour la stabilisation du QCL sur l'OLO, comme nous le verrons en section 2.4.3.

Nous commencerons pas présenter le montage expérimental permettant de mesurer le bruit de fréquence de notre peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ . Nous montrerons l'existence d'un excès de bruit à haute fréquence, généré lors de l'extension du peigne original vers 1,8  $\mu\text{m}$ . Nous décrirons ce bruit qui est issu du bruit d'intensité du peigne original, converti en bruit de fréquence par la fibre non-linéaire utilisée pour étendre le peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ . Enfin, nous présenterons comment le changement des alimentations de courant du peigne ont permis d'éliminer cet excès de bruit.

2.3.3.1 Mesure du bruit de fréquence du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ 

Il ne nous est pas possible de mesurer directement les performances spectrales du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ , faute d'un laser continu stable à cette longueur d'onde. Néanmoins, nous pouvons réaliser un processus de somme de fréquences (SFG) entre ce peigne à 1,8  $\mu\text{m}$  et un laser stable à 10,3  $\mu\text{m}$  pour pouvoir le décaler dans la région à 1,5  $\mu\text{m}$  et le caractériser avec le laser Koheras. Au LPL, nous disposons de deux lasers à  $\text{CO}_2$ , qui ont la particularité d'être très stables et peu bruités. Ces lasers sont présentés en détails dans la thèse précédente [42]. Nous utiliserons un de ces lasers à  $\text{CO}_2$  comme source à 10,3  $\mu\text{m}$  pour la SFG. Le principe de la mesure du bruit de fréquence du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$  est présenté en figure 2.22.

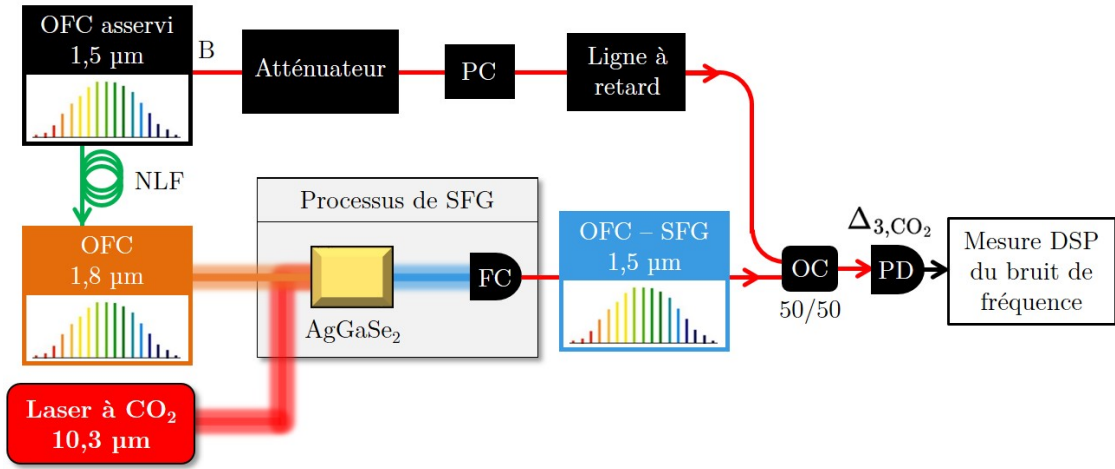


FIGURE 2.22 – Dispositif pour mesurer le bruit de fréquence du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ . AgGaSe<sub>2</sub> : cristal en sélénite de gallium d'argent ; FC : collimateur fibré ; FFT : analyseur de spectre à transformée de Fourier ; NLF : fibre non-linéaire ; OC : coupleur optique ; OFC : peigne de fréquences ; PC : contrôleur de polarisation ; PD : photodétecteur ; SFG : génération de fréquence somme.

Pour générer un signal de SFG, on utilise la raie d'émission R(14) du laser à  $\text{CO}_2$  à  $\sim 10,3 \mu\text{m}$ , et on focalise le faisceau produit dans un cristal non linéaire en sélénite de gallium d'argent (AgGaSe<sub>2</sub>). Le peigne à 1,8  $\mu\text{m}$  est focalisé et superposé avec le laser à  $\text{CO}_2$  dans le cristal non-linéaire afin de produire un nouveau peigne de fréquences à 1,5  $\mu\text{m}$ . Nous décrirons plus en détails la procédure pour réaliser une SFG dans la section 2.4.2. Le nouveau peigne de SFG est ensuite combiné avec le peigne original à 1,5  $\mu\text{m}$  pour obtenir un battement noté  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$  qui est mesuré par un photodétecteur. La figure 2.23 illustre le processus de SFG et présente comment ce battement est produit par battements multiples entre les dents du peigne de SFG et du peigne original.

On considère une dent du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$  à la fréquence  $Q \cdot f_{\text{rep}} + f_0$  avec  $Q \sim 650\,000$ , sommée en fréquence avec la fréquence du laser à  $\text{CO}_2$ , notée  $\nu_{\text{CO}_2}$ . Cette dent à la fréquence  $Q \cdot f_{\text{rep}} + f_0 + \nu_{\text{CO}_2}$  se retrouve alors à  $\sim 1,5 \mu\text{m}$  et bat avec la dent la plus proche du peigne original à la fréquence  $P \cdot f_{\text{rep}} + f_0$ . Le battement obtenu est à la fréquence  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$ , qui peut alors s'écrire, à l'aide de la formule 2.9 :

$$\Delta_{3,\text{CO}_2} = |N \cdot f_{\text{rep}} - \nu_{\text{CO}_2}| = |\alpha_{\text{MIR}}(\nu_{\text{OLO}} \pm \Delta_2) - \nu_{\text{CO}_2}| > 0, \quad (2.16)$$

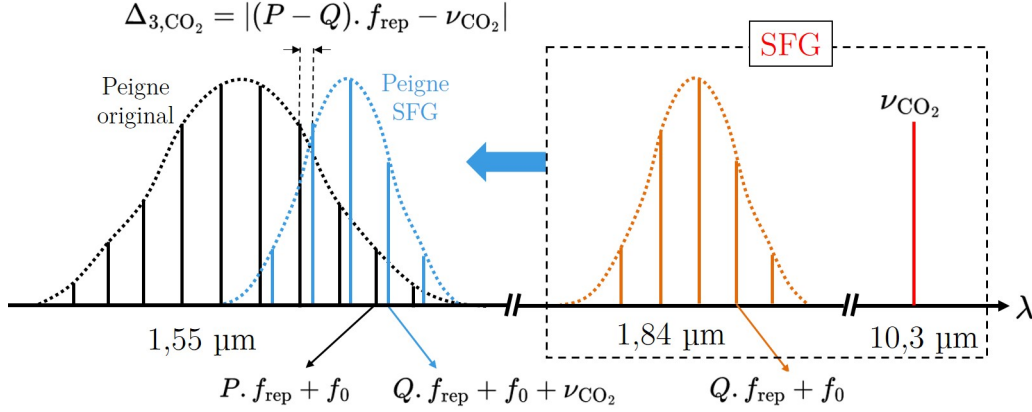


FIGURE 2.23 – Peignes mis en jeu dans le processus de SFG et création du battement  $\Delta_3$  entre les dents du peigne de SFG et du peigne original.

avec  $\alpha_{\text{MIR}} = N/P \simeq 1/6,7$ ,  $N = P - Q \sim 120\,000$  et  $P \sim 770\,000$ . Toutes les dents du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$  décalées à 1,5  $\mu\text{m}$  et combinées avec les dents voisines du peigne original à 1,5  $\mu\text{m}$  contribuent à la puissance de ce battement. Le bruit de fréquence du battement est ensuite mesuré grâce à la méthode présentée en annexe B. Ainsi, lorsque le bruit de fréquence du laser à  $\text{CO}_2$  est suffisamment faible, mesurer le bruit de fréquence du battement  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$  revient à mesurer celui de  $N \cdot f_{\text{rep}}$ , qui contient le bruit de fréquence du taux de répétition du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ .

Nous présentons en figure 2.24, la DSP du bruit de fréquence de  $N \cdot f_{\text{rep}}$  mesurée avec le montage expérimental de la figure 2.22. Pour évaluer les performances du transfert de stabilité entre le peigne à 1,5 et le peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ , on compare cette DSP à celle de l'OLO, à celle du battement  $P \cdot f_{\text{rep}}$  stabilisé du peigne original à 1,5  $\mu\text{m}$  (présentées en figure 2.21), et à celle du laser à  $\text{CO}_2$ . En supposant que le bruit du laser à  $\text{CO}_2$  est faible devant celui de  $N \cdot f_{\text{rep}}$ , et comme le bruit de la fréquence RF  $\Delta_2$  peut être négligé, alors d'après la formule 2.16, on peut écrire :

$$\delta\Delta_{3,\text{CO}_2}(t) \simeq N \cdot \delta f_{\text{rep}}(t) \simeq \alpha_{\text{MIR}} \cdot \delta\nu_{\text{OLO}}(t). \quad (2.17)$$

Pour comparer les DSP de bruit de fréquence de l'OLO et du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$ , nous divisons celle de  $N \cdot f_{\text{rep}}$  et celle du laser à  $\text{CO}_2$  par  $\alpha_{\text{MIR}}^2$  (la DSP est en  $\text{Hz}^2/\text{Hz}$ ).

La DSP du bruit de fréquence du battement  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$  (courbe violette) est donc limitée par le bruit du laser à  $\text{CO}_2$  avant  $4 \times 10^3$  Hz. D'après la figure 2.21, l'OLO limite le bruit de  $P \cdot f_{\text{rep}}$  entre  $10^4$  et  $10^5$  Hz, or on observe en figure 2.24 que le bruit de  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$  est un ordre de grandeur supérieur au bruit de  $P \cdot f_{\text{rep}}$  et de l'OLO. On en déduit qu'il existe une source de bruit supplémentaire pour le peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ . D'après la figure 2.24, ce bruit supplémentaire ne provient ni du laser à  $\text{CO}_2$  (voir section 2.4.1.2 pour la méthode de mesure), ni du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$ . Il est donc probablement causée par l'extension du peigne de 1,5  $\mu\text{m}$  à 1,8  $\mu\text{m}$  dans la fibre non-linéaire.

### 2.3.3.2 Conversion d'un bruit d'amplitude en bruit de fréquence par une fibre non-linéaire

Le QCL de notre spectromètre va être asservi à l'aide d'un battement similaire à  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$ . L'excès de bruit à haute fréquence observé en figure 2.24 sur le battement  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$

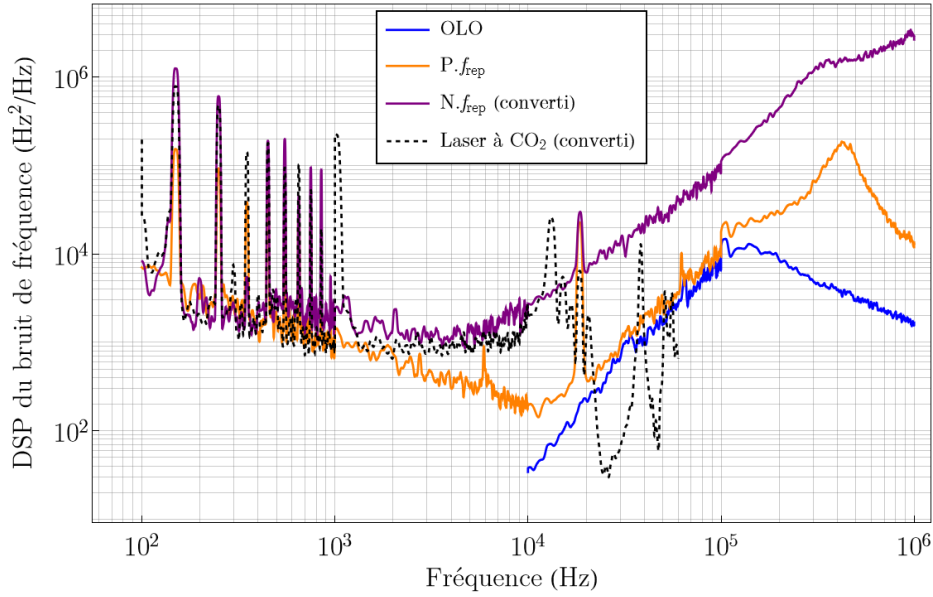


FIGURE 2.24 – DSP du bruit de fréquence du battement  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$  divisé par  $\alpha_{\text{MIR}}^2$  (converti) (violet), comparé au bruit de  $P.f_{\text{rep}} \sim 1,5 \mu\text{m}$  (orange), de l'OLO (bleu) et du laser à  $\text{CO}_2$  (pointillés noirs).

va donc être recopié par le QCL et dégrader son bruit de fréquence. Nous avons donc cherché à comprendre d'où pouvait provenir cet excès de bruit. La fibre non-linéaire utilisée pour étendre le peigne  $1,5 \mu\text{m}$  vers  $1,8 \mu\text{m}$  par la création d'un supercontinuum par diffusion Raman, peut convertir le bruit d'amplitude du peigne original en un bruit de fréquence. Ce phénomène s'explique par le fait que le spectre émis en sortie de fibre dépend de la puissance à son entrée [95–98]. Nous nous sommes donc intéressés au bruit relatif d'intensité (RIN : Relative Intensity Noise) du peigne original. En notant la puissance optique temporelle du laser comme la somme de la puissance optique moyenne  $\bar{P}(t)$  et d'une quantité fluctuante  $\delta P(t)$  toutes les 2 dépendantes du temps, on peut définir le RIN par une DSP unilatérale, notée  $\text{RIN}(f)$ , telle que :

$$\text{RIN}(f) = \frac{2}{\bar{P}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta P(t) \cdot \delta P(t + \tau) \rangle e^{i2\pi f \tau} d\tau, \quad (2.18)$$

avec  $\langle . \rangle$  la moyenne temporelle. Le RIN est en fait la DSP du bruit de puissance normalisée que l'on peut mesurer directement à l'aide d'un photodétecteur. Un amplificateur à transimpédance permet de convertir les fluctuations de puissance optique en fluctuations de tension, que l'on analyse à l'aide d'un analyseur de spectre à transformée de Fourier. D'après la formule 2.18, il nous suffit ensuite de diviser la courbe obtenue par la tension moyenne au carré mesurée au photodétecteur pour obtenir  $S_{\text{RIN}}(f)$ . Nous avons mesuré le RIN du module 1, celui-ci est présenté en figure 2.25.

Pour étudier l'effet du RIN du peigne à  $1,5 \mu\text{m}$  sur le bruit de fréquence du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$ , nous avons mis en place une expérience avec un AOM pour simuler un bruit d'amplitude en entrée de la fibre non-linéaire. Le dispositif est présenté en figure 2.26.

Nous avons placé un AOM entre la sortie E du module principal et le module 3. Cet

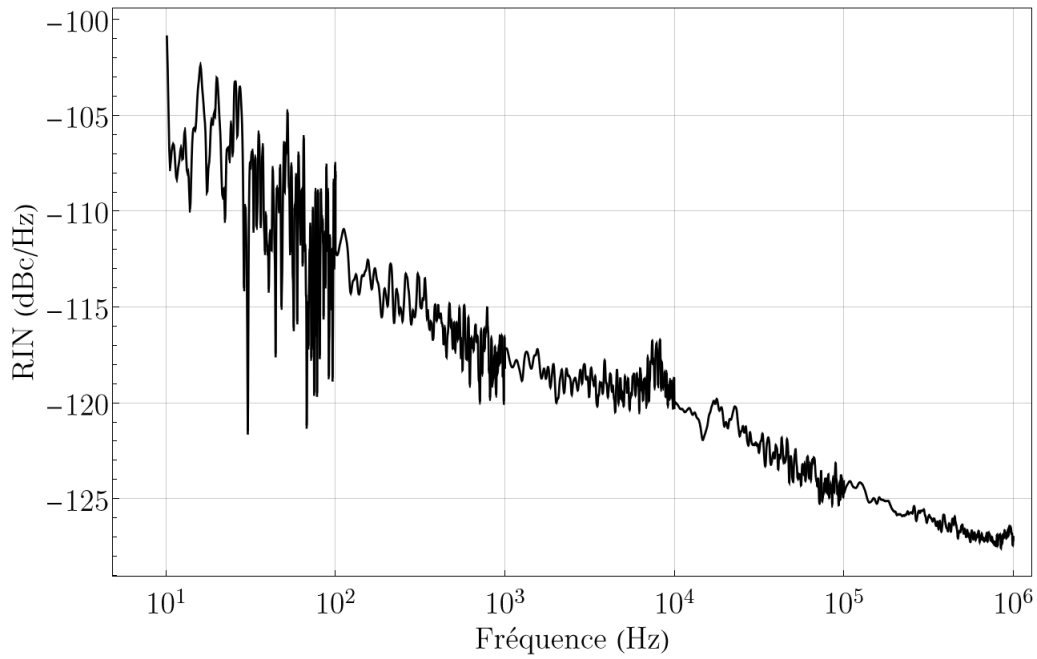


FIGURE 2.25 – RIN du peigne à 1,5 µm issue du module 1.

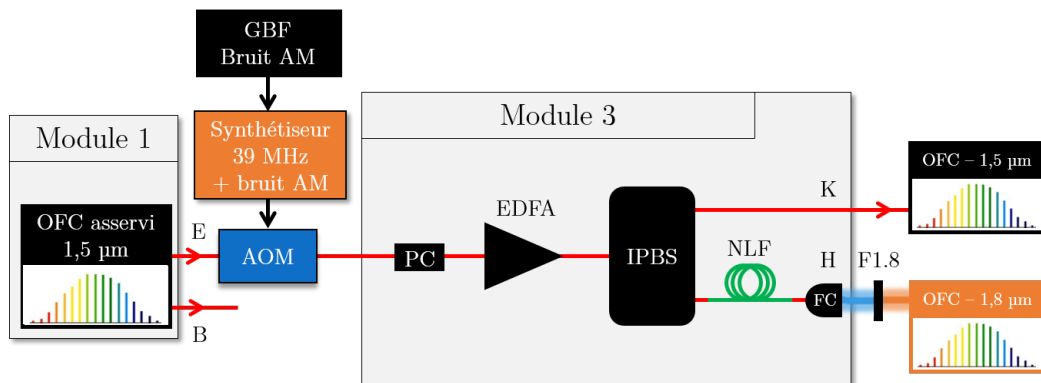


FIGURE 2.26 – Dispositif pour simuler un bruit d'amplitude en entrée de fibre non-linéaire à l'aide d'un AOM. AM : modulation d'amplitude; AOM : modulateur acousto-optique; EDFA : amplificateur à fibre dopée à l'erbium; F1.8 : Filtre centré à 1,84 µm; FC : collimateur fibré; GBF : Générateur de Basses Fréquences; IPBS : fibre séparatrice en polarisation; NLF : fibre non-linéaire; OFC : peigne de fréquences optique; PC : contrôleur de polarisation.

AOM est piloté par un synthétiseur à 39 MHz. Ce dernier est modulé par un générateur de basses fréquences (GBF) qui permet de produire un bruit blanc d'amplitude sur le signal du synthétiseur de 1 Hz à 1 MHz. On peut augmenter ce bruit d'amplitude en augmentant la tension du GBF, qui module le synthétiseur. Nous avons mesuré le RIN du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$  en sortie d'AOM, pour différentes tensions du GBF. Les résultats sont présentés en figure 2.27 et nous les avons comparés à la courbe de la figure 2.25 (pointillés noirs) qui correspond au RIN du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$  sans AOM.

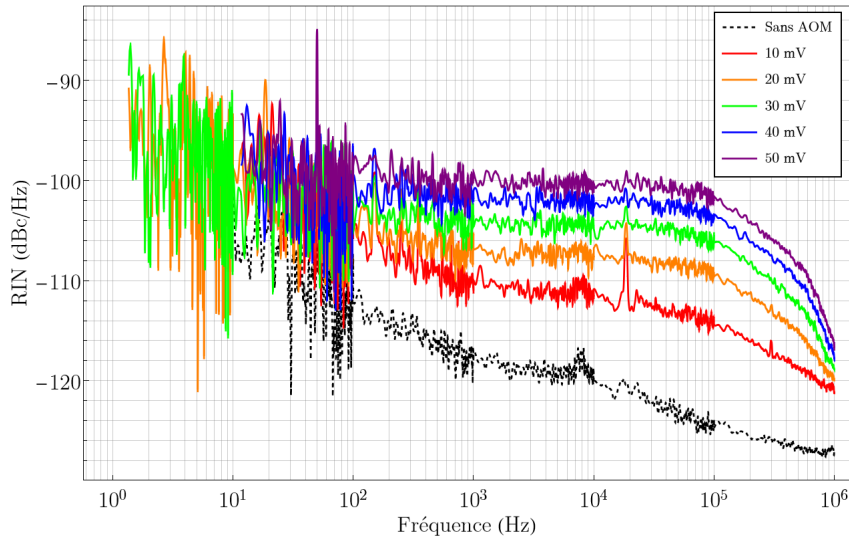


FIGURE 2.27 – RIN du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$  du module M-Comb en sortie d'AOM, soumis à un bruit blanc d'amplitude.

On observe que le RIN mesuré en sortie d'AOM augmente logiquement avec la tension du GBF, donc avec le bruit d'amplitude produit par l'AOM, jusqu'à  $10^5$  Hz. À partir de  $10^5$  Hz, la modulation d'amplitude est coupée par la bande passante du GBF et les courbes rejoignent la courbe du RIN sans modulation d'amplitude (noir pointillés).

Pour évaluer l'impact du bruit d'amplitude produit par l'AOM sur le bruit de fréquence du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ , nous réalisons un montage similaire à celui de la figure 2.22, avec l'AOM en plus à la sortie E du peigne. On mesure enfin le bruit de fréquence du battement  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$  pour plusieurs bruits d'amplitude en entrée du module 3, qui correspondent à ceux de la figure 2.27. Les DSP du bruit de fréquence de ce battement sont affichées en figure 2.28, avec le même code couleur que la figure 2.27. On compare ces résultats à la courbe violette de la figure 2.24 qui représente la DSP du bruit de fréquence de  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$ , sans AOM (noir pointillés).

On observe un effet bien marqué du bruit d'amplitude de l'AOM sur le bruit de fréquence de  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$ , donc sur le bruit de fréquence du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ . Le bruit blanc d'amplitude produit un bruit blanc de fréquence de  $10^2$  à  $10^4$  Hz, puis un bruit blanc de phase (pente en  $\sim f^2$ ) entre  $10^4$  et  $5 \times 10^5$  Hz, avant que la bande passante de la modulation d'amplitude n'affecte le signal. Il semble donc que l'effet de conversion du bruit d'amplitude en bruit de fréquence de la fibre non-linéaire pourrait expliquer l'excès de bruit du peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ .



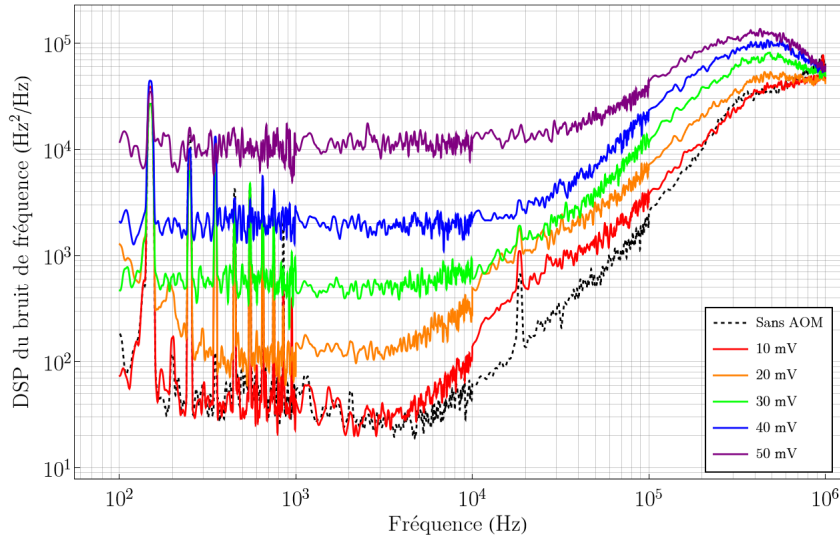


FIGURE 2.28 – DSP du bruit de fréquence de  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$  pour différents bruit d'amplitude en entrée de fibre non-linéaire. Le code couleur est identique à celui de la figure 2.27.

### 2.3.3.3 Changement des alimentations du peigne et nouvelles performances

Nous avons décidé de remplacer les sources de courant des 2 diodes de pompes du module 1 (M-Comb) par des sources moins bruyantes fabriquées au LPL. Nous avons été motivés par les résultats prometteurs obtenus au LNE-SYRTE qui ont réalisé ce remplacement pour un peigne similaire au notre, et qui ont obtenu une réduction du RIN de leur peigne de plusieurs ordres de grandeur [92].

#### RIN de l'oscillateur principal

Commençons par évaluer l'effet du changement d'alimentation sur les performances du peigne à  $1,5 \mu\text{m}$  du module 1. Nous mesurons le RIN de ce peigne avant et après l'installation des nouvelles alimentations bas-bruit, les mesures sont affichées en figure 2.29.

On observe une diminution du RIN du peigne à  $1,5 \mu\text{m}$  du module 1 de plusieurs ordres de grandeur, avec une réduction plus importante à basse fréquence.

#### Bruit de fréquence de l'oscillateur principal

La figure 2.30 illustre l'effet de ce changement d'alimentations sur le bruit de fréquence de  $P.f_{\text{rep}}$ , lorsqu'il est libre et asservi.

Grâce aux nouvelles alimentations du module 1, on arrive à réduire de plus d'un ordre de grandeur le bruit de fréquence du taux de répétition du peigne libre. Ce résultat montre que notre peigne de fréquence était bien limité par le bruit des diodes de pompe comme annoncé en section 2.3.2.2. Une étude est à mener pour identifier la nouvelle source de bruit qui limite le bruit de fréquence du peigne libre. Lorsque  $P.f_{\text{rep}}$  est stabilisé sur l'OLO, on n'observe aucune différence entre l'utilisation des anciennes et des nouvelles alimentations car entre  $10^2$  et  $10^4$ , la mesure est dominée par le bruit de fréquence du laser Koheras, et entre  $10^4$  et  $4 \times 10^5$ , elle est limitée par celui de l'OLO. Après la fréquence de coupure de l'asservissement à  $4 \times 10^5$  les deux courbes rejoignent leur bruit libre respectif.



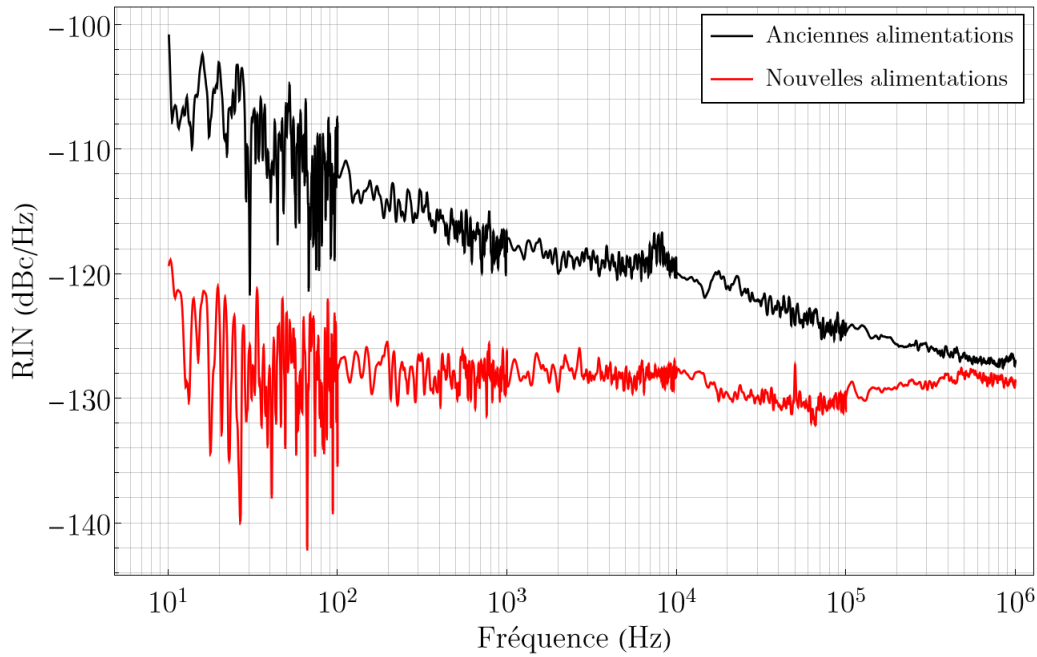


FIGURE 2.29 – RIN du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$  du module 1 avec les anciennes (noir) et les nouvelles (rouge) alimentations de courant des diodes de pompe du module 1, mesuré à la sortie B.

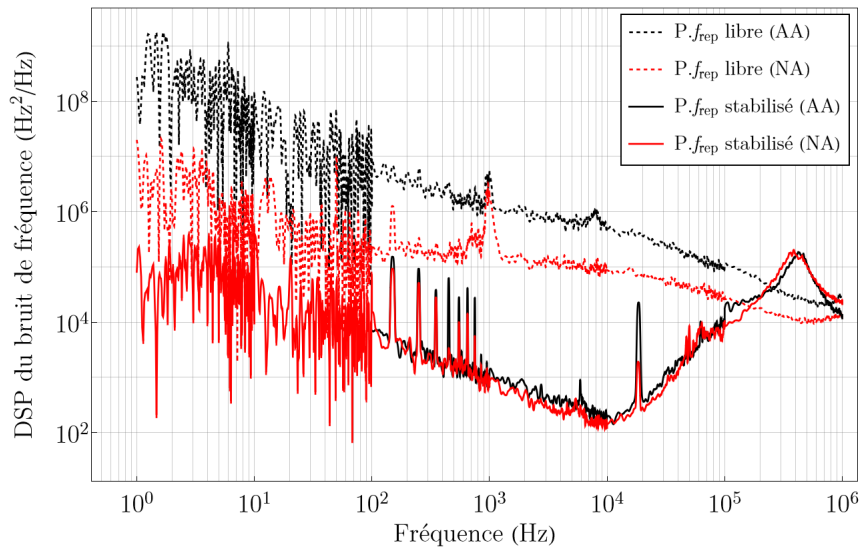


FIGURE 2.30 – DSP du bruit de fréquence de  $P.f_{\text{rep}}$  dans le cas libre (traits pointillés) et asservi (traits pleins) avec les anciennes (noir, déjà en figure 2.24) et les nouvelles (rouge) alimentations. Ces courbes ont été mesurées par le montage montré en figure 2.22. AA : Anciennes Alimentations ; NA : Nouvelles Alimentations.

### Bruit de fréquence du peigne à 1,8 $\mu\text{m}$

La figure 2.22 illustre l'effet du changement d'alimentation sur la DSP du bruit de fréquence de  $N.f_{\text{rep}}$ . Nous comparons les DSP obtenues à celle de  $P.f_{\text{rep}}$  de l'oscillateur principal (module 1). Pour cela, de la même manière qu'en section 2.3.3.1, on divise les deux premières DSP par  $\alpha_{\text{MIR}}^2$  pour les comparer à la troisième. Les résultats sont présentés à la figure 2.31.

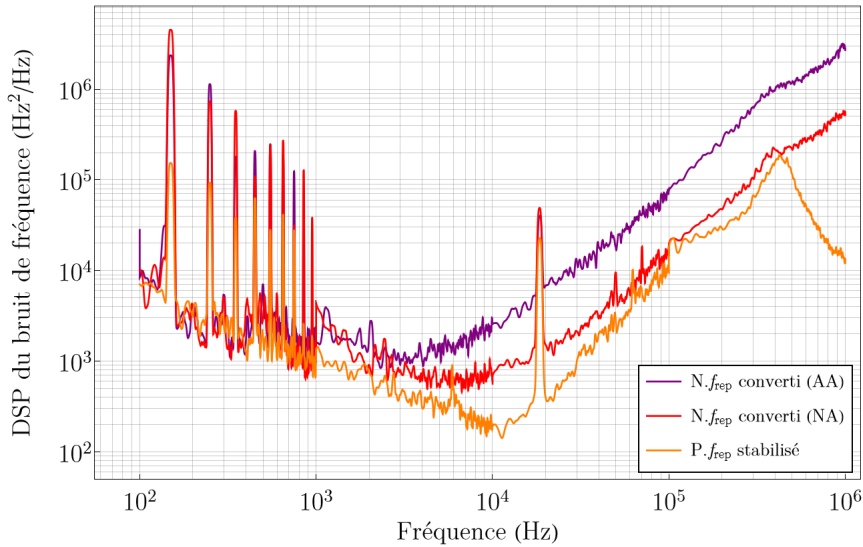


FIGURE 2.31 – DSP du bruit de fréquence de  $N.f_{\text{rep}}$  avant (violet, déjà en figure 2.24) et après (rouge) le changement des alimentations de courant des diodes de pompe du module 1. Les deux courbes sont comparées au bruit de  $P.f_{\text{rep}}$  du peigne avec les anciennes alimentations (orange, déjà en figure 2.24), et sont donc divisées par  $\alpha_{\text{MIR}}^2$ . Le bruit à basse fréquence pour les courbes violette et rouge est limité par le bruit du laser à  $\text{CO}_2$ , et celui de la courbe orange est limité par le laser Koheras. AA : Anciennes Alimentations ; NA : Nouvelles Alimentations.

Comme expliqué en section 2.3.3.1 et 2.3.2.3, le bruit de fréquence avant  $\sim 10^4$  kHz est limité par celui du laser à  $\text{CO}_2$  pour la courbe rouge et violette et par le bruit du laser Koheras pour la courbe orange. On constate que le changement des alimentations de courant des diodes de pompe du module 1 permet de réduire le bruit de fréquence de battement  $N.f_{\text{rep}}$  de 9 dB et de rejoindre le bruit de  $P.f_{\text{rep}}$  à 1,5  $\mu\text{m}$  de  $10^4$  à  $4 \times 10^5$ .

La réduction du RIN grâce au changement des alimentations de courant du module 1 a donc permis d'éliminer l'excès de bruit à haute fréquence observé sur  $N.f_{\text{rep}}$ . Le bruit de ce battement est désormais limité par le bruit de fréquence de  $P.f_{\text{rep}}$  à 1,5  $\mu\text{m}$ .

Notons que nous avons aussi changé les alimentations des diodes de pompe de l'EDFA du module 3, ce qui permet de réduire davantage le RIN en entrée de la fibre non-linéaire du module 3, et donc de diminuer encore le bruit de fréquence issu de la conversion du bruit d'amplitude, même si nous ne sommes plus limités par cette source de bruit. Les résultats de cette amélioration sont présentés en Annexe D.

### Stabilité et incertitude sur la fréquence absolue du peigne à 1,8 $\mu\text{m}$

L'asservissement en phase de  $f_{\text{rep}}$  et l'extension du peigne original à 1,8  $\mu\text{m}$  par diffusion Raman garantit également que le taux de répétition du peigne étendu recopie la stabilité et l'incertitude sur la fréquence absolue du taux de répétition du peigne original, et donc recopie celles de l'OLO, données par le tableau 2.1.

## 2.4 Stabilisation en fréquence d'un laser à cascade quantique

Dans cette section, nous commencerons par présenter la source de notre spectromètre MIR, un laser à cascade quantique à rétroaction répartie (QCL DFB, Distributed-Feedback Quantum Cascade Laser) à 10,3  $\mu\text{m}$ . Puis nous décrirons comment nous utilisons le peigne de fréquences présenté en section précédente et un processus de somme de fréquences (SFG) pour stabiliser notre QCL sur le peigne (et donc sur l'OLO) et nous détaillerons les améliorations qui ont permis de gagner un ordre de grandeur sur la puissance du signal de SFG par rapport à l'ancien système. Enfin, nous évaluerons les performances de la stabilisation du QCL.

### 2.4.1 Présentation et caractérisation du QCL du LPL

#### 2.4.1.1 Description et utilisation du laser

Nous utilisons un QCL à rétroaction répartie de chez Alpes Laser, lasant à 10,3  $\mu\text{m}$  et dont la plage spectrale s'étend de 967,2 à 972,8  $\text{cm}^{-1}$ , soit une couverture spectrale d'environ 160 GHz. Le faisceau produit est de polarisation rectiligne verticale et peut émettre plusieurs dizaines de mW.

La figure 2.32 illustre le contrôle en courant et en température du QCL.

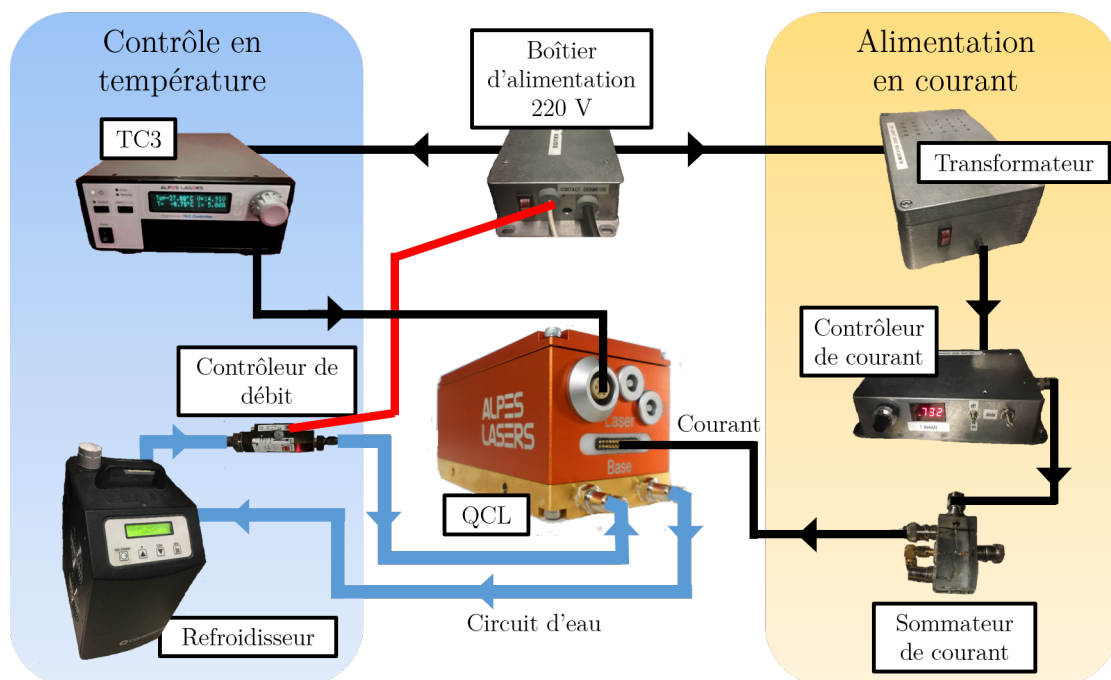


FIGURE 2.32 – Contrôle en température et en courant du QCL.

Le QCL est refroidi à l'aide d'un module à effet Peltier entre  $-30$  et  $10$  °C, piloté par un contrôleur de température TC3 de chez Alpes-Laser, avec une précision sur la température absolue de  $0,01$  °C et une stabilité en température de  $0,004$  °C (données du constructeur). La partie chaude du module à effet Peltier est en contact avec un bloc de cuivre dans le boîtier du QCL, lui-même refroidi par un circuit d'eau à  $10$ °C s'écoulant grâce à un refroidisseur. Un contrôleur de débit coupe l'alimentation du QCL si le débit du circuit d'eau est trop faible. Les courbes caractéristiques en courant et en température de notre QCL sont présentées en annexe E.

Comme montré en figure 2.33, un noeud de courant permet de balayer le QCL en fréquence en ajoutant une rampe de tension convertie en intensité par une résistance  $R$ , ou encore d'asservir le laser grâce à un signal de correction fournie par une PLL.

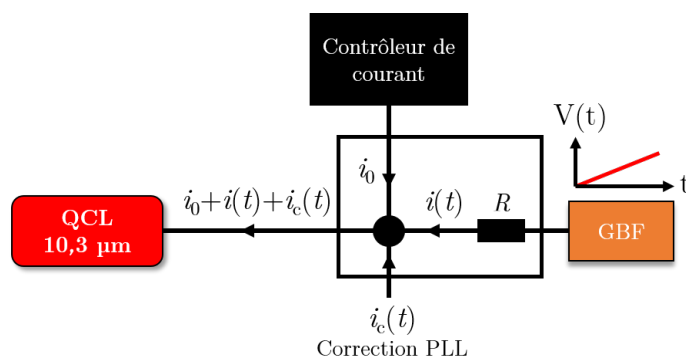


FIGURE 2.33 – Alimentation du QCL par une source DC, une rampe de courant et une entrée asservissement pour un signal de correction issu d'une PLL. GBF : Générateur Basses Fréquences; PD : photodétecteur; PLL : Boucle à verrouillage de phase; QCL : laser à cascade quantique.

#### 2.4.1.2 Bruit de fréquence du QCL libre

Nous avons mesuré la DSP du bruit de fréquence du QCL libre en le faisant battre avec un des lasers à CO<sub>2</sub> du LPL, qui constitue une référence de fréquence pour ce type de mesure du fait de son faible niveau de bruit. Pour cette mesure, la température du QCL est de  $-27$  °C et son courant est de  $740$  mA. Le montage expérimental est présenté en figure 2.34.

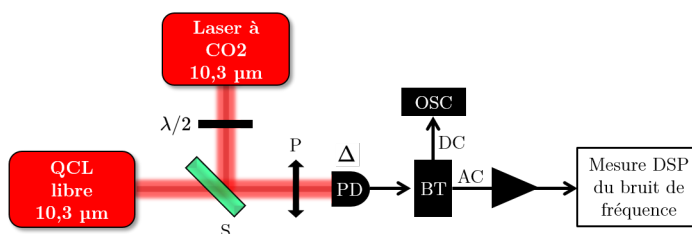


FIGURE 2.34 – Mesure de la DSP du bruit de fréquence du battement entre le QCL libre et un des lasers à CO<sub>2</sub> libre du LPL. BT : té de polarisation; FFT : analyseur de spectre à transformée de Fourier; OSC : oscilloscope; P : polariseur; PD : photodétecteur moyen infrarouge; QCL : laser à cascade quantique; S : séparatrice; TO : oscillateur de suivi;  $\lambda/2$  : lame demi-onde.

Le QCL asservi est combiné avec le laser à CO<sub>2</sub> sur un photodétecteur infrarouge à l'aide d'une séparatrice S, afin de réaliser un battement optique à la fréquence  $\Delta$ , tel que :

$$\Delta = |\nu_{\text{QCL}} - \nu_{\text{CO}_2}|, \quad (2.19)$$

avec  $\nu_{\text{QCL}}$  et  $\nu_{\text{CO}_2}$  les fréquences respectives du QCL et du laser à CO<sub>2</sub>. La DSP du bruit de fréquence de ce battement est mesurée par la méthode décrite en annexe B.

Nous avons aussi mesuré la DSP du bruit de fréquence du laser à CO<sub>2</sub>, en le faisant battre avec un deuxième laser à CO<sub>2</sub> indépendant du LPL. Les résultats de ces mesures sont présentés à la figure 2.35 :

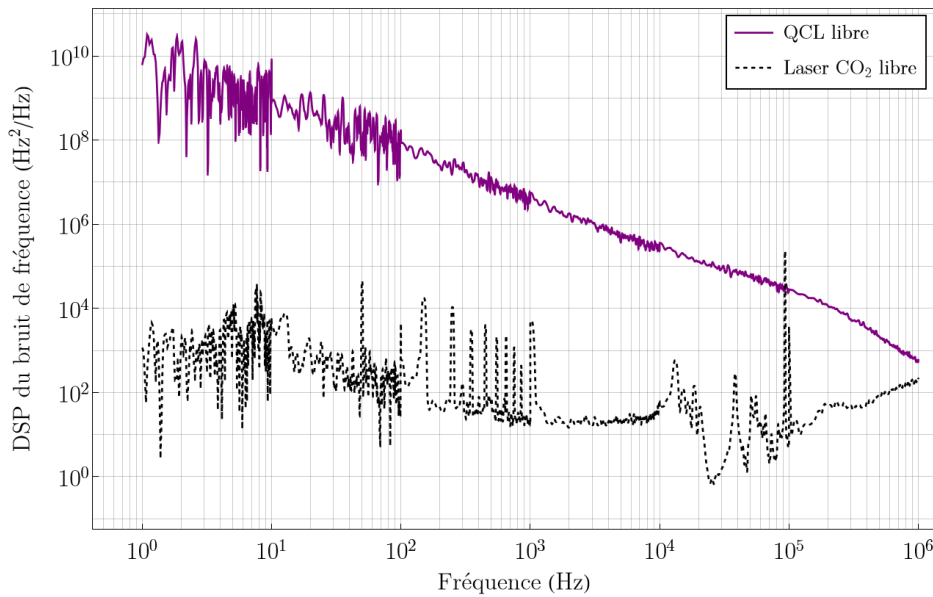


FIGURE 2.35 – Bruit de fréquence du QCL libre (courbe violette) et du laser à CO<sub>2</sub> du LPL (courbe noire pointillée).

Le bruit de fréquence du battement entre le QCL et le laser à CO<sub>2</sub> est limité par celui du QCL, étant donné le niveau de bruit faible du laser à CO<sub>2</sub> (courbe noire pointillée) par rapport à celui du battement (courbe violette). Le bruit de fréquence du QCL est grossièrement en  $1/f$ . Notons que le bruit de la source de courant du QCL a été mesuré lors de la thèse précédente, et ne contribue pas au bruit de fréquence du QCL libre [42].

On peut calculer la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie d'émission du QCL à partir de sa DSP de bruit de fréquence avec une erreur de moins de 10 % grâce à la méthode de la  $\beta$ -line [99, 100]. Nous calculons grâce à cette méthode une largeur à mi hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) de plusieurs centaines de kHz.

#### 2.4.2 Peigne à 1,5 $\mu\text{m}$ par génération de somme de fréquences

Comme présenté en section 2.3, nous souhaitons réaliser un processus de somme de fréquences entre notre QCL et le peigne stabilisé centré à 1,8  $\mu\text{m}$  afin de générer un nouveau peigne de fréquences à 1,5  $\mu\text{m}$ . Ce dernier sera ensuite stabilisé sur le peigne original pour stabiliser notre QCL.

Nous utilisons un cristal en sélénite de gallium d'argent ( $\text{AgGaSe}_2$ ), afin de réaliser une SFG (génération de somme de fréquences) entre un QCL à  $\lambda_1 = 10,3 \mu\text{m}$  et un peigne de fréquences centré à  $\lambda_2 = 1,84 \mu\text{m}$  pour générer un nouveau peigne à  $\lambda_3 = 1,56 \mu\text{m}$ . Ce cristal est transparent de  $0,71$  à  $19 \mu\text{m}$  [101] et possède des revêtements anti-reflets à  $10,3 \mu\text{m}$  et  $1,85 \mu\text{m}$  sur ses deux facettes qui réduisent les réflexions résiduelles respectivement à  $\sim 0,7 \%$  et  $\sim 0,2 \%$ . Sa longueur est de  $10 \text{ mm}$  et ses dimensions transverses sont de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ .

Nous calculons ici l'efficacité de la SFG, en considérant d'abord le cas d'une interaction entre 3 ondes monochromatiques, avant de généraliser notre étude à une SFG avec un peigne de fréquences. Ces études nous permettront de déterminer les conditions expérimentales pour maximiser la puissance du signal de SFG. Enfin, nous décrirons le montage expérimental mis en place pour générer un peigne à  $1,5 \mu\text{m}$  par SFG entre le QCL et le peigne à  $1,8 \mu\text{m}$ .

### 2.4.2.1 Efficacité du processus de SFG

On considère un processus de SFG impliquant 3 ondes monochromatiques se propageant suivant un axe  $z$ . Les amplitudes de leur champ électrique sont notées  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  et leurs fréquences sont telles que  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Considérons des ondes planes dont le front d'onde est limité spatialement à un disque de rayon noté  $w_0$  (ces ondes planes ont donc une forme cylindrique, on parle d'ondes planes réduites [101]). L'efficacité en  $W/W^2$  a alors pour expression [101] :

$$\Gamma_{\text{OP,PM}} = \frac{P_3}{P_1 P_2} = \frac{8\pi d_{\text{eff}}^2 L^2}{\varepsilon_0 c n_1 n_2 n_3 \lambda_3^2 w_0^2} \text{sinc}^2 \left( \Delta k \frac{L}{2} \right), \quad (2.20)$$

avec  $P_1$  et  $P_2$  la puissance respective des deux faisceaux incidents,  $P_3$  la puissance du faisceau à la fréquence somme,  $L$  la longueur du cristal,  $d_{\text{eff}}$  la susceptibilité électrique effective du cristal (pm/V),  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  les indices de réfraction des trois ondes dans le cristal, et  $\Delta k = k_3 - k_1 - k_2$  le paramètre d'accord de phase, avec  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  les vecteurs d'onde des faisceaux correspondants.

Lorsque  $\Delta k = 0$ , l'efficacité augmente en  $L^2$ , c'est la condition d'accord de phase, exprimée par :

$$\Delta k = k_3 - k_1 - k_2 = 0. \quad (2.21)$$

Dans ce cas, la dispersion des ondes à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  dans le cristal est telle que ces ondes respectent une relation de phase tout le long du cristal pour produire un faisceau à  $\lambda_3$  dont l'amplitude augmente avec sa longueur du cristal.

Dans l'approximation des ondes planes cylindriques, d'après la formule 2.20, la puissance du signal de SFG peut devenir infiniment grande avec une taille de cristal infini. Un modèle plus complet a été établi par Zondy en 1997, permettant de calculer l'efficacité d'une SFG pour des faisceaux gaussiens de largeurs de col différentes, notées  $w_{01}$  et  $w_{02}$  [102]. Cette formule s'écrit de la manière suivante :

$$\Gamma_{\text{PM}} = \frac{32\pi d_{\text{eff}}^2 L^2}{\varepsilon_0 c n_1 n_2 n_3 \lambda_3^2 (w_{01}^2 + w_{02}^2)} \times e^{-\alpha_3 L} \times G_{\text{SFG}}. \quad (2.22)$$

Le premier terme du produit est similaire à celui utilisé dans l'expression 2.20. Le second

terme prend en compte l'absorption du cristal à la longueur d'onde  $\lambda_3$ , avec un coefficient d'absorption  $\alpha_3$  de l'onde de SFG, et  $G_{\text{SFG}}$  est appelée la fonction d'ouverture [102], qui dépend des caractéristiques des ondes impliquées et des propriétés du cristal, notamment des coefficients d'absorption  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$ , respectivement aux longueurs d'onde  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ . Lorsque la longueur du cristal devient négligeable devant la longueur de Rayleigh des ondes incidentes, on peut assimiler ces dernières à des ondes planes, et on a alors  $G_{\text{SFG}} \rightarrow 0,5 \times \text{sinc}^2(\Delta k \cdot L/2)$ . En négligeant l'absorption et pour des faisceaux de même col, on retrouve alors l'efficacité  $\Gamma_{\text{PM,OP}}$ . Il est aussi nécessaire de respecter la condition d'accord de phase pour maximiser cette efficacité [102]. Nous verrons dans les sections suivantes comment remplir cette condition avec notre cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>, et comment déterminer les paramètres nécessaires pour calculer  $\Gamma_{\text{PM}}$ .

### 2.4.2.2 Calculs et optimisation de l'efficacité de SFG pour 3 ondes monochromatiques

Nous décrivons en annexe F les conditions expérimentales pour réaliser un accord de phase avec 3 ondes monochromatiques aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 10,3 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_2 = 1,84 \mu\text{m}$  (fréquence centrale du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$ , voir figure 2.16) et  $\lambda_3 = 1,56 \mu\text{m}$  dans un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>. Ce dernier possède la propriété d'être biréfringent, on parlera d'accord de phase par biréfringence. Nous avons déterminé les indices de réfraction  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ , et l'angle d'accord de phase  $\theta \sim 52^\circ$  pour réaliser un accord de phase de type "ooe" (avec des ondes incidentes de polarisation verticale et une onde de SFG de polarisation horizontale). Nous avons aussi calculé l'angle de décalage de l'onde de SFG en sortie de cristal (angle de walk-off), inhérent à l'accord de phase par biréfringence.

Pour calculer l'efficacité de SFG avec la formule 2.22, il nous reste à déterminer les coefficients d'absorption  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$ , la susceptibilité électrique effective  $d_{\text{eff}}$  et à trouver les positions et les largeurs de col des faisceaux incidents qui permettent de maximiser cette efficacité.

Commençons par la susceptibilité électrique effective,  $d_{\text{eff}}$ , qui dépend de la direction de propagation de l'onde, et des deux angles  $\theta$  et  $\varphi$  vu à la figure F.2, qui caractérisent l'orientation du cristal par rapport au vecteur d'onde des faisceaux incidents. Ce paramètre peut en effet s'exprimer de la manière suivante pour notre cristal, dans le cas d'un accorde de phase de type "ooe" [101] :

$$d_{\text{eff}} = d_{36} \sin(\theta) \sin(2\varphi), \quad (2.23)$$

avec  $d_{36} = -33 \text{ pm/V}$  un coefficient qui dépend de la géométrie du cristal, proportionnel à une susceptibilité électrique [103, 104]. Pour maximiser l'efficacité de SFG, on peut maximiser  $d_{\text{eff}}$  en vérifiant  $\varphi = 45^\circ$ . Notre cristal a été taillé et positionné pour respecter cette condition, on calcule alors  $d_{\text{eff}} = -26 \text{ pm/V}$ .

Par ailleurs, on trouve dans la littérature  $\alpha_1 \sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$  [105],  $\alpha_2 \sim 0,001 \text{ cm}^{-1}$  et  $\alpha_3 \sim 0,001 \text{ cm}^{-1}$  [106]. Le tableau 2.2 rassemble les différentes propriétés du cristal et les conditions d'accord de phase pour la SFG considérée.

Avec ces nouveaux éléments, il est possible de déterminer les largeurs de col des faisceaux incidents permettant de maximiser le signal de SFG. On calcule l'efficacité de SFG (formule 2.22) pour  $\lambda_1 = 10,3 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_2 = 1,84 \mu\text{m}$  et  $\lambda_3 = 1,56 \mu\text{m}$ , en faisant varier la position relative des cols de faisceau dans le cristal avec des pas de 1 %, ainsi que



TABLE 2.2 – Propriétés du cristal et conditions d'accord de phase pour une SFG de type "ooe" entre 3 ondes monochromatiques  $\lambda_1 = 10,3 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_2 = 1,84 \mu\text{m}$  et  $\lambda_3 = 1,56 \mu\text{m}$  dans un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>.

Longueur cristal	1 cm
$d_{\text{eff}}$	-26 pm/V
$\phi$	45 °
$\theta$	~ 52 °
$n_1$ (10,3 $\mu\text{m}$ )	2,59
$n_2$ (1,84 $\mu\text{m}$ )	2,64
$n_3$ (1,56 $\mu\text{m}$ )	2,632
$\alpha_1$ (10,3 $\mu\text{m}$ )	~ 0,01 $\text{cm}^{-1}$
$\alpha_2$ (1,84 $\mu\text{m}$ )	~ 0,001 $\text{cm}^{-1}$
$\alpha_3$ (1,56 $\mu\text{m}$ )	~ 0,001 $\text{cm}^{-1}$

les largeurs de col  $w_{01}$  et  $w_{02}$  avec des pas de 1  $\mu\text{m}$ , afin de trouver les conditions qui maximisent cette efficacité. Les résultats sont présentés en figure 2.36.

Finalement, les tailles de cols optimaux pour maximiser l'efficacité de conversion du signal de SFG, issues de nos simulations, sont présentés dans le tableau 2.3. Les incertitudes représentent le pas de discrétisation de la simulation.

TABLE 2.3 – Largeurs de col pour maximiser l'efficacité de SFG.

position des cols	4,9 mm de l'entrée du cristal
$w_{01}$ optimal	$67 \pm 1 \mu\text{m}$
$w_{02}$ optimal	$54 \pm 1 \mu\text{m}$
$\Gamma_{\text{PM}}^{\text{max}}$	2,19 $\text{mW}/\text{W}^2$

Nous trouvons une efficacité maximale  $\Gamma_{\text{PM}}^{\text{max}} = 2,19 \text{ mW}/\text{W}^2$  lorsque les cols se trouvent quasiment au centre du cristal, légèrement plus proche de l'entrée. Ainsi, l'efficacité optimale possible pour une telle SFG est similaire à la valeur trouvée dans la thèse précédente de  $2,22 \text{ mW}/\text{W}^2$  [42].



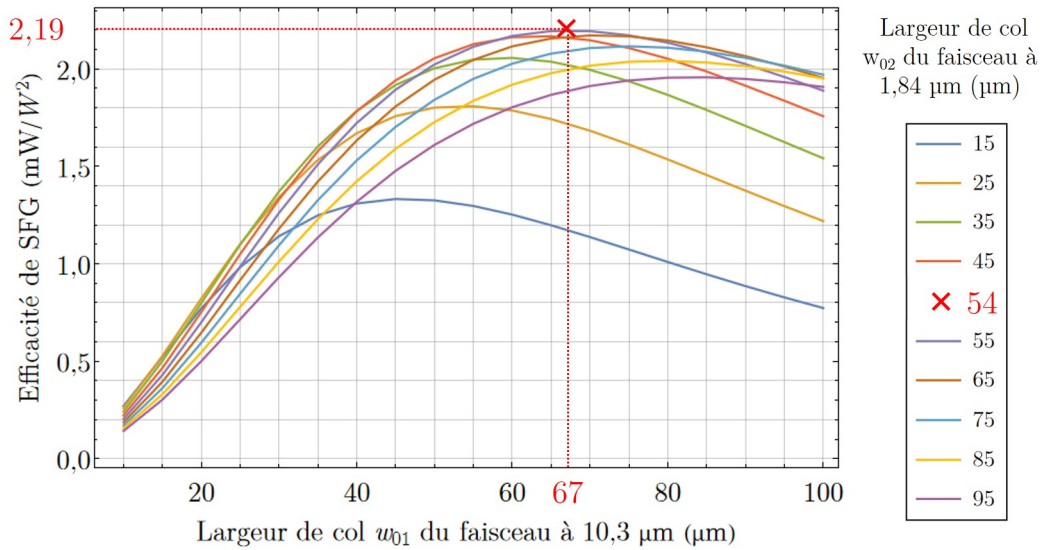


FIGURE 2.36 – Efficacité du processus de SFG recalculée à partir de la formule 2.22 en fonction de la largeur de col  $w_{01}$  et  $w_{02}$  des 2 faisceaux gaussiens incidents, respectivement à 10,3 µm et 1,84 µm et placés à 4,9 mm de l'entrée du cristal. La croix rouge indique la position du maximum d'efficacité, les largeurs de col et l'efficacité correspondantes sont indiquées en rouge.

### 2.4.2.3 Calcul et optimisation de l'efficacité de SFG entre un QCL et un peigne de fréquences

Nous venons de calculer l'efficacité de SFG pour 3 ondes monochromatiques, On s'intéresse maintenant à l'efficacité de la SFG entre notre QCL, assimilable à un faisceau monochromatique, et notre peigne de fréquences à 1,84 µm. On suppose que le cristal est taillé et positionné de manière à ce que l'angle d'accord de phase corresponde à une SFG entre les longueurs d'onde  $\lambda_1 = 10,3$  µm,  $\lambda_2 = 1,84$  µm et  $\lambda_3 = 1,56$  µm. Lorsque pour ce même angle,  $\lambda_2$  est modifiée, l'accord de phase n'est plus respecté et l'efficacité de SFG n'est plus maximale. L'efficacité de SFG en fonction de  $\lambda_2$  est calculée à l'aide de la formule 2.22 en considérant la position et les cols optimaux du tableau 2.3. Nous avons tracé cette courbe d'efficacité à la figure 2.37 (courbe verte). Cette courbe est normalisée par rapport à  $\Gamma_{PM}^{\max}$ . On définit l'acceptance spectrale de ce processus de SFG comme la largeur FWHM de l'efficacité de SFG en fonction de la longueur d'onde  $\lambda_2$ , sa valeur est de  $\sim 16$  nm comme montré en figure 2.37.

Le nombre de dents du peigne participant au processus de SFG est limité par l'acceptance spectrale. La puissance du peigne à 1,8 µm contribuant effectivement à la puissance de SFG (courbe rouge) est déterminée en multipliant la puissance du peigne de 1,8 µm en entrée de cristal (courbe rouge pointillées) par l'efficacité relative de SFG (courbe verte). On remarque que le maximum d'efficacité n'est pas à 1,84 µm (hors condition d'accord de phase), cet effet est décrit dans [107]. La courbe résultante (rouge pointillé) a une largeur FWHM à 1,8 µm égal à 15 nm, soit 1,3 THz (5200 dents), la largeur initiale du peigne à 1,8 µm est de 31 nm (2,8 THz). On en déduit que seule  $\sim 50$  % de la puissance incidente du peigne à 1,85 µm est convertie avec une efficacité  $\Gamma_{PM}^{\max}$ . L'efficacité théorique de ce processus de SFG s'écrit alors :

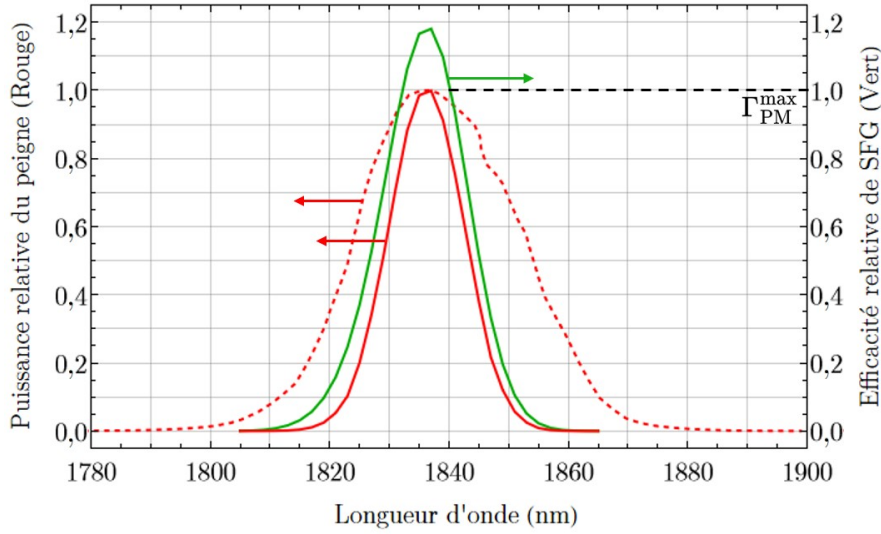


FIGURE 2.37 – Efficacité de SFG normalisée par rapport à  $\Gamma_{\text{PM}}^{\text{max}}$  en fonction de  $\lambda_2$ , avec une autre onde incidente à  $\lambda_1 = 10,3 \mu\text{m}$  et un angle d'accord de phase de  $52^\circ$ . Le graphe présente la puissance relative du peigne à  $1,84 \mu\text{m}$  en entrée de cristal (trait rouge en pointillés, vue en figure 2.16), l'efficacité relative de SFG en fonction de la longueur d'onde (vert), et en rouge la puissance relative du peigne effectivement convertie (produit de la courbe rouge et pointillés et de la courbe verte). Les flèches indiquent pour chaque courbe l'axe des ordonnées correspondant.

$$\Gamma_{\text{PM}}^{\text{opt}} = 0,5 \cdot \Gamma_{\text{PM}}^{\text{max}} = 1,1 \text{ mW/W}^2, \quad (2.24)$$

Ce résultat est près de 2 fois supérieur à l'efficacité théorique calculé lors de la thèse précédente de  $0,6 \text{ mW/W}^2$ . Cette différence s'explique par un calcul moins précis utilisé lors de l'ancienne thèse. Notons que l'efficacité théorique calculée dans cette section dépend du spectre du peigne. Elle est donc valable pour un peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  ayant le spectre représenté en figure 2.37 (pointillés rouges). Un peigne dont le spectre serait différent donnerait une efficacité différente.

#### 2.4.2.4 Réalisation expérimentale

Avant ma thèse, les anciens travaux au LPL ont permis de générer une puissance de SFG estimée à  $\sim 42 \text{ nW}$  en sortie de cristal, à partir d'une puissance de QCL et de peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  de  $\sim 4,5 \text{ mW}$  et  $\sim 16 \text{ mW}$ , respectivement. L'efficacité de SFG était alors estimée pour l'expérience à  $\sim 0,6 \text{ mW/W}^2$ . La puissance utile de SFG couplée dans une fibre était alors de  $9 \text{ nW}$  [42]. Diverses améliorations ont été apportées au montage pendant ma thèse afin de maximiser cette puissance utile.

Tout d'abord d'après l'étude précédente, pour maximiser l'efficacité de SFG, nous devons mettre en forme le faisceau du QCL et celui du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  pour que leur col soient au centre du cristal avec des largeurs  $w_{01} = 67 \mu\text{m}$  et  $w_{02} = 54 \mu\text{m}$ . Nous avons simulé la forme du faisceau gaussien le long du trajet optique en prenant en compte la forme en sortie de QCL (section 3.3.1), afin de choisir les lentilles adaptées pour obtenir les cols de faisceaux idéaux  $w_{01}$  et  $w_{02}$  listés au tableau 2.3. La figure 2.38 présente le montage optique mis en place.

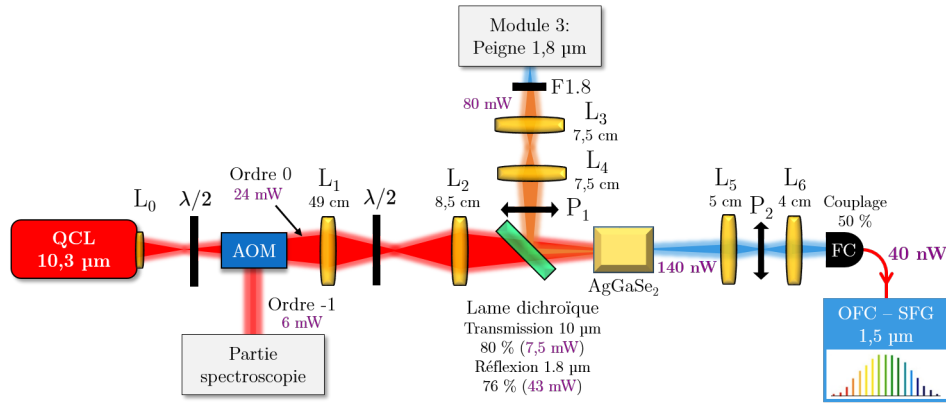


FIGURE 2.38 – Banc optique pour la SFG entre le QCL à  $10,3 \mu\text{m}$  et le peigne centré à  $1,84 \mu\text{m}$ , pour générer un peigne à  $1,56 \mu\text{m}$ . Les longueurs focales des lentilles et les puissances optiques sur le trajet sont indiquées sur le schéma.  $\text{AgGaSe}_2$  : cristal en sélénite de gallium d'argent ; AOM : modulateur acousto-optique ; F1.8 : filtre à  $1,84 \mu\text{m}$  ; FC : collimateur fibré ;  $L_i$  : lentilles ;  $P_i$  : polariseurs ; SFG : génération de somme de fréquence ;  $\lambda/2$  : lame demi-onde.

Le faisceau du QCL traverse une lentille de collimation  $L_0$  et passe par un modulateur acousto-optique (AOM) qui prélève une fraction de sa puissance dans l'ordre -1 pour l'expérience de spectroscopie (détails en section 3.3.1). Un télescope composé de 2 lentilles  $L_1$  et  $L_2$  permet de focaliser le QCL dans le cristal avec une position et une largeur de col optimale données en tableau 2.3. Une lame demi-onde entre ces deux lentilles permet de régler la polarisation du faisceau issu du QCL à la verticale. Enfin, le faisceau est transmis par une lame dichroïque jusqu'au cristal non-linéaire. Les pertes de puissance optique sont principalement causées par l'absorption des optiques et la transmission de la lame dichroïque. Cette puissance est 60 % plus élevée qu'avant, mais les pertes de puissance sur le trajet optique sont importantes (seule  $\sim 30$  % de la puissance de départ arrive en entrée de cristal) et pourraient être améliorées.

D'un autre côté, le faisceau du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  sort en espace libre avec une polarisation verticale, et avec un col de faisceau de  $500 \mu\text{m}$  situé juste en sortie. Un télescope de 2 lentilles  $L_3$  et  $L_4$  permet de former un col de largeur optimal pour la SFG  $w_{02}$  à la même position que celui du QCL, conformément au tableau 2.3. Un polariseur  $P_1$  purifie la polarisation verticale du faisceau du peigne, afin de filtrer ensuite la puissance résiduelle du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  en sortie de cristal non-linéaire par un polariseur  $P_2$  qui sélectionne la polarisation horizontale. Celui-ci est ensuite réfléchi par la lame dichroïque jusqu'au cristal avec une puissance mesurée de  $\sim 43 \text{ mW}$ , soit 3 fois plus qu'auparavant. Ce gain s'explique par le gain par 2 de la puissance du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  grâce à un changement de la fibre non-linéaire du module 3 (section 2.3.1.4) et par l'optimisation du montage optique. De la même manière que pour la puissance du QCL, les pertes optiques sur le trajet optique du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  sont importantes (seule  $\sim 50$  % de la puissance de départ arrive en entrée de cristal) et peuvent être améliorées.

Le cristal non-linéaire d' $\text{AgGaSe}_2$  est fixé sur une monture 6 axes. La SFG du QCL et du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  produisent un nouveau peigne de fréquences à  $1,5 \mu\text{m}$ , dont le signal est maximisé en réglant l'angle d'accord de phase et en ajustant les télescopes présentés précédemment pour optimiser la taille et la position des cols. Le faisceau de SFG traverse

un télescope (lentilles  $L_5$  et  $L_6$ ) qui permet d'une part de bloquer la puissance résiduelle du QCL à  $10,3 \mu\text{m}$ , et d'autre part de coupler la puissance de SFG dans une fibre. Finalement, la puissance de SFG produite est de  $140 \text{ nW}$ , correspondant à une efficacité de conversion de  $\sim 0,43 \text{ mW/W}^2$ , soit  $\sim 2,5$  fois moins que la théorie ( $1,1 \text{ mW/W}^2$ ). Cette différence avec la théorie reste encore à l'étude mais pourrait s'expliquer par des cols de faisceaux différents par rapport aux cols optimaux pour la SFG du LPL. Notre signal de SFG en sortie de cristal est alors plus de 3 fois plus puissant qu'avant, malgré une perte d'efficacité potentielle.

Un collimateur fibré (Thorlabs, PAF-X-5C) permet de collecter  $\sim 50 \%$  de la puissance de SFG dans une fibre. On arrive finalement à collecter typiquement  $40 \text{ nW}$  de puissance de SFG dans une fibre, soit 4 fois plus qu'avec l'ancien système.

Grâce à un analyseur de spectre optique fibré, nous pouvons mesurer le spectre de ce nouveau peigne à  $1,56 \mu\text{m}$  généré par SFG (figure 2.39). Nous comparons cette courbe à la puissance relative théorique de SFG attendue, calculée à partir de la figure 2.37.

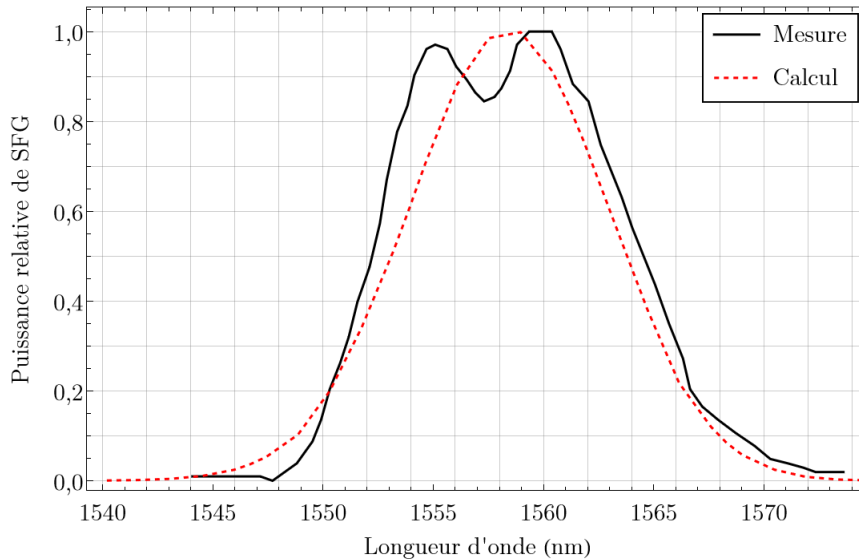


FIGURE 2.39 – Spectre du peigne SFG à  $1,56 \mu\text{m}$  mesuré à l'analyseur de spectre optique fibré (courbe noire), avec une puissance de  $\sim 40 \text{ nW}$ . Le spectre théorique issu de la courbe rouge de la figure 2.37 est tracé en pointillés rouges et normalisée à la puissance maximum de la mesure.

On trouve le spectre du peigne de SFG mesuré en bon accord avec le spectre de SFG calculé, malgré une puissance mesurée  $\sim 2,5$  fois plus faible que la théorie. Celui-ci est bien centré autour de  $1560 \text{ nm}$  et sa largeur FWHM est mesurée à  $12,3 \text{ nm}$  ( $1,4 \text{ THz}$ ,  $5600$  dents), soit  $\sim 10 \%$  de plus que notre calcul (à  $1,5 \mu\text{m}$  :  $10,7 \text{ nm}$ ,  $1,3 \text{ THz}$ ,  $5200$  dents). Cette différence très raisonnable peut s'expliquer par une absence de connaissance du spectre du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  après le filtre optique F1.8. De plus, la largeur du spectre du peigne de SFG mesurée et calculée par notre étude précédente, est comparable à celle trouvée lors de l'ancienne thèse.

### 2.4.3 Un QCL ultra-stable calibré au SI

Grâce au peigne de fréquences à 1,5  $\mu\text{m}$  produit par SFG décrit dans la section précédente, nous allons finalement pouvoir stabiliser notre QCL sur l'OLO, afin que celui-ci recopie les performances spectrales de la référence ultra-stable du LNE-SYRTE. Nous commençons par présenter le montage expérimental permettant de transférer la stabilité de l'OLO vers le QCL, avant d'évaluer la qualité de l'asservissement et du transfert de performances.

#### 2.4.3.1 Asservissement du QCL grâce au peigne produit par SFG

Un battement entre le peigne de SFG et le peigne original à 1,5  $\mu\text{m}$ , à la fréquence  $\Delta_3$ , est utilisé pour stabiliser le QCL sur l'OLO en rétroagissant sur le courant du QCL. Cet asservissement est présenté à la figure 2.40.

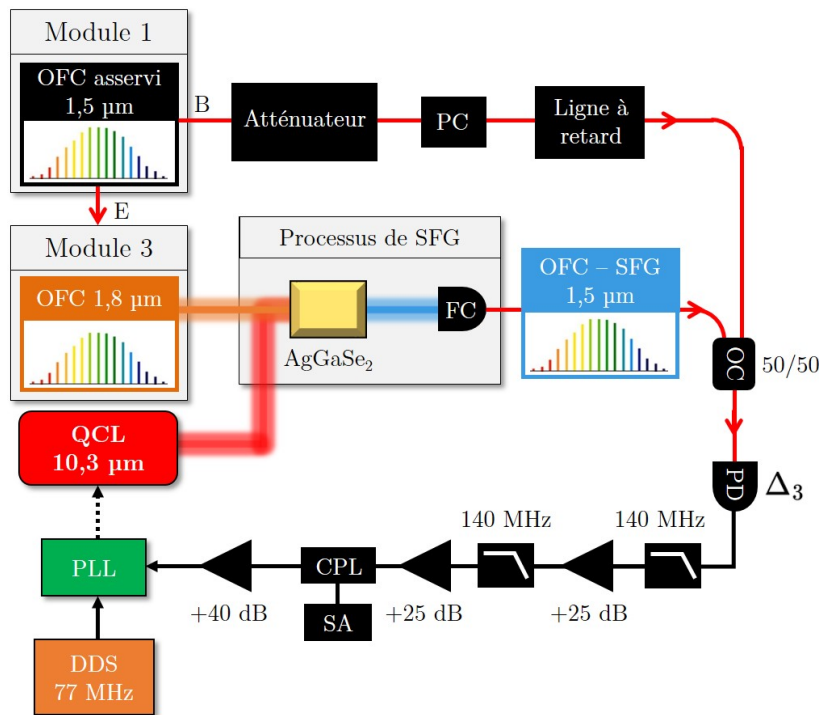


FIGURE 2.40 – Stabilisation du QCL sur l'OLO à l'aide du battement à la fréquence  $\Delta_3$  entre un peigne produit par SFG et le peigne principal, pour lequel  $f_{\text{rep}}$  est stabilisé sur l'OLO. AgGaSe<sub>2</sub> : cristal en sélénite de gallium d'argent ; CPL : coupleur électronique ; DDS : synthétiseur digital direct ; FC : collimateur fibré ; OC : coupleur optique ; OFC : peigne de fréquences ; PC : contrôleur de polarisation ; PD : photodiode ; PLL : boucle à verrouillage de phase ; QCL : laser à cascade quantique ; SA : analyseur de spectre ; SFG : génération de somme de fréquences.

Un battement à la fréquence  $\Delta_3$  est réalisé entre le peigne de SFG décrit en section précédente et la sortie B du peigne original, à l'aide d'un coupleur fibré 50/50. De la même manière qu'en figure 2.23, ce battement est produit par battements multiples entre les dents du peigne de SFG (produit avec le QCL au lieu du laser à CO<sub>2</sub>) et celles du peigne original. On considère une dent du peigne à 1,84  $\mu\text{m}$  de fréquence  $Q \cdot f_{\text{rep}} + f_0$ . La fréquence de cette dent après la SFG avec le QCL devient  $Q \cdot f_{\text{rep}} + f_0 + \nu_{\text{QCL}}$ . On note alors  $\Delta_3$  le battement de cette dent déplacée à 1,5  $\mu\text{m}$  avec la dent la plus proche du peigne original,

dont la fréquence est notée  $P \cdot f_{\text{rep}} + f_0$  (peigne noir). De la même manière que la formule 2.16, on peut alors écrire :

$$\Delta_3 = |(P - Q) \cdot f_{\text{rep}} - \nu_{\text{QCL}}| = |N \cdot f_{\text{rep}} - \nu_{\text{QCL}}|, \quad (2.25)$$

avec  $N = P - Q$  un entier positif de l'ordre de 120 000.

À partir des spectres mesurés du peigne original et du peigne de SFG, respectivement à la figure 2.11 et 2.39, et de la puissance totale de ces 2 peignes (2 mW et 40 nW respectivement), nous pouvons estimer la puissance optique de chaque dent de ces deux peignes. Le résultat est sur la figure 2.41. Cette figure nous sera utile pour calculer le signal du battement  $\Delta_3$  en section 2.4.4.2.

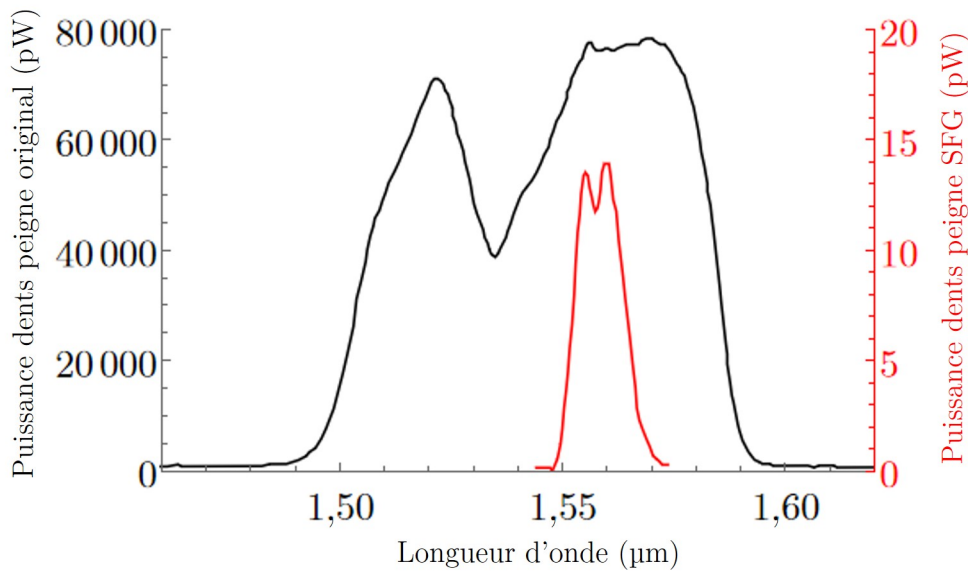


FIGURE 2.41 – Spectres du peigne de SFG et du peigne original, donnant la puissance optique de chaque dent des peignes en fonction de la longueur d'onde, pour un peigne de SFG de 40 nW (en rouge) et un peigne original de 2 mW (en noir).

Nous observons sur cette figure que le peigne de SFG, lorsque sa puissance est maximisée expérimentalement en ajustant les télescopes et l'angle d'accord de phase, est positionné autour du maximum de puissance du peigne original, ce qui permet d'obtenir une puissance du battement  $\Delta_3$  proche de son optimum.

Le battement  $\Delta_3$  est détecté par une photodiode et passe par deux filtres passe-bas à 140 MHz et deux amplificateurs ZFL-1000 de gain mesuré à  $\sim 25$  dB. Un coupleur prélève 1 % de la puissance de  $\Delta_3$  pour l'afficher sur un analyseur de spectre, et permettre de maximiser le signal de ce dernier grâce à un contrôleur de polarisation et une ligne à retard sur le trajet du peigne original. Cette dernière permet de superposer les peignes (SFG et du module 1) dans le domaine temporel pour obtenir un battement. Un atténuateur fibré permet de contrôler la puissance optique envoyée en entrée de photodiode (dominée par la puissance du peigne original).

Après le coupleur, le battement  $\Delta_3$  est amplifié par 2 amplificateurs ERA-3 chacun de gain 20 dB pour atteindre une puissance suffisante en entrée de PLL de quelques dBm.



Ce battement est finalement utilisé pour asservir la fréquence du QCL sur un signal de DDS à 77 MHz, grâce à une PLL qui rétroagit sur son courant d'alimentation. Le spectre du battement  $\Delta_3$  est présenté en figure 2.42 lorsque le QCL est asservi. Notons que cette mesure a été réalisée après le changement des alimentations du peigne.

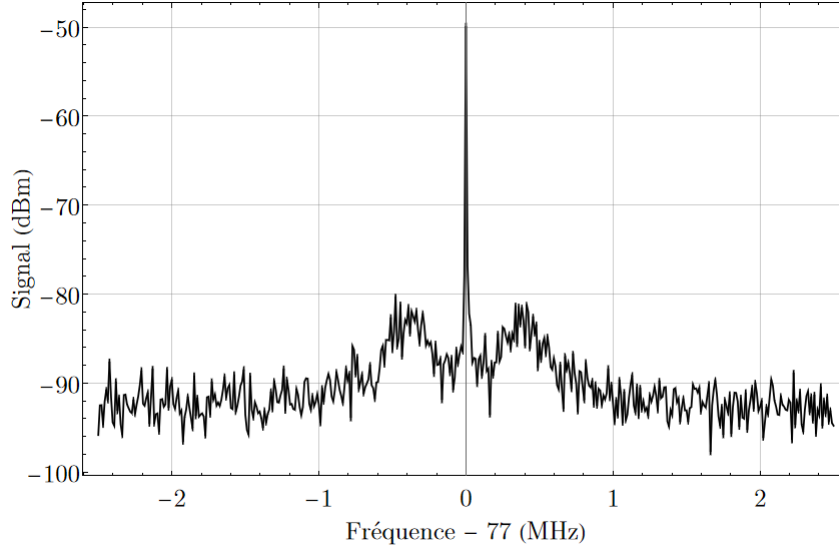


FIGURE 2.42 – Spectre du battement  $\Delta_3$  lorsque le QCL est asservi, mesuré après le changement des alimentations de courant des diodes de pompe du module 1. RBW = 1 kHz.

Sur ce spectre, nous observons l'excès de bruit induit par la bande passante de la PLL à la fréquence  $\sim 300$  kHz.

Finalement, à partir des équations 2.1, 2.9 et 2.25, nous pouvons exprimer la fréquence absolue du QCL de la manière suivante :

$$\nu_{\text{QCL}} = \frac{N}{P}(\nu_{\text{ref}} - f_{\text{EOM}} + \Delta_1 \pm \Delta_2) \pm \Delta_3 = \alpha_{\text{MIR}}(\nu_{\text{OLO}} \pm \Delta_2) \pm \Delta_3, \quad (2.26)$$

avec  $\alpha_{\text{MIR}} = N/P$ , où  $N \sim 120\,000$ ,  $P \sim 770\,000$ , et  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  les fréquences des battements des différents asservissements. Les signes devant les battements  $\Delta_2$  et  $\Delta_3$  sont déterminés expérimentalement. Cette formule indique que la fréquence de notre QCL est donc directement reliée à la fréquence  $\nu_{\text{ref}}$  de la référence du LNE-SYRTE, grâce à notre chaîne d'asservissement. De plus, comme les fluctuations de fréquence des battements RF  $\Delta_2$  et  $\Delta_3$  sont négligeables devant celle du QCL, notée  $\delta\nu_{\text{QCL}}$ , on a lorsque le QCL est asservi d'après la formule 2.25 :

$$\delta\nu_{\text{QCL}} \simeq N \cdot f_{\text{rep}} \simeq \alpha_{\text{MIR}} \delta\nu_{\text{OLO}}, \quad (2.27)$$

avec  $\delta\nu_{\text{OLO}}$  les fluctuations de fréquences de l'OLO. Ainsi, la chaîne d'asservissement permet au QCL de recopier les performances de l'OLO à un facteur  $\alpha_{\text{MIR}}$  près.

### 2.4.3.2 Évaluation de l'asservissement du QCL sur l'OLO

#### Accordabilité

D'après la formule 2.26, l'accordabilité du QCL est conférée par l'OLO et vaut celle de l'OLO de  $\sim 9$  GHz multipliée par le facteur  $\alpha_{\text{MIR}} \sim 1/6,7$ . Notre QCL a donc une accordabilité de  $\sim 1,3$  GHz.

#### Bruit de fréquence

Nous mesurons la DSP du bruit de fréquence du QCL lorsqu'il est asservi. Pour cela, nous réalisons un battement entre le QCL et un de nos lasers à CO<sub>2</sub> et nous mesurons le bruit de fréquence du battement à l'aide du montage présenté en annexe B. Nous comparons le bruit de fréquence du QCL asservi, lorsque le peigne est utilisé avec les anciennes et les nouvelles alimentations (section 2.3.3.3) pour évaluer l'impact de ce changement sur le bruit de fréquence du QCL. Les résultats sont présentés en figure 2.43.

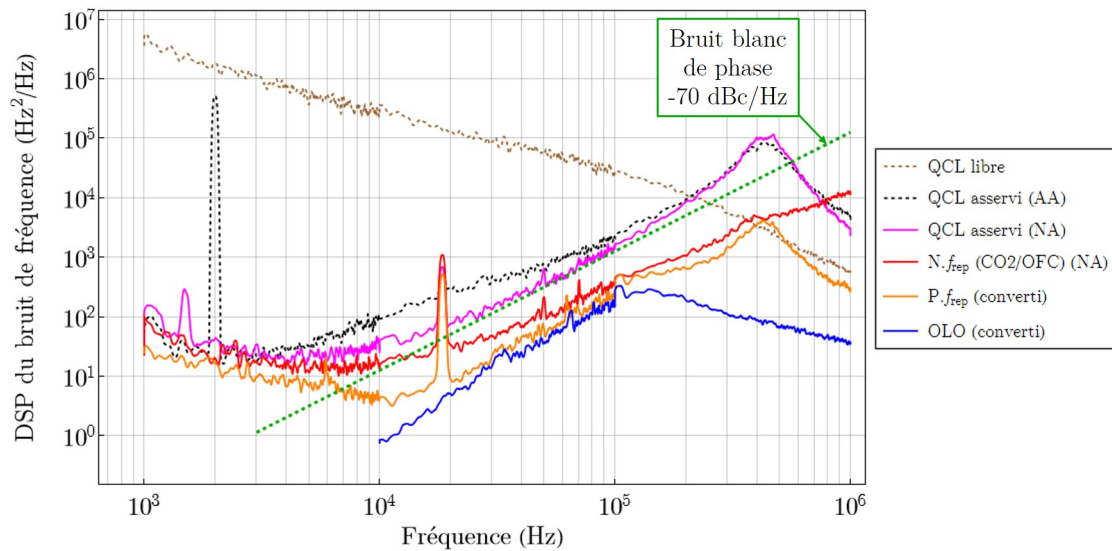


FIGURE 2.43 – DSP du bruit de fréquence du QCL asservi, avec les anciennes (courbe noire pointillée) et les nouvelles (courbe rose) alimentations de courant du peigne, obtenu en analysant le battement avec un laser à CO<sub>2</sub>. Ces courbes sont comparées à la DSP du bruit de fréquence du QCL libre (marron pointillé), à celle du battement à  $N.f_{\text{rep}}$  entre le CO<sub>2</sub> et le peigne (rouge), mais aussi aux DSP de bruit de fréquence de l'OLO (bleu) et de  $P.f_{\text{rep}}$  converties dans le domaine MIR (deux dernières courbes divisées par  $\alpha_{\text{MIR}}^2$ ). Ces trois dernières courbes ont été présentées en figure 2.31. AA : Anciennes Alimentations; NA : Nouvelles Alimentations.

Le bruit de fréquence du QCL asservi avec les nouvelles alimentations du peigne (courbe rose) présente un bruit de fréquence de plusieurs dB meilleur que celui avec les anciennes alimentations (courbe noire pointillée) entre  $5 \times 10^3$  à  $10^5$  Hz. Après la fréquence de coupure de la bande passante de l'asservissement à  $\sim 300$  kHz, comme vu en figure 2.42, les deux courbes rejoignent le bruit du QCL libre (courbe marron pointillée).

D'après la formule 2.27, le bruit de fréquence du QCL est censé recopier le bruit de  $N.f_{\text{rep}}$ . Or nous observons que le bruit du QCL asservi (courbe rose) est moins bon que le bruit de  $N.f_{\text{rep}}$  mesuré en section 2.3.3.3 avec un laser à CO<sub>2</sub> (courbe rouge), et qui



recopie bien le bruit de l'OLO et de  $P.f_{\text{rep}}$ . Ainsi, le bruit de fréquence du QCL n'est plus limité par les alimentations du peigne, mais une nouvelle source de bruit qui empêche le QCL de recopier le bruit de l'OLO comme avec le laser à CO<sub>2</sub> (courbe rouge). Cette source de bruit est issue du faible SNR du battement  $\Delta_3$  mesuré à 70 dB (contrairement au battement  $\Delta_{3,\text{CO}_2}$  dont le SNR est  $\sim 80 - 90$  dB), ce qui se traduit par une limite en  $f^2$  dans la DSP du bruit de fréquence (courbe verte pointillée). Pour réduire le bruit de fréquence du QCL, il est alors nécessaire d'améliorer le SNR du battement  $\Delta_3$ . En section 2.4.4, nous étudierons en détails les limitations du SNR du battement  $\Delta_3$ .

### Stabilité et incertitude sur la fréquence absolue

L'asservissement en phase du QCL garantit que ce dernier recopie la stabilité et l'incertitude sur la fréquence absolue de l'OLO, données par le tableau 2.1.

#### 2.4.3.3 Résumé

Finalement, notre QCL constitue une nouvelle référence ultra-stable MIR accordable qui recopie la stabilité et l'incertitude sur la fréquence absolue de l'OLO, et donc celles de la référence du LNE-SYRTE grâce à un asservissement en phase. Néanmoins, le bruit de fréquence du QCL est dégradé à cause du faible SNR du battement  $\Delta_3$  (détails en section 2.4.4). Ses performances spectrales sont résumées dans le tableau 2.4.

TABLE 2.4 – Performances spectrales du QCL.

	Fin 2019 - avril 2022 (CSO/H-maser)	Après avril 2022 (H-maser)
Accordabilité	$\sim 1,3$ GHz	
DSP du bruit de fréquence	figure 2.43	
Stabilité relative (Temps d'intégration)	$< 10^{-15}$	$< 10^{-15}$
	(0,1 à 10 s)	(0,1 à 10 s)
	$< 2 \times 10^{-15}$ (10 à $10^4$ s)	$< 2 \times 10^{-14}$ (10 à $10^4$ s)
Incertitude après $\sim 1$ s de mesure	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-13}$
Incertitude après $\sim 1000$ s de mesure	quelques $10^{-15}$	quelques $10^{-15}$

#### 2.4.3.4 Mesure de la fréquence absolue du QCL

Nous pouvons utiliser 2 protocoles pour retrouver la fréquence absolue de notre QCL : le "protocole optique" et le "protocole radio-fréquence" (protocole RF). Le protocole optique calcule la fréquence absolue du QCL à partir de celle de la référence du LNE-SYRTE, notée  $\nu_{\text{ref}}$ , tandis que le protocole RF permet de calculer  $\nu_{\text{QCL}}$  en utilisant une référence RF à 10 MHz (du LNE-SYRTE ou du LPL) sans avoir besoin de connaître  $\nu_{\text{ref}}$ . Le protocole RF donne une mesure de  $\nu_{\text{QCL}}$  moins précise que le protocole optique.

Pour nos analyses de spectroscopie, nous utiliserons ces deux protocoles afin de vérifier la cohérence de nos mesures, nous les décrivons ci-après.

### Protocole "optique"

Le protocole optique utilise la formule 2.26 qui permet de déterminer la fréquence absolue du QCL à partir de celle de la référence du LNE-SYRTE. Par ailleurs, comme décrit en section 1.4.3.3, la fréquence de la référence ultra-stable arrivant au LPL est égale à  $\nu_{\text{ref}} = \nu_{\text{CUS}} + \Delta_{\text{CUS}}$ , avec  $\nu_{\text{CUS}}$  la fréquence absolue de la référence ultra-stable mesurée par la référence micro-onde CSO/H-maser du LNE-SYRTE et récupérable toutes les secondes sur un serveur en ligne, et  $\Delta_{\text{CUS}}$  un décalage en fréquence connu.

Pour déterminer  $N$  et  $P$  dans 2.26, on peut utiliser les formules 2.9 et 2.25 pour écrire :

$$P = \left[ \frac{\nu_{\text{OLO}} \pm \Delta_2}{f_{\text{rep}}} \right], \quad (2.28)$$

$$N = \left[ \frac{\nu_{\text{QCL}} \pm \Delta_3}{f_{\text{rep}}} \right]. \quad (2.29)$$

Les crochets représentent l'arrondi à l'entier le plus proche. À partir de mesures de  $\nu_{\text{OLO}}$ ,  $f_{\text{rep}}$  et  $\nu_{\text{QCL}}$ , ces entiers peuvent donc être déterminés de manière non équivoque si l'incertitude de l'expression entre crochets est  $< 0,5$ . Pour obtenir une valeur de  $\nu_{\text{OLO}}$  et de  $\nu_{\text{QCL}}$  suffisamment précise, nous utilisons un analyseur de spectre optique de la marque Bristol (modèle 771 A-MIR). Ce dernier nous permet de mesurer ces fréquences avec une exactitude de  $\pm 0,2$  ppm, correspondant à une erreur respective sur la fréquence de l'OLO et du QCL de  $\delta\nu_{\text{OLO}} = \pm 40$  MHz et  $\delta\nu_{\text{QCL}} = \pm 6$  MHz.

De la même manière qu'en section 2.2.2, les fréquences RF  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  et  $f_{\text{rep}}$  ont des fluctuations négligeables devant  $\nu_{\text{OLO}}$  et  $\nu_{\text{QCL}}$ . On peut donc écrire l'erreur que l'on fait sur  $N$  et  $P$  de la manière suivante :

$$\delta P \simeq \frac{\delta\nu_{\text{OLO}}}{f_{\text{rep}}} \simeq 0,16, \quad (2.30)$$

et

$$\delta N \simeq \frac{\delta\nu_{\text{QCL}}}{f_{\text{rep}}} \simeq 0,02. \quad (2.31)$$

Le taux de répétition est mesuré par un compteur calibré sur la référence RF à 10 MHz du LPL ou du LNE-SYRTE. On peut donc déterminer la valeur des entiers  $P$  et  $N$  de manière exacte, et réinjecter leur valeur dans la formule 2.26 pour déterminer  $\nu_{\text{QCL}}$ . Le protocole optique nous permet finalement de mesurer la fréquence absolue du QCL, directement à partir de la fréquence de la référence NIR du LNE-SYRTE partagé sur le serveur en ligne. L'incertitude sur la fréquence absolue du QCL liée à la mesure par le protocole optique est négligeable.

### Protocole "radio-fréquence"

Nous avons développé un protocole dit "radio-fréquence" qui permet de mesurer la fréquence absolue du QCL en utilisant une référence RF de 10 MHz (du LNE-SYRTE ou du LPL) plutôt que la référence optique du LNE-SYRTE comme pour le protocole

optique. On utilise pour cela directement la formule 2.29. L'entier  $N$  est déterminé de la même manière que pour le protocole optique. Comme  $f_{\text{rep}}$  est mesuré (voir protocole RF) et  $\Delta_3$  est connu, alors on obtient directement la valeur de  $\nu_{\text{QCL}}$  sans connaître la valeur de  $\nu_{\text{ref}}$ . Ce protocole s'avère particulièrement utile lorsque le signal de référence est fonctionnel mais que la mesure de sa fréquence sur le serveur du LNE-SYRTE (section 1.3.1) n'est plus active. L'incertitude sur la fréquence absolue du QCL liée à la mesure est donc limitée par celle de la référence RF, dont les performances sont résumées dans le tableau 2.5.

TABLE 2.5 – Incertitude sur la fréquence absolue du QCL liée à la mesure par le protocole RF.

	Référence LPL	Référence LNE-SYRTE Avant avril 2022 (CSO/H-maser)	Référence LNE-SYRTE Après avril 2022 (H-maser)
Incertainude (Hz) (temps de mesure par les fontaines)	$\lesssim 300$	$\sim 0,3$ (1 s) quelques 0,03 (1000 s)	$\sim 3$ (1 s) quelques 0,03 (1000 s)

#### 2.4.4 Étude du rapport signal-à-bruit de $\Delta_3$ pour l'asservissement du QCL

Dans cette section, nous nous intéressons en détail à la mesure du battement  $\Delta_3$  par notre photodiode et notre montage électronique de détection. Nous cherchons à caractériser le niveau de signal et le niveau de bruit de ce battement pour expliquer la limite actuelle sur le rapport signal-à-bruit de 70 dB, et trouver les solutions pour le maximiser.

##### 2.4.4.1 Caractérisation de la photodiode

Nous utilisons une photodiode en InGaAs de chez Laser Components. Nous avons mis en place un montage optique pour mesurer la réponse de la photodiode. Cette dernière a été mesurée à  $S = 0,93$  A/W à  $1,5 \mu\text{m}$ , comme prévu par le constructeur. Les détails de cette mesure sont décrites en annexe G.1.

Le courant produit par la photodiode est converti en tension, soit par un montage à transimpédance, composé soit d'une résistance de 50 ohm comme montré en figure 2.44a), soit d'un amplificateur ERA-3 comme montré en figure 2.44b).

Nous avons mesuré les résistances effectives des montages à transimpédance à  $25 \Omega$  et  $768 \Omega$ , respectivement pour la résistance 50  $\Omega$  et l'ERA-3. De plus, nous avons mesuré la puissance équivalente de bruit (NEP : Noise-Equivalent Power) de la photodiode en utilisant la résistance de 50  $\Omega$  et l'amplificateur ERA-3, respectivement à  $22,36 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$  et  $7,86 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Les détails de ces mesures sont en annexe G.2 et G.3.

Il semble donc que l'utilisation d'un ERA-3 au lieu d'une résistance de 50  $\Omega$  pour la conversion du courant de la photodiode en tension permette d'améliorer significativement le seuil de détection de la photodiode. Toutefois, celle-ci détecte toutes les harmoniques du taux de répétition (battements entre les dents du peigne), produisant une puissance électrique importante au niveau de sa sortie, susceptible de saturer l'amplificateur ERA-

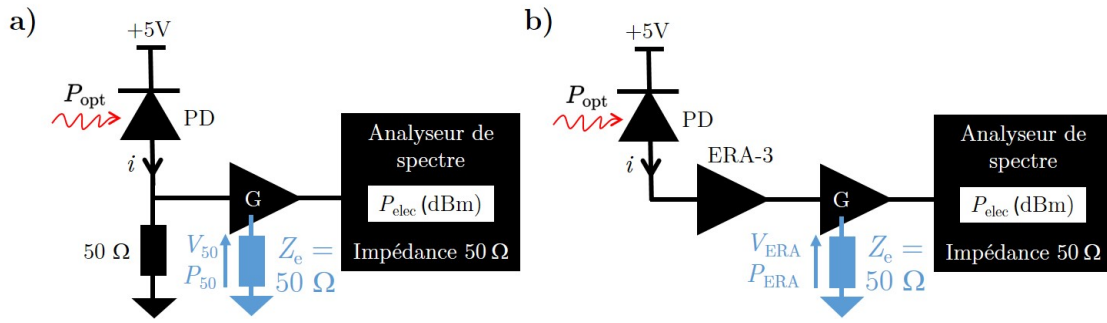


FIGURE 2.44 – Montage de la photodiode de la figure 2.40 avec l'utilisation d'un montage à transimpédance, constitué a) d'une résistance de 50 Ω et b) d'un amplificateur ERA-3.  $G_i$  : Gain d'amplification ; PD : photodiode.

3. Nous avons mesuré que l'amplificateur ERA-3 saturait à partir d'une puissance optique moyenne en entrée de photodiode de  $\sim 150 \mu\text{W}$  comme montré en figure 2.45.

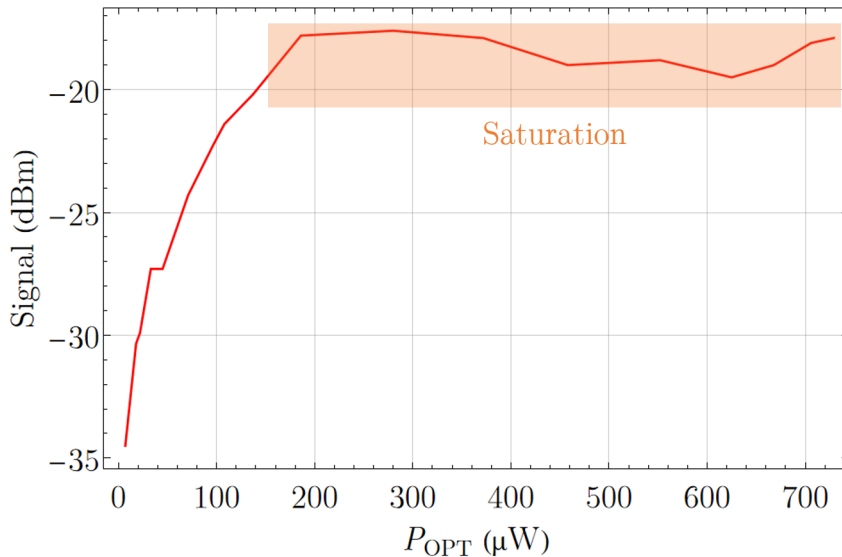


FIGURE 2.45 – Puissance du battement  $\Delta_3$  en fonction de la puissance optique en entrée de photodiode, mesuré par la photodiode utilisée avec l'ERA-3 et avec un gain  $G$  arbitraire. À partir de  $\sim 150 \mu\text{W}$ , l'ERA-3 sature à environ -17 dBm à cause de la puissance électrique en sortie de photodiode, issue des battements entre les dents du peigne.

Enfin, nous avons étudié un effet non-linéaire intrinsèque à la photodiode, qui convertit le bruit d'intensité lumineuse en bruit de phase [108–110]. Nous avons vérifié que le bruit de phase produit par ce phénomène est plus de 30 dB inférieur à celui de  $\Delta_3$  observé à l'analyseur de spectre, et pourra donc être négligé par la suite.

#### 2.4.4.2 Mesure de la puissance du battement $\Delta_3$

Dans cette section, nous souhaitons mesurer le niveau de signal du battement  $\Delta_3$  qui est utilisé pour stabiliser notre QCL. On rappelle que ce battement est obtenu en couplant le peigne original (module 1 du peigne) avec le peigne obtenu par SFG entre le QCL et le peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ . Nous présentons en figure 2.46 comment ce battement est mesuré par notre photodiode lorsque celle-ci est utilisée avec un montage à transimpédance, dont la

résistance effective est notée  $T_z$ .

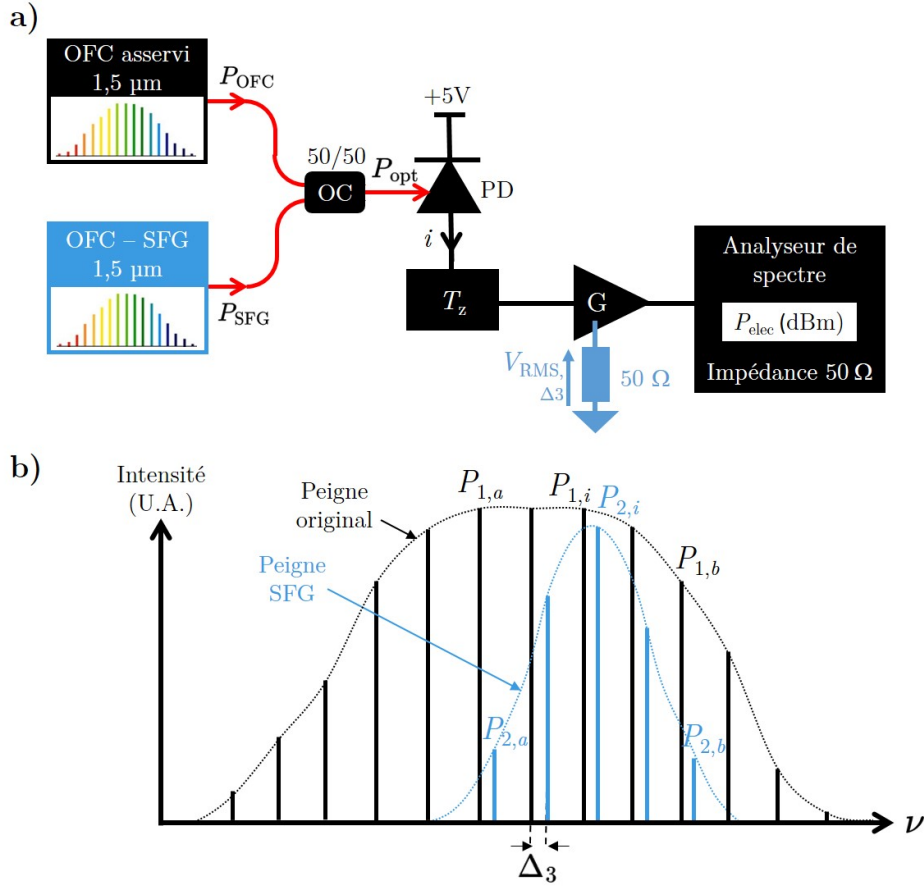


FIGURE 2.46 – Mesure du niveau de signal à la fréquence  $\Delta_3$ , avec en a) le montage expérimental pour cette mesure et en b) une illustration des spectres des peignes mesurés par la photodiode. G : gain d'amplification ; OC : coupleur optique ; PD : photodiode ; RMS : valeur efficace ; SFG : génération de somme de fréquences ;  $T_z$  : résistance effective du montage à transimpédance.

En figure 2.46a), le peigne original (peigne noir) et le peigne de SFG (bleu) sont couplés optiquement à l'aide d'un coupleur 50/50. La puissance optique en sortie de coupleur est ensuite convertie en courant par notre photodiode, avant d'être convertie en tension par un montage à transimpédance. Cette tension est ensuite amplifiée par une série d'amplificateurs électroniques de gain total noté  $G$  et dont les impédances d'entrée sont de  $50 \Omega$ . Finalement, la puissance amplifiée du battement  $\Delta_3$  est mesurée à l'analyseur de spectre.

Nous souhaitons connaître le niveau de signal théorique attendu du battement à la fréquence  $\Delta_3$  pour le comparer à nos mesures expérimentales. Pour cela, nous avons réalisé le calcul analytique du battement entre deux peignes en annexe H.1. On trouve à partir de ces calculs que la puissance électrique mesurée à l'analyseur de spectre est :

$$P_{\text{elec}}^{\Delta_3} = \frac{T_z^2 S^2 (\sum_{i=a}^b \sqrt{0,5P_{1,i}0,5P_{2,i}})^2}{2Z_e} . G, \quad (2.32)$$

avec  $P_{1,i}$  et  $P_{2,i}$  les puissances lumineuses respectives des dents du peigne original et du

peigne de SFG aux fréquences respectives  $i.f_{\text{rep}} + f_0$  et  $i.f_{\text{rep}} + f_0 \pm \Delta_3$ . Nous parlerons des dents à la position  $i$  du peigne original et du peigne de SFG.

La figure 2.46b) est une représentation schématique des spectres du peigne original et du peigne de SFG, tracés à la figure 2.41. On note  $a$  et  $b$  respectivement la plus petite et la plus grande position telle qu'il existe une dent du peigne de SFG et du peigne original. L'intervalle  $[a, b]$  est l'intersection des plages de fréquence des deux peignes. Comme la plage de fréquence du peigne original contient le peigne de SFG, alors l'intervalle  $[a, b]$  est simplement la plage de fréquence du peigne de SFG. La puissance des dents des deux peignes est montrée en figure 2.41.

L'expression 2.32 peut être simplifiée en supposant que chaque peigne possède des dents d'intensité égale. Cette situation est représentée sur la figure 2.47. On parlera de l'hypothèse des peignes uniformes).

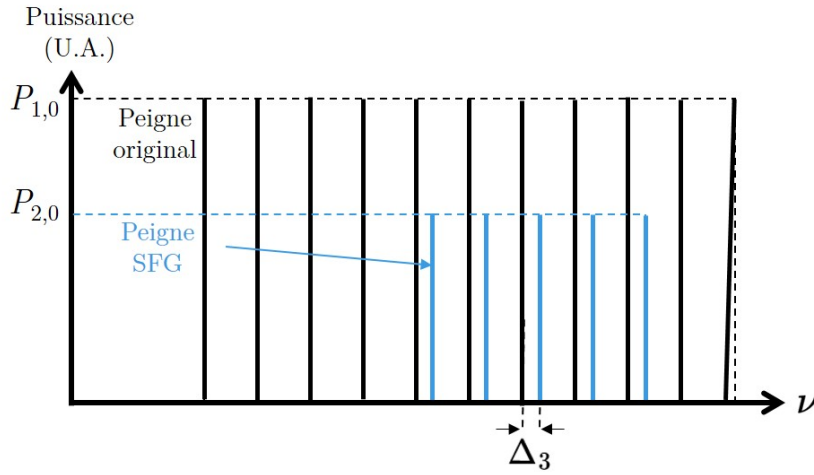


FIGURE 2.47 – Spectres du peigne original (peigne noir) et du peigne de SFG (peigne bleu) en supposant que leurs dents soient de même intensité (hypothèse des peignes uniformes).

Les puissances des dents du peigne original et de SFG sont respectivement notées  $P_{1,0}$  et  $P_{2,0}$ . Dans ce cas, la puissance du battement  $\Delta_3$  peut se réécrire à partir de l'expression 2.32 comme :

$$P_{\text{elec}}^{\Delta_3} = \frac{T_z^2 S^2 \cdot (0,5P_{1,0} \cdot (b - a)) \cdot (0,5P_{2,0} \cdot (b - a))}{2Z_e} \cdot G. \quad (2.33)$$

Comme toutes les dents du peigne de SFG contribuent à la puissance du battement de  $\Delta_3$ , alors  $P_{2,0} \cdot (b - a)$  correspond à la puissance optique totale du peigne de SFG, que l'on note  $P_{\text{SFG}}$ . D'autre part,  $P_{1,0} \cdot (b - a)$  correspond à une partie de la puissance optique du peigne original à  $1,5 \mu\text{m}$ , on peut donc écrire :

$$P_{1,0}(b - a) = rP_{\text{OFC}}, \quad (2.34)$$

avec  $P_{\text{OFC}}$  la puissance du peigne original en entrée de coupleur optique, et  $r$  la proportion de puissance du peigne original qui contribue au signal du battement  $\Delta_3$ . Le peigne de SFG est composé de 5600 dents (section 2.4.2.4) et le peigne original de 40 000 dents (2.3.1.2). On peut alors estimer la puissance optique du peigne original contribuant à la

puissance du battement  $\Delta_3$  par :

$$r = \frac{5600}{40\,000} \simeq 0,14 \quad (2.35)$$

On peut finalement écrire une expression simple de la puissance de  $\Delta_3$  en fonction de la puissance optique des peignes utilisés. Cette expression s'écrit de la manière suivante :

$$P_{\text{elec},\Delta_3} = \frac{T_z^2 S^2 \cdot (0,5 P_{\text{SFG}}, 0,5 r P_{\text{OFC}})}{2Z_e} \cdot G. \quad (2.36)$$

Cette expression approchée de la puissance de  $\Delta_3$  exprimée en fonction des puissances optiques des peignes en entrée de photodiode nous sera utile pour obtenir une expression analytique simple du SNR du battement.

Nous avons réalisé des mesures de la puissance du battement  $\Delta_3$  à l'aide du montage présenté en figure 2.46a) avec un montage à transimpédance composé d'une résistance  $50\ \Omega$ . Nous observons typiquement une perte de  $\sim 7$  dBm sur le niveau de signal mesuré par rapport au signal théorique. Nous pensons que cette perte de puissance est causée par la dispersion chromatique des peignes dans les fibres qui déforment leurs impulsions temporelles. Cette dispersion serait causée par les différences entre les trajets optiques suivis par les peignes, comme présenté en figure 2.40, en effet, le trajet optique du peigne original est complètement fibré, tandis que celui du peigne de SFG a une partie en espace libre avec plusieurs optiques (cristal non-linéaire, filtre, polariseur...).

En annexe H.2, nous avons calculé et simulé les effets de dispersion chromatique sur la puissance du battement optique entre 2 peignes, et nous avons estimé qu'une telle perte de puissance était équivalente à la dispersion causée par une différence de longueur de fibre SMF-28 entre les chemins des 2 peignes d'environ  $\sim 200$  m.

Une solution contre ces effets de dispersion pourrait être d'utiliser une fibre à compensation de dispersion pour s'approcher de la puissance théorique calculée.

#### 2.4.4.3 Mesure du bruit de détection

On s'intéresse maintenant au plancher de bruit de notre battement  $\Delta_3$ . Pour mesurer ce plancher de bruit à l'analyseur de spectre comme illustré sur la figure 2.48, on considère le bruit loin de la porteuse de manière à ne pas être affecté par le surplus de bruit au niveau de la bande passante de l'asservissement.

On observe au-delà de 5 MHz du battement que le bruit observé à l'analyseur de spectre est quasiment blanc et ne prend plus en compte le bruit dû à l'asservissement. Nous appellerons ce bruit le bruit de détection, et nous le mesurerons à 5 MHz du battement. Le bruit de détection est composé de la NEP de la photodiode, du bruit de grenaille et du RIN de la lumière en entrée de photodiode. Nous déterminerons par la suite l'expression de ces différentes contributions.

La contribution de la NEP au spectre est donnée par l'expression suivante (en  $W^2/\text{Hz}$ ) :

$$\mathcal{L}_{\text{NEP}} = \frac{(\text{NEP} \cdot S \cdot T_z)^2}{Z_e} \cdot G. \quad (2.37)$$

Étant donné que la puissance du peigne de SFG (dizaines de nW) est négligeable devant celle du peigne original (quelques mW) on peut considérer que la puissance optique en

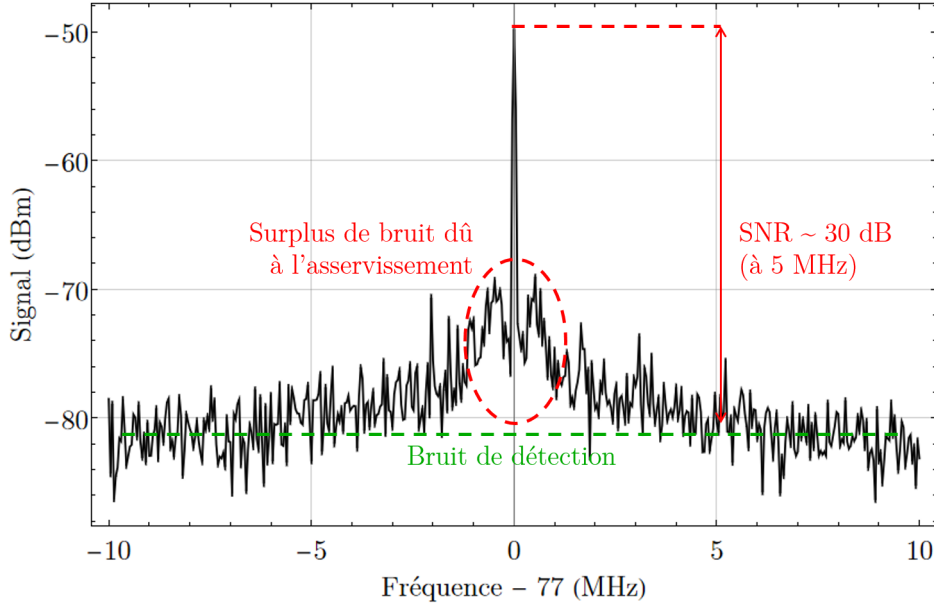


FIGURE 2.48 – Spectre du battement  $\Delta_3$  sur une plage en fréquence de 20 MHz. Ce battement, dont le spectre a déjà été présenté en figure 2.42, est mesuré grâce au montage de la figure 2.40. Le gain total des amplificateurs utilisés est de 68,1 dB. RBW = 30 kHz.

entrée de photodiode est celle du peigne original en sortie de coupleur. Le bruit de grenaille s'exprime donc comme un bruit de courant électrique exprimé en  $A/\sqrt{\text{Hz}}$  de la manière suivante :

$$\sigma_{\text{shot}} = \sqrt{2qi_{\text{OFC}}} = \sqrt{2S0,5P_{\text{OFC}}q}, \quad (2.38)$$

avec  $i_{\text{OFC}}$  le courant de la photodiode généré par la puissance du peigne original, et  $q$  la charge électrique de l'électron. On peut alors exprimer la puissance électrique du bruit de grenaille mesuré à l'analyseur de spectre par l'expression suivante (en  $\text{W}^2/\text{Hz}$ ) :

$$\mathcal{L}_{\text{shot}} = \frac{(\sigma_{\text{shot}}T_z)^2}{Z_e} \cdot G. \quad (2.39)$$

Enfin le bruit d'intensité de la lumière incidente sur la photodiode contribue au bruit de détection. Nous avons calculé en annexe H.3 le bruit d'intensité qui affecte le battement entre 2 peignes de fréquences. Nous montrons qu'il est dominé par le RIN du peigne original (la contribution la plus puissante au battement) à la fréquence du battement, soit :

$$\mathcal{L}_{\text{RIN}}(f) = \frac{(S0,5P_{\text{OFC}}T_z)^2}{Z_e} \times G \times \text{RIN}_{\text{OFC}}(f). \quad (2.40)$$

Pour mesurer la contribution du RIN, on se place dans des conditions où il domine la NEP et le bruit de grenaille. Cette condition est vérifiée lorsque la puissance du peigne original  $P_{\text{OFC}} \sim 2$  mW. Nous avons mesuré à l'analyseur de spectre qu'entre  $\sim 10$  MHz et  $\sim 100$  MHz le RIN est quasiment blanc, mesuré à  $\text{RIN} \simeq -152$  dBc/Hz.

Finalement comme les termes  $\mathcal{L}_{\text{NEP}}$ ,  $\mathcal{L}_{\text{shot}}$  et  $\mathcal{L}_{\text{RIN}}$  sont des sources de bruit non cor-



rélées, la puissance électrique du bruit de détection peut simplement s'écrire  $\mathcal{L}_{\text{détect}} = \mathcal{L}_{\text{NEP}} + \mathcal{L}_{\text{shot}} + \mathcal{L}_{\text{RIN}}$ . À partir des expressions 2.37, 2.39 et 2.40, on en déduit la puissance électrique du bruit de détection, en dBm/Hz :

$$\mathcal{L}_{\text{bruit,détect}} = \frac{T_z^2 S^2 G}{Z_e} \left[ \text{NEP}^2 + \frac{2(0,5P_{\text{OFC}})q}{S} + (0,5P_{\text{OFC}})^2 \text{RIN} \right]. \quad (2.41)$$

Pour valider cette modélisation, nous avons mesuré le bruit de détection en fonction de la puissance du peigne original  $P_{\text{OFC}}$  grâce au montage présenté en figure 2.44a) (résistance de 50  $\Omega$ ). Nous traçons en figure 2.49 la puissance du bruit de détection mesurée avant les amplificateurs de gain  $G$ .

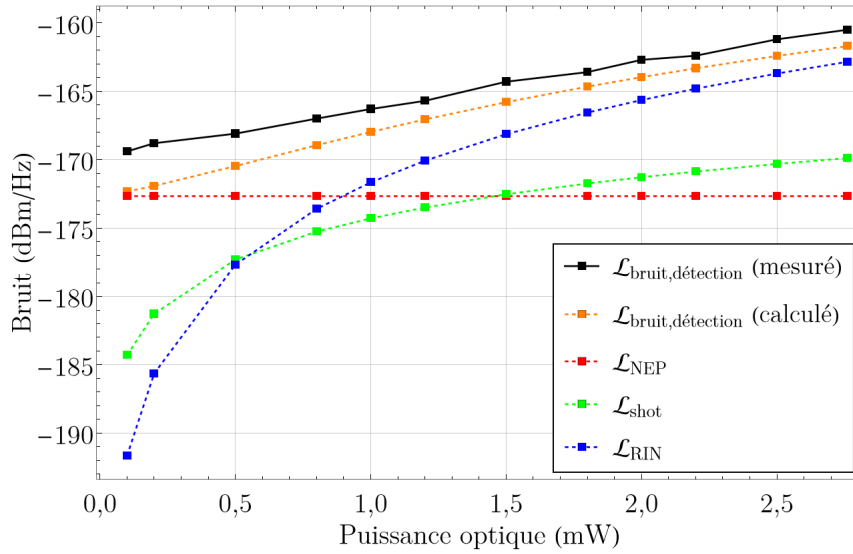


FIGURE 2.49 – Comparaison du niveau de bruit mesuré à l'analyseur de spectre à 82 MHz ( $= \Delta_3 + 5$  MHz) avec le bruit calculé en prenant en compte la NEP de la photodiode (courbe rouge), le bruit de grenaille (courbe verte) et le RIN (courbe bleue). On considère les puissances de ces bruits avant amplification, donc  $G$  vaut 1 dans le calcul théorique avec la formule 2.41.

Nous superposons les différentes contributions du bruit de détection en fonction de  $P_{\text{OFC}}$  :  $\mathcal{L}_{\text{NEP}}$  (rouge),  $\mathcal{L}_{\text{shot}}$  (vert) et  $\mathcal{L}_{\text{RIN}}$  (bleu) et la somme de ces contributions (expression 2.41, courbe orange). En figure 2.49, on observe d'abord que le bruit de détection mesuré est en bon accord avec la théorie, avec une différence de quelques dB explicable par l'incertitude sur les mesures. On remarque par ailleurs que pour une faible puissance  $P_{\text{OFC}}$ , on est limité par la NEP de la photodiode, tandis qu'à haute puissance le bruit de détection suit le RIN. Finalement, nous avons une bonne compréhension et estimation de nos sources de bruit.

#### 2.4.4.4 Rapport signal sur bruit du battement $\Delta_3$

Les deux sections précédentes nous ont permis d'exprimer le niveau de signal théorique du battement  $\Delta_3$  et du bruit de détection. À partir des expressions 2.32 et 2.41 on peut donc exprimer le rapport signal-à-bruit (SNR) du battement  $\Delta_3$ . Nous cherchons à vérifier si le SNR du battement  $\Delta_3$  nous limite effectivement en section 2.4.3.2, et à étudier

comment nous pourrions l'améliorer, et quelle montage à transimpédance (résistance 50  $\Omega$  ou amplificateur ERA-3) nous permet d'obtenir le meilleur SNR.

Nous commençons par exprimer le SNR théorique du battement  $\Delta_3$ , avant d'appliquer cette formule aux deux montages à transimpédance.

### Expression du rapport signal sur bruit du battement $\Delta_3$

On généralise l'expression 2.32 en notant  $t$  et  $(1-t)$  la fraction de puissance transmise par le coupleur, respectivement du peigne original et du peigne de SFG. De cette manière, le SNR de  $\Delta_3$  pour une RBW de 1 Hz s'écrit :

$$\text{SNR}_{\Delta_3} = \frac{P_{\text{elec}}^{\Delta_3}}{\mathcal{L}_{\text{détection}}} = \frac{\frac{1}{2} \left( \sum_{k=a}^b \sqrt{(1-t)I_k t J_k} \right)^2}{\text{NEP}^2 + \frac{2tP_{\text{OFC}}q}{S} + (tP_{\text{OFC}})^2 \text{RIN}}. \quad (2.42)$$

Dans un premier temps, on remarque que le SNR ne dépend pas de  $T_z$ , ni de l'impédance d'entrée  $Z_e$ , ni du gain des amplificateurs  $G$ . En utilisant l'expression approchée du niveau de signal de  $\Delta_3$  (formule 2.36) on obtient une expression approchée du SNR :

$$\text{SNR}_{\Delta_3} = \frac{\frac{1}{2}(trP_{\text{OFC}}(1-t)P_{\text{SFG}})}{\text{NEP}^2 + \frac{2tP_{\text{OFC}}q}{S} + (tP_{\text{OFC}})^2 \text{RIN}}. \quad (2.43)$$

Concentrons-nous d'abord sur la détermination de la puissance  $P_{\text{OFC}}$  qui permet de maximiser ce SNR. À partir de l'équation 2.43 :

$$\text{SNR}_{\Delta_3} = \frac{\frac{1}{2}r(1-t)P_{\text{SFG}}}{\frac{\text{NEP}^2}{tP_{\text{OFC}}} + \frac{2q}{S} + tP_{\text{OFC}}\text{RIN}}. \quad (2.44)$$

Le SNR maximal est obtenu lorsque le dénominateur est minimisé, soit pour :

$$P_{\text{OFC, optimum}} = \frac{\text{NEP}}{t\sqrt{\text{RIN}}}. \quad (2.45)$$

Cette condition peut se réécrire  $tP_{\text{OFC, optimum}}\sqrt{\text{RIN}} = \text{NEP}$ , c'est à dire que le SNR est maximal quand la contribution du RIN et de la NEP sont égales. Dans ce cas, en introduisant l'expression 2.45 dans l'expression 2.44, on obtient l'expression du SNR maximal :

$$\text{SNR}_{\Delta_3, \text{max}} = \frac{\frac{1}{4}r \cdot (1-t) \cdot P_{\text{SFG}}}{\frac{q}{S} + \text{NEP}\sqrt{\text{RIN}}} \xrightarrow{t \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{4}r \cdot P_{\text{SFG}}}{\frac{q}{S} + \text{NEP}\sqrt{\text{RIN}}} = \text{SNR}_{\Delta_3, \text{lim}}. \quad (2.46)$$

Le SNR maximal augmente lorsque la proportion de puissance du peigne original transmise par le coupleur,  $t$ , converge vers 0. Néanmoins d'après l'expression 2.45, la puissance  $P_{\text{OFC}}$  nécessaire pour atteindre le SNR optimum est inversement proportionnel à  $t$ , donc plus  $t$  est faible, plus  $P_{\text{OFC}}$  doit être grand. De plus,  $\text{SNR}_{\Delta_3, \text{max}}$  ne pourra jamais dépasser la valeur notée  $\text{SNR}_{\Delta_3, \text{lim}}$  de la formule 2.46, obtenue lorsque  $t=0$ .

### Rapport signal à bruit avec les deux montages à transimpédances

Nous calculons le SNR théorique de  $\Delta_3$  lorsque l'on utilise la photodiode avec la résistance  $50 \Omega$  ou l'amplificateur ERA-3. Pour observer la dépendance du SNR de  $\Delta_3$  avec  $P_{\text{OFC}}$  et  $t$ , nous traçons  $\text{SNR}_{\Delta_3}(P_{\text{OFC}})$ , exprimé par la formule 2.44, pour différentes valeurs de  $t$ . Les résultats sont présentés en figure 2.50.

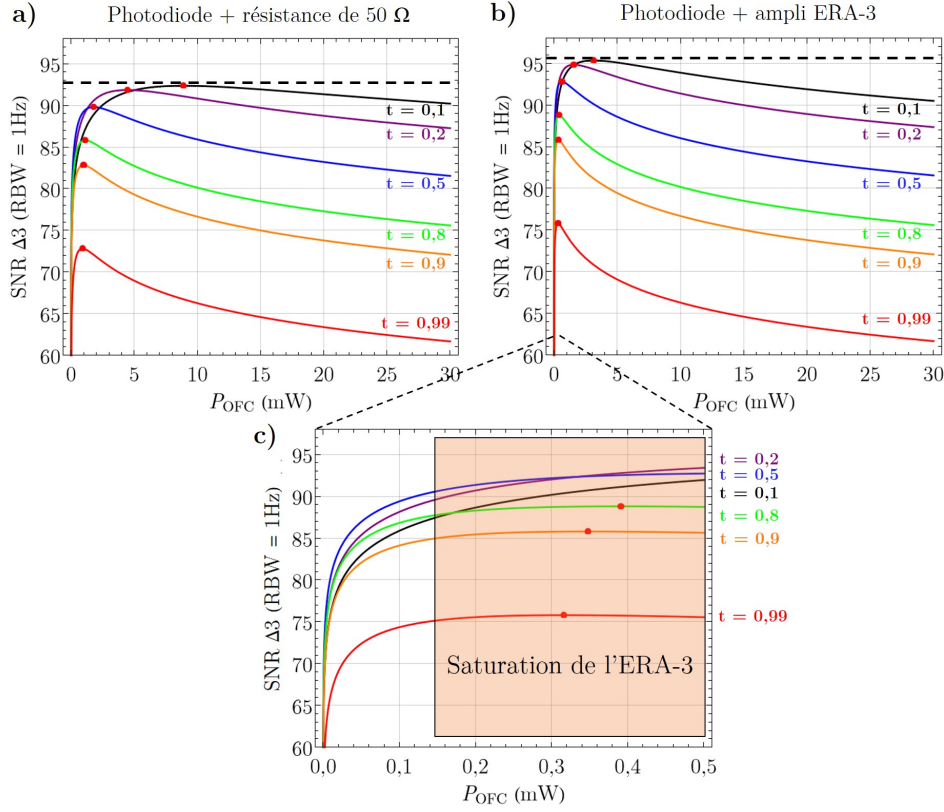


FIGURE 2.50 – Dépendance du SNR de  $\Delta_3$  (RBW = 1 Hz), exprimé par la formule 2.44, en fonction de la puissance du peigne original  $P_{\text{OFC}}$  et pour différentes valeurs de  $t$  (transmission du peigne original par le coupleur). La puissance de SFG choisie correspond à celle en entrée de notre coupleur déterminée en section 2.4.2.4, soit 40 nW. Les points rouges représentent le maximum de chaque courbe, et les traits noirs pointillés représentent  $\text{SNR}_{\Delta_3, \text{lim}}$  pour les deux amplificateurs à transimpédance. Les courbes ont été tracées dans le cas de la photodiode utilisée avec a) la résistance  $50 \Omega$  et b) de l'amplificateur ERA-3. La figure c) est un zoom de la figure b) pour des puissances de  $P_{\text{OFC}}$  faibles.

Les SNR maximaux atteignables pour la configuration avec la résistance et l'amplificateur ERA-3 sont respectivement égaux à 93 dB et 96 dB (ligne noire pointillée sur la figure 2.50). Seule la différence de la NEP de la photodiode dans l'une ou l'autre des configurations influe sur le SNR de  $\Delta_3$ , d'après l'expression 2.44. Ainsi, comme la NEP du montage avec l'amplificateur ERA-3 est environ 3 fois plus faible que celui du montage avec la résistance de  $50 \Omega$ , toutes les courbes de la figure 2.50b) sont supérieures aux courbes de la figure 2.50a). Enfin pour un même coupleur ( $t$  fixé), la puissance  $P_{\text{OFC}}$  pour que  $\text{SNR}_{\Delta_3} = \text{SNR}_{\Delta_3, \text{max}}$  est plus faible (formule 2.45). Ainsi, nous avons tout intérêt à utiliser un amplificateur à transimpédance qui minimise la NEP de la photodiode.

Néanmoins la configuration avec l'amplificateur ERA-3 sature ce dernier lorsqu'un peigne est mesuré par la photodiode, limitant ainsi le niveau de signal du battement  $\Delta_3$  et son SNR lorsque la puissance optique en entrée de photodiode dépasse 150  $\mu\text{W}$ .

Finalement, lorsque nous utilisons un coupleur 50/50 avec la configuration de la résistance de 50  $\Omega$ , notre SNR théorique atteignable est de 90 dB. En prenant en compte le phénomène de dispersion discuté en section 2.4.4.2 qui diminue la puissance de notre battement de  $\sim 7$  dBm, notre SNR théorique descend à 83 dB, ce qui est typiquement observé expérimentalement comme le montre la figure 2.48 où le SNR mesuré pour une RBW de 1 Hz est de  $\sim 80$  dB. La puissance  $P_{\text{OFC}}$  requise pour atteindre le SNR optimal dans ces conditions est de 2,2 mW. Expérimentalement, nous observons bien un optimum de SNR en faisant varier  $P_{\text{OFC}}$  à l'aide d'un atténuateur fibré, et nous l'atteignons lorsque  $P_{\text{OFC}} \sim 2$  mW, ce qui est compatible avec la théorie. Nous pouvons conclure que notre modélisation du signal et du bruit, et le faible SNR du battement  $\Delta_3$ , nous permet d'expliquer la limitation de la DSP du bruit de fréquence du QCL observée en section 2.4.3.2.

D'autre part, dans la configuration de l'amplificateur ERA-3, d'après la figure 2.50c), le meilleur SNR théorique atteignable sans saturer l'amplificateur ERA-3 s'obtient avec un coupleur 50/50 avec un SNR d'environ 93 dB pour  $P_{\text{OFC}} \sim 150$   $\mu\text{W}$ . En conclusion dans notre situation, les deux configurations donnent à peu près le même SNR, et nous retrouvons ce résultat expérimentalement. Par la suite, nous choisissons de nous placer dans la configuration avec la résistance de 50  $\Omega$  afin d'éviter tout problème lié à la saturation de l'amplificateur ERA-3.

### Pistes d'amélioration

Les expressions 2.45 et 2.46 nous permettent de lister les critères qui permettent de maximiser le SNR de  $\Delta_3$  :

- Avoir une puissance  $P_{\text{OFC}}$  la plus grande possible et un coupleur optique de transmission  $t$  la plus petite possible et qui permet de vérifier  $P_{\text{OFC}} = P_{\text{OFC, optimum}}$ .
- Avoir une puissance  $P_{\text{SFG}}$  la plus grande possible.
- Augmenter la largeur spectrale du peigne de SFG pour augmenter le facteur  $r$ , en augmentant l'acceptance spectrale du processus de SFG par exemple. Idéalement, le peigne original et le peigne de SFG doivent être centrés à la même fréquence, être de même largeur et les plus larges possibles.
- Avoir une photodiode dont la NEP est la plus petite possible, un faisceau optique en entrée de photodiode dont le RIN est le plus faible possible, et une photodiode de réponse  $S$  la plus élevée possible.

Le bruit de détection est actuellement limité par le bruit d'intensité du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$ . Il existe des techniques permettant de s'affranchir du bruit d'intensité comme la détection balancée [111]. Étudions le cas d'un bruit de détection uniquement limité par le bruit de grenaille. Dans ce cas, la formule 2.47 peut se réécrire de la manière suivante :

$$\text{SNR}_{\Delta_3} = \frac{\frac{1}{2}(r(1-t)P_{\text{SFG}})}{\frac{2q}{S}}. \quad (2.47)$$

La puissance du peigne original  $P_{\text{OFC}}$  n'a plus aucun effet sur le SNR. Pour augmenter ce

dernier, il faut maximiser  $(1 - t)$  et la puissance du peigne de SFG, ainsi que la réponse du photodétecteur et le facteur  $r$ .

Une autre méthode appelée "track-and-hold" pourrait permettre d'augmenter d'un facteur 30 dB le SNR en filtrant le bruit des battements entre les dents des peignes, inutiles au battement  $\Delta_3$  [112–114]. Les méthodes de la détection balancée et du "track-and-hold" sont actuellement à l'étude.

## 2.5 Conclusion

Les principaux travaux réalisés pendant cette thèse et présentés dans ce chapitre sont listés ci-dessous :

- Description et caractérisation d'une chaîne d'asservissement permettant de transférer les performances de la référence ultra-stable du LNE-SYRTE, jusqu'à notre QCL. Les performances de ce dernier sont présentées au tableau 2.4.
- Optimisation de la puissance de SFG en calculant les largeurs et les positions de col optimales et en réalisant un montage expérimental adapté. Nous avons obtenu une puissance de SFG 4 fois supérieure à celle obtenue avec les anciens travaux, et un spectre de SFG mesuré compatible avec celui obtenu par nos calculs.
- Identification d'un excès de bruit de fréquence, issu de la conversion du bruit d'intensité du peigne à 1,5  $\mu\text{m}$  en bruit de fréquence pour le peigne à 1,8  $\mu\text{m}$ . En changeant les alimentations de courant de notre peigne, nous avons pu réduire cet excès de bruit et réduire de 9 dB le bruit de fréquence de ce peigne et a posteriori de notre QCL.
- Étude du SNR du battement  $\Delta_3$ , qui limite désormais le bruit de fréquence du QCL. Le niveau de signal est inférieur de  $\sim 7$  dB par rapport à la théorie, pouvant s'expliquer par la dispersion chromatique différente des peignes de SFG et du peigne principal, à cause de leur différent trajet optique. Nous avons identifié toutes les contributions du bruit de détection, dominé par le bruit d'intensité du peigne original. Nous avons déterminé une expression générique du SNR du battement entre nos deux peignes et listé les différentes solutions pour le maximiser. Ce SNR peut encore être amélioré par une détection balancée qui réduit le bruit d'intensité, ou la méthode du "track-and-hold".

Au bout de cette chaîne d'asservissement, nous disposons d'un QCL à 10,3  $\mu\text{m}$  calibré au SI sur une référence de fréquence ultra-stable, et dont la stabilité est de  $10^{-15}$  entre 0,1 et 10 s et de  $2 \times 10^{-15}$  entre 10 et  $10^4$  s, et l'incertitude en fréquence est meilleure que  $\sim 1,6 \times 10^{-13}$  (pour les mesures effectuées lors la thèse) et peut atteindre  $2 \times 10^{-15}$ . L'accordabilité de notre QCL est de 1,3 GHz et sa largeur est évaluée à  $\sim 0,1$  Hz [40]. À notre connaissance, le niveau de stabilité et d'incertitude obtenu sur la fréquence d'un QCL est le meilleur qui ait jamais été reporté.



# CHAPITRE 3

## Un spectromètre à cavité Fabry-Perot pour la spectroscopie d'absorption saturée dans le moyen infrarouge

### Contents

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>93</b>
<b>3.2</b>	<b>Largeur et forme de raie mesurées par absorption directe et absorption saturée</b>	<b>94</b>
3.2.1	Spectroscopie d'absorption directe	94
3.2.2	Spectroscopie d'absorption saturée	96
<b>3.3</b>	<b>Dispositif expérimental du spectromètre à cavité Fabry-Perot</b>	<b>98</b>
3.3.1	Caractérisation du faisceau en sortie de QCL	99
3.3.2	Trajet optique du QCL et couplage dans la cavité Fabry-Perot	100
3.3.3	Asservissement de la cavité Fabry-Perot	105
3.3.4	Utilisation de la cellule multi-passages	105
3.3.5	Caractérisation de la cavité Fabry-Perot	107
3.3.6	Avantages de la cavité Fabry-Perot par rapport à la cellule multi-passages	109
<b>3.4</b>	<b>Utilisation du spectromètre à cavité Fabry-Perot pour des mesures d'absorption saturée</b>	<b>110</b>
3.4.1	Procédure de réglage de la fréquence du QCL pour sonder une raie moléculaire	110
3.4.2	Spectroscopie d'absorption saturée mesurée par modulation de fréquence	110
3.4.3	Déformations des raies moléculaires liées à la méthode de mesure	113
<b>3.5</b>	<b>Caractérisation du spectromètre</b>	<b>115</b>
3.5.1	Bruit de mesure du spectromètre	115
3.5.2	Sensibilité du spectromètre	119
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>121</b>

---

### 3.1 Introduction

Dans cette section, nous présentons le spectromètre développé durant la thèse, composé de notre QCL à 10,3  $\mu\text{m}$  stabilisé sur la référence NIR ultra-stable et calibrée au SI présenté au chapitre précédent, et d'une cavité Fabry-Perot (FPC : Fabry-Perot cavity)

de 3 mètres de long pour réaliser la spectroscopie d'absorption saturée sur des molécules d'intérêt fondamental, atmosphérique et astrophysique.

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthode de spectroscopie par absorption saturée, et donnerons une expression de la forme et de la largeur des raie sondées par absorption directe et absorption saturée. Nous décrivons le montage expérimental du spectromètre, les caractéristiques de notre cavité Fabry-Perot et détaillerons les avantages de son utilisation par rapport à la cellule multi-passages. Nous montrerons ensuite comment utiliser notre spectromètre, pour finalement évaluer le bruit de mesure de notre système et la sensibilité de notre spectromètre par rapport au spectromètre à cellule multi-passages de l'ancienne thèse.

## 3.2 Largeur et forme de raie mesurées par absorption directe et absorption saturée

Dans cette section, nous noterons les fréquences et les largeurs HWHM en unité de fréquence angulaire (pulsation, en rad/s) avec les notations respectives " $\omega$ " et " $\Delta\omega$ ". De la même manière, les fréquences et les largeurs HWHM en unité de fréquence (en Hz) seront respectivement notées avec les notations " $\nu$ " et " $\gamma$ ".

### 3.2.1 Spectroscopie d'absorption directe

#### 3.2.1.1 Loi de Beer-Lambert

Une méthode simple de spectroscopie moléculaire consiste à envoyer directement une source de lumière accordable sur un échantillon de l'espèce à analyser, et à mesurer l'intensité lumineuse transmise en fonction de la longueur d'onde. On parle de spectroscopie par absorption directe. L'intensité lumineuse transmise à travers un échantillon en fonction de la pulsation  $\omega$  est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\omega) = I_0 e^{-\alpha(\omega)}, \quad (3.1)$$

avec  $I_0$  l'intensité incidente sur l'échantillon moléculaire et  $\alpha(\omega)$  l'absorbance du milieu. En supposant que l'espèce à analyser est un gaz parfait, l'absorbance pour une transition moléculaire à la pulsation  $\omega_0$  peut s'écrire de la manière suivante :

$$\alpha(\omega) = nLS_0\Phi(\omega - \omega_0) = \frac{p}{k_B T} L \cdot S_0 \cdot \Phi(\omega - \omega_0), \quad (3.2)$$

avec  $n$  la densité moléculaire du gaz,  $L$  la longueur d'absorption,  $S_0$  l'intensité de la raie à  $\omega_0$ ,  $p$  la pression,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température de l'échantillon, et  $\Phi(\omega - \omega_0)$  le profil de la raie d'absorption normalisée (l'aire sous la courbe vaut 1). On peut aussi définir  $\beta$  comme le coefficient d'absorption du gaz par unité de longueur, tel que

$$\beta(\omega_0) = \frac{\alpha(\omega_0)}{L}. \quad (3.3)$$

#### 3.2.1.2 Forme et largeur de raie

Parmi les phénomènes qui agissent sur la largeur de la raie d'absorption directe, on distingue les contributions homogènes (même effet sur toutes les molécules sondées) des



contributions inhomogènes (effet différent suivant la molécule considérée). Ces différentes contributions sont listées ci-après :

- **Élargissement naturel** : noté  $\gamma_e$  est lié au temps de vie fini  $\tau$  des molécules dans les états rovibrationnels sondés (mécanisme homogène), tel que  $\tau = A_i$ , où  $A_i$  est le coefficient d'Einstein défini comme le taux d'émission spontanée de l'état  $i$  vers tous les autres états possibles de la molécule. Cette désexcitation se traduit par un élargissement avec une contribution lorentzienne de largeur HWHM égale à  $\gamma_e = A_i/2\pi$ , typiquement inférieure à la centaine de Hz.
- **Élargissement Doppler** : la fréquence perçue par les molécules dépend de leur vitesse, et donc de leur agitation thermique (mécanisme inhomogène). Cet élargissement se traduit par un élargissement gaussien, dont le profil est donné par

$$\Phi_D(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\omega_D} e^{-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2}, \quad (3.4)$$

avec  $\Delta\omega_D$  la largeur à mi-hauteur (HWHM) de la raie causé par effet Doppler, telle que :

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} = \frac{\sqrt{\ln 2}}{c} \omega_0 u, \quad (3.5)$$

avec  $m$  la masse d'une molécule, et  $u = \sqrt{2k_B T/m}$  la vitesse la plus probable des molécules étudiées. Ainsi, une raie moléculaire de méthanol à 10,3  $\mu\text{m}$ , à une température de 20 °C, présentera une largeur Doppler HWHM de 32 MHz.

- **Élargissement collisionnel (par pression)** : les collisions interrompent la durée d'interaction cohérente entre la lumière et les molécules, et entraînent un élargissement de la raie moléculaire (mécanisme homogène). Le profil d'une raie limitée par un tel élargissement est lorentzien et donné par l'expression suivante :

$$\Phi_L(\omega - \omega_0, \Delta\omega_L) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_L}{(\omega - \omega_0)^2 + \Delta\omega_L^2}, \quad (3.6)$$

avec  $\Delta\omega_L$  la largeur HWHM de la forme de raie causée par les collisions, telle que [115] :

$$\Delta\omega_L = 2\pi \cdot B_p \cdot p, \quad (3.7)$$

avec  $B_p$  le coefficient d'élargissement par pression, typiquement de  $\sim 100$  kHz/Pa.

- **Élargissement par saturation (par puissance)** : un effet lié à la puissance du laser vient affecter la largeur homogène. Cet effet sera décrit plus en détail en section 3.2.2.

Pour la spectroscopie d'absorption directe, la résolution d'une raie est généralement limitée par l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel. Dans ce cas, la forme de raie obtenue par absorption directe est donnée par un profil de Voigt, qui est la convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne, correspondante respectivement à l'élargissement Doppler et collisionnel. Le profil de Voigt normalisé peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\Phi_V(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta\omega_L) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta\omega_D} \sqrt{\pi} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{(x-y)^2 + a^2} dy, \quad (3.8)$$

avec

$$a = \sqrt{2} \frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega_D} \quad (3.9)$$

et

$$x = \sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}. \quad (3.10)$$

Lorsque la contribution de l'élargissement Doppler ou de l'élargissement par pression est dominante, le profil de Voigt tend vers leurs profils respectifs, donnés par les expressions 3.4 et 3.6.

### 3.2.2 Spectroscopie d'absorption saturée

Dans cette section, nous décrivons le principe d'absorption saturée, avant de lister les sources d'élargissement des raies mesurées par absorption saturée.

#### 3.2.2.1 Principe de l'absorption saturée

L'absorption saturée permet de s'affranchir de l'effet Doppler. Son principe est illustré à la figure 3.1.

Comme illustré et expliqué en figure 3.1, une expérience d'absorption saturée consiste à superposer (non nécessairement sur un même axe) un faisceau sonde, et un faisceau pompe dans une enceinte contenant la molécule d'étude, et de mesurer le signal transmis du faisceau sonde. La spectroscopie d'absorption saturée permet de s'affranchir de l'effet Doppler en étant sensible uniquement aux molécules dont la vitesse est transverse au faisceau d'analyse.

#### 3.2.2.2 Forme et largeur de raie

Les différentes sources d'élargissement d'une raie mesurée par absorption saturée, dont plusieurs sont communes à l'absorption directe, sont listées ci-dessous.

- **Élargissement naturel.**
- **Élargissement collisionnel.**
- **Élargissement par saturation.**
- **Élargissement par temps de transit :** représente une limite physique liée au temps d'interaction fini entre la molécule et le laser. Cet élargissement est déjà inclus dans l'élargissement Doppler pour de l'absorption directe, et n'est donc pertinent que pour les mesures d'absorption saturée [116]. Le profil d'élargissement par temps de transit est complexe. Une approche perturbative menée par Bordé, Hall, Kunasz et Hummer a permis de déterminer le profil de raie d'un tel élargissement, et d'exprimer sa largeur HWHM par une formule phénoménologique donnée par [117] :

$$\gamma_t \simeq \frac{u}{8w_0}, \quad (3.11)$$

avec  $w_0$  la largeur de col du laser.

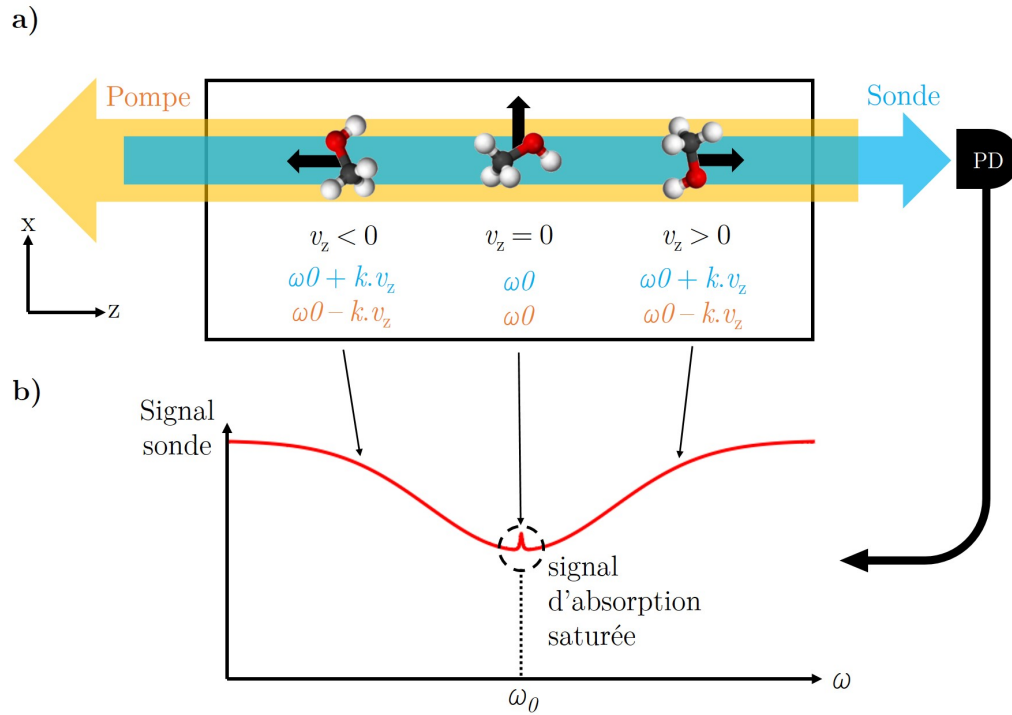


FIGURE 3.1 – Principe de l'absorption saturée. En figure a), un faisceau pompe et un faisceau sonde, superposés en contre-propagation suivant un axe  $z$ , sondent un gaz moléculaire dans une enceinte. Le faisceau sonde est mesuré par un photodétecteur et son signal est présenté en figure b). On considère une raie d'absorption à la fréquence  $\omega_0$ . Comme la fréquence d'excitation d'une molécule dépend de sa vitesse (effet Doppler), les molécules qui présentent une vitesse non nulle suivant l'axe  $z$  ( $v_z \neq 0$ ) sont excitées par le faisceau sonde et pompe à des fréquences différentes, respectivement à  $\omega_0 + k \cdot v_z$  et  $\omega_0 - k \cdot v_z$  avec  $k$  la norme du vecteur d'onde des faisceaux. On dit que les faisceaux excitent des molécules de classes de vitesse différentes. Dans ce cas, les molécules excitées par le faisceau sonde ne sont pas affectées par le faisceau pompe, et le signal du faisceau sonde suit un profil d'absorption directe. Néanmoins, les molécules de vitesse transverse aux deux faisceaux ( $v_z = 0$ ) sont excitées par les deux faisceaux à la fréquence  $\omega_0$  et on observe une réduction de l'absorption du faisceau sonde au centre de la raie d'absorption directe, c'est le signal d'absorption saturée. PD : photodétecteur.

Pour obtenir la largeur d'une raie mesurée par absorption saturée, nous pouvons considérer les hypothèses ci-dessous [118].

- Les collisions qui déphasent le dipôle de transition sont négligées.
- Les taux de relaxation des états rovibrationnels considérés sont égaux.
- L'élargissement collisionnel est grand devant l'élargissement par temps de transit.
- La forme de raie est lorentzienne.

Dans ce cas, la forme d'une raie sondée par une onde stationnaire<sup>1</sup> est une lorentzienne dont la largeur est donnée par le produit d'une contribution homogène  $\gamma_0 = \gamma_t + B_p \cdot p$  et d'une contribution associée à l'élargissement par saturation [118, 119] :

$$\gamma = \gamma_0 \sqrt{1 + s}, \quad (3.12)$$

avec  $s$  le paramètre de saturation défini par

$$s = \frac{P}{P_{\text{sat}}} = \frac{\Omega_R^2}{4\pi^2 \gamma_0^2}, \quad (3.13)$$

où  $P$  est la puissance du laser,  $P_{\text{sat}}$  la puissance de saturation, et  $\Omega_R$  la pulsation de Rabi exprimée par

$$\Omega_R = \frac{\mu_{12} E}{\hbar}, \quad (3.14)$$

avec  $\mu_{12}$  le moment dipolaire de transition et  $E$  l'amplitude du champ électrique. Enfin, on peut réexprimer le paramètre de saturation en fonction de la puissance du laser et de la pression avec les formules 3.13 et 3.14 par

$$s = K \frac{P}{(\gamma_t + B_p \cdot p)^2}, \quad (3.15)$$

avec  $K = \mu_{12}^2 / (2\pi^2 \varepsilon_0 \cdot c \cdot \hbar^2 \cdot S)$  où  $S = \pi w^2$  est la section efficace du laser, avec  $w$  le rayon à  $1/e^2$  de l'intensité du faisceau. Précisons une nouvelle fois que les formules 3.12, 3.13 et 3.15 relèvent d'approximations et ne sont plus valides lorsque l'élargissement par temps de transit limite la largeur de raie.

Dans le cas où le paramètre de saturation est trop bas, (haute pression, basse puissance), le signal d'absorption saturée est trop faible pour être détecté. À l'inverse lorsque le paramètre de saturation est trop élevé (faible pression, haute puissance), la raie d'absorption saturée est élargie et le niveau de signal est réduit. Finalement, un paramètre de saturation proche de 1 permet de maximiser le signal d'absorption saturée. Dans ce cas, l'amplitude du signal d'absorption saturée vaut environ 5 % de l'amplitude du signal d'absorption direct [118].

### 3.3 Dispositif expérimental du spectromètre à cavité Fabry-Perot

La figure 3.2 présente une vue d'ensemble de notre spectromètre.

---

1. Dans le cas où la puissance du faisceau sonde est petite devant celle du faisceau pompe, la largeur de la lorentzienne peut être approximée par  $\gamma = \frac{\gamma_0}{2} (1 + \sqrt{1 + s})$

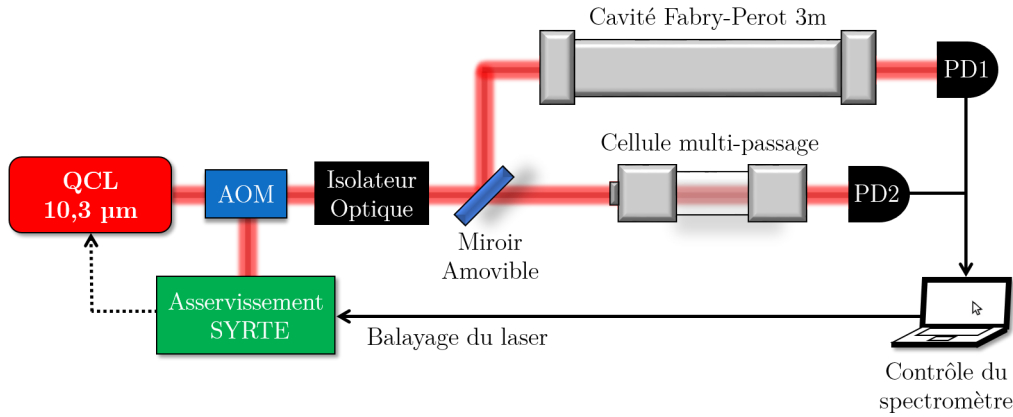


FIGURE 3.2 – Présentation du spectromètre à cavité Fabry-Perot. AOM : modulateur acousto-optique ; PD : photodétecteur ; QCL : laser à cascade quantique.

Dans cette section, nous caractériserons le faisceau en sortie de notre QCL, avant de décrire le trajet optique de ce dernier pour nos mesures de spectroscopie. Puis, nous présenterons la cellule multi-passages et comment celle-ci est utilisée dans notre spectromètre. Nous décrirons ensuite les caractéristiques de notre cavité Fabry-Perot, pour finalement expliquer comment notre cavité peut permettre d’améliorer, en terme de résolution et d’incertitude en fréquence sur les raies, les mesures de spectroscopie obtenues avec la cellule multi-passages.

### 3.3.1 Caractérisation du faisceau en sortie de QCL

En sortie du boîtier LLH du QCL, nous utilisons une lentille asphérique de focale 5,95 mm et de diamètre d’ouverture 7,6 mm. Celle-ci nous permet de récupérer  $\sim 90\%$  de la puissance du laser, soit typiquement  $\sim 30$  mW. Le col du faisceau se trouve à  $\sim 38$  cm de la lentille.

Le faisceau est donc légèrement coupé par la lentille de collimation, ce qui diffracte notre faisceau en une figure d’Airy, comme observé en figure 3.3 à l’aide d’une caméra infra-rouge de la marque Dataray (WinCamD-IR-BB). À l’aide de la caméra, nous avons réglé la monture de la lentille pour limiter les asymétries liées aux anneaux d’Airy.

Afin de caractériser notre faisceau et d’évaluer l’impact des franges d’Airy sur sa qualité, nous avons mesuré le facteur de qualité  $M^2$  sur ses deux axes, qui évalue sa divergence comparée à celle d’un faisceau gaussien. Cette valeur est reliée au demi-angle de divergence du faisceau  $\theta$  (demi-angle à  $1/e^2$  de l’intensité lumineuse) par la formule suivante :

$$\tan(\theta) = M^2 \frac{\lambda}{\pi w_0}, \quad (3.16)$$

avec  $w_0$  la taille du col du faisceau, définie comme le rayon à  $1/e^2$  de l’intensité à son point de focalisation, et  $\lambda$  la longueur d’onde. De plus, la largeur  $w$  du col d’un faisceau à une position  $z$  de l’axe optique, est donnée par l’expression suivante :

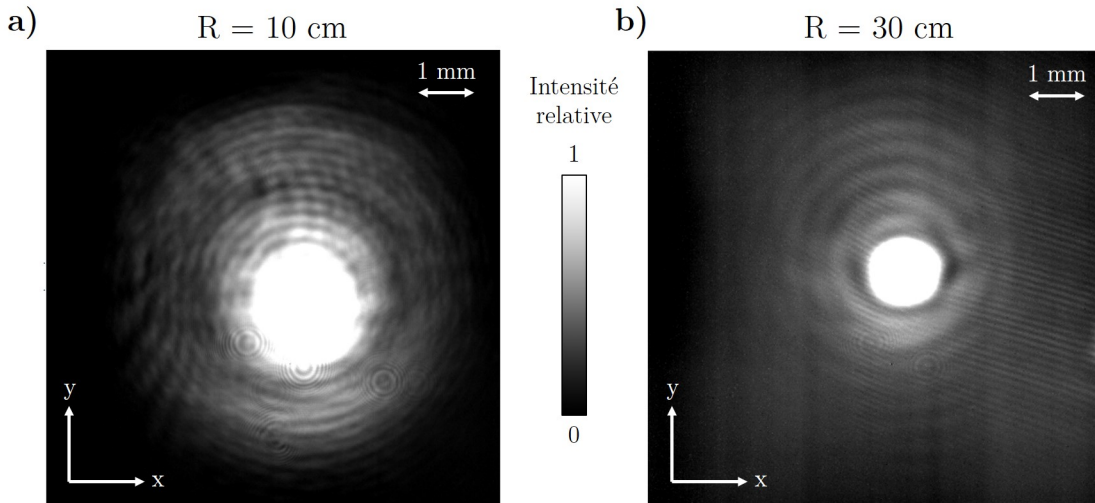


FIGURE 3.3 – Profil transverse du faisceau en sortie de la lentille de collimation du laser a) à 10 cm de la lentille, on distingue des anneaux de diffraction qui composent la tache d’Airy ; b) à 30 cm de la lentille, proche du col, les anneaux d’Airy ont une périodicité spatiale plus importante et le faisceau est davantage focalisé.

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left( \frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2}, \quad (3.17)$$

avec  $z_0$  la position du col.

Nous mesurons la largeur du faisceau en différentes positions autour de son col. Les résultats de la mesure sont présentés en figure 3.4. Nous utilisons ensuite la formule 3.17 pour ajuster nos données et retrouver les paramètres de notre faisceau (l’ajustement est réalisé avec la méthode des moindres carrés décrite en début d’annexe L).

On observe que pour les mesures loin du col, la tache centrale est plus large que nos ajustements, à cause des anneaux d’Airy qui élargissent notre faisceau. On retrouve l’ellipticité du QCL en sortie de lentille de collimation avec un faisceau plus divergent sur l’axe vertical. On remarque aussi que les positions des cols suivant les 2 axes sont décalées de 5 mm. Nos mesures sont en bon accord avec celles de la thèse précédente [42], réalisées avec la méthode du knife-edge.

### 3.3.2 Trajet optique du QCL et couplage dans la cavité Fabry-Perot

La figure 3.5 présente le trajet optique du faisceau du QCL utilisé pour la spectroscopie.

Après la lentille de collimation  $L_0$ , un modulateur acousto-optique (AOM) permet de séparer la puissance entre la chaîne d’asservissement et la partie spectroscopie, en utilisant respectivement les ordres de diffraction 0 et -1. L’utilisation d’un AOM décale alors la fréquence du QCL dans la cavité de  $\Delta_{\text{AOM}} = -39,47$  MHz. La fréquence du QCL dans la cavité peut s’exprimer à partir de la formule 2.26, telle que

$$\nu_{\text{QCL}}^{\text{AOM}} = \nu_{\text{QCL}} + \Delta_{\text{AOM}} = \frac{P}{N} (\nu_{\text{ref}} - f_{\text{EOM}} + \Delta_1 \pm \Delta_2) \pm \Delta_3 + \Delta_{\text{AOM}}. \quad (3.18)$$

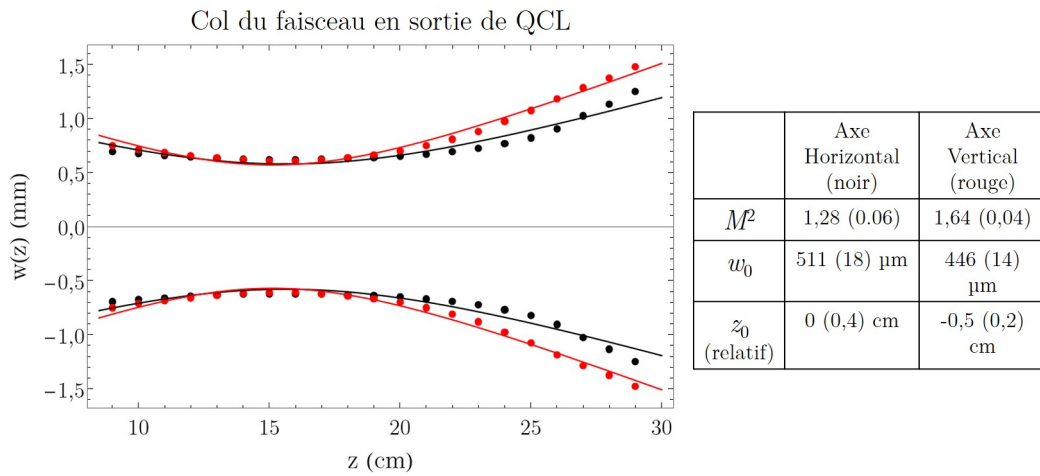


FIGURE 3.4 – Mesure de la largeur du faisceau du QCL autour de son col, après la lentille de collimation sur l’axe horizontal (noir) et vertical (rouge). La largeur du faisceau  $w(z)$  est tracée en fonction de la position  $z$  le long de l’axe optique (origine arbitraire). Les points et les traits pleins sont respectivement les données et les ajustements.

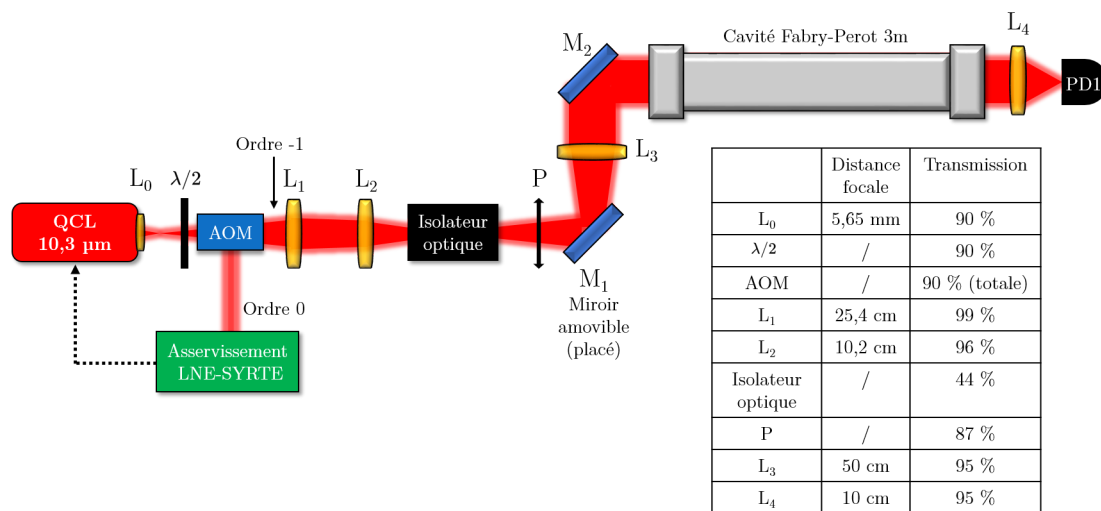


FIGURE 3.5 – Trajet optique du QCL et couplage optique dans la cavité Fabry-Perot. AOM : modulateur acousto-optique ;  $L_i$  : lentilles ;  $M_i$  : miroirs ; PD : photodétecteur ; P : polariseur ; QCL : laser à cascade quantique ;  $\lambda/2$  : lame demi-onde.

Le synthétiseur pilotant l'AOM est calibré sur une référence RF à 10 MHz du LPL ou du LNE-SYRTE. De cette manière le bruit de fréquence du QCL n'est pas affecté par l'AOM. Nous plaçons l'AOM là où le faisceau a un diamètre d'environ 3 mm pour maximiser son efficacité dans l'ordre -1 (d'après le constructeur). De plus, une lame demi-onde permet d'orienter la polarisation verticale du laser en polarisation horizontale pour maximiser l'efficacité de l'AOM dans l'ordre -1. La lame d'onde et l'AOM ont tous les deux une transmission mesurée à 10,3  $\mu\text{m}$  de 90 %. La répartition de puissance typique entre la partie asservissement et la partie spectroscopie est respectivement de 80 % ( $\sim 24$  mW) et 20 % ( $\sim 6$  mW) de la puissance transmise. En augmentant la puissance électrique de l'AOM, la puissance dans l'ordre -1 peut atteindre au maximum 38 % de la puissance transmise ( $\sim 12$  mW).

Un isolateur optique permet de réduire les retours optiques, qui proviennent principalement de la cavité Fabry-Perot. Les effets de l'isolateur sur les retours sont illustrés en annexe I. Nous utilisons un isolateur de chez Innovation Photonics à 10,3  $\mu\text{m}$  (modèle FIO-5-10.3-EW), composé de deux polariseurs et d'un rotateur de Faraday dont l'ouverture est de 4,5 mm. Deux lentilles  $L_1$  et  $L_2$  permettent de générer un col d'environ 200  $\mu\text{m}$  au centre du rotateur de Faraday. Le montage complet de notre isolateur optique a une transmission de 44 %. Placer l'isolateur du côté spectroscopie plutôt qu'en sortie de QCL nous permet de ne pas perdre de puissance pour l'asservissement du QCL.

Nous avons mesuré une atténuation des retours supérieure à 30 dB avec l'isolateur. Notons que toutes les optiques sont légèrement inclinées par rapport à l'axe optique pour contrer les réflexions spéculaires. Nous avons ainsi éliminé tout effet visible des retours optiques sur nos signaux.

En sortie d'isolateur, un polariseur noté P est utilisé pour contrôler la puissance envoyée en entrée de cavité. Puis, le faisceau est réfléchi par un miroir amovible qui peut être abaissé pour acheminer le faisceau jusqu'à la cellule multi-passages, comme nous le verrons en section 3.3.4. Ce montage permet d'envoyer en entrée de cavité une puissance typique de 2 à 3 mW.

On s'intéresse maintenant au couplage du faisceau du QCL dans la cavité, constituée d'un miroir plan en entrée et d'un miroir concave en sortie dont le rayon de courbure est de 100 m. Ces deux miroirs en ZnSe ont une réflectivité de  $\sim 98$  % à 10,3  $\mu\text{m}$ . Ils possèdent une couche antireflets sur leurs faces extérieures, ainsi qu'un coin optique de  $\sim 2$  mrad. Les miroirs sont distants de  $L = 3,000$  (0,001) m. Le plan de cette cavité est disponible dans la thèse de Christophe Daussy [12]. Pour que notre faisceau soit correctement couplé, le col du faisceau doit se trouver à la position du miroir plan, et le rayon de courbure du faisceau à 3 m du col doit être de  $R = 100$  (1) m, adapté au miroir de sortie. Or le rayon de courbure d'un faisceau gaussien à une distance  $z$  du col est donné par :

$$R_c(z) = z \left( 1 + \left( \frac{z_R}{z} \right)^2 \right), \quad (3.19)$$

avec  $z_R$  la longueur de Rayleigh, exprimée par :

$$z_R = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda \cdot M^2}. \quad (3.20)$$



On en déduit la condition suivante sur le col du faisceau :

$$w_0 = \sqrt{\frac{M^2 \cdot \lambda L}{\pi}} \sqrt{\frac{R}{L} - 1}. \quad (3.21)$$

À partir des facteurs de qualité mesurés en sortie de QCL (section 3.3.1), on calcule des largeurs de col adaptées pour le couplage dans la cavité grâce à la formule 3.21. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.1. Pour ces calculs, on considère une longueur d'onde sur toute la plage de fonctionnement du QCL, de  $\lambda = 10,31 (0,04) \mu\text{m}$ . Finalement les incertitudes sur la largeur du col sont limitées par celles du  $M^2$ .

TABLE 3.1 – Calcul de la largeur de col du QCL en entrée de cavité, suivant l'axe horizontal  $x$  et vertical  $y$ .

	$w_{0x}$	$w_{0y}$
col en entrée	8,5 (0,2) mm	9,6 (0,2) mm

Pour créer un col adapté en entrée de cavité, nous utilisons 3 lentilles  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ . Nous avons enregistré le profil d'intensité du QCL en entrée et en sortie de cavité, grâce à notre caméra infrarouge. Comme les faisceaux ont une taille supérieure au capteur de la caméra, nous avons placé une lentille avant la caméra pour réduire la taille du profil en le focalisant. Les formes de faisceau sont donc à considérer qualitativement. Les résultats sont présentés en figure 3.6.

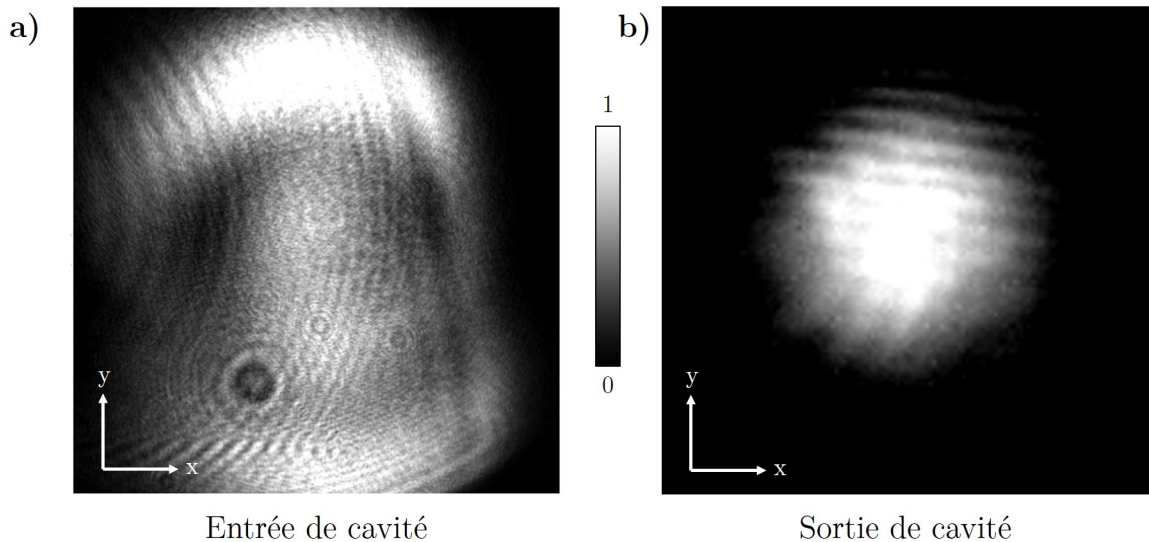


FIGURE 3.6 – Profil d'intensité du faisceau du QCL a) en entrée et b) en sortie de cavité.

Sur le faisceau en entrée de cavité à la figure 3.6a), on distingue une tache centrale et un anneau d'Airy très large. Par ailleurs, le faisceau observé a un diamètre d'environ 2 cm. La cavité filtre ensuite le faisceau de manière à ce que seule la puissance du faisceau couplée dans le mode de cavité soit transmise. Le faisceau dans la cavité est donc parfaitement gaussien ( $M^2 = 1$ ) avec un rayon compris entre 7,4 mm (col sur le

miroir d'entrée) et 7,6 mm (sur le miroir de sortie). Notons que le faisceau est coupé par l'ouverture de la PZT du miroir de sortie dont l'ouverture est de  $\sim 3,4$  cm (voir section 3.3.3).

Le faisceau en sortie est focalisé par  $L_4$  sur un photodétecteur MIR avec un col mesuré à 60  $\mu\text{m}$ , permettant de collecter la quasi totalité de la puissance optique (détails en annexe J). Nous utilisons un photodétecteur de chez Teledyne Judson Technologies, en tellure de mercure-cadmium (MCT) refroidis à l'azote liquide (77 K). L'utilisation d'un préampli nous donne un signal en tension avec une conversion de 2,4  $\mu\text{W}/\text{V}$ . Nous limiterons la puissance envoyée sur notre détecteur en travaillant à des tensions inférieures à 2 V (4,8  $\mu\text{W}$ ). Pour injecter des puissances élevées dans la cavité sans saturer le détecteur, nous utilisons des lames d'atténuation que nous plaçons en sortie de cavité.

Comme montré en figure 3.6b), la cavité Fabry-Perot filtre le mode du faisceau, dont le profil d'intensité en sortie est beaucoup plus gaussien et ne présente plus d'anneaux d'Airy. En supposant que le faisceau en sortie de cavité est parfaitement gaussien, on calcule son rayon à 0,8 cm. Nous avons mesuré le profil longitudinal du faisceau en sortie de cavité, derrière la lentille  $L_4$ . Les résultats sont présentés en figure 3.7.

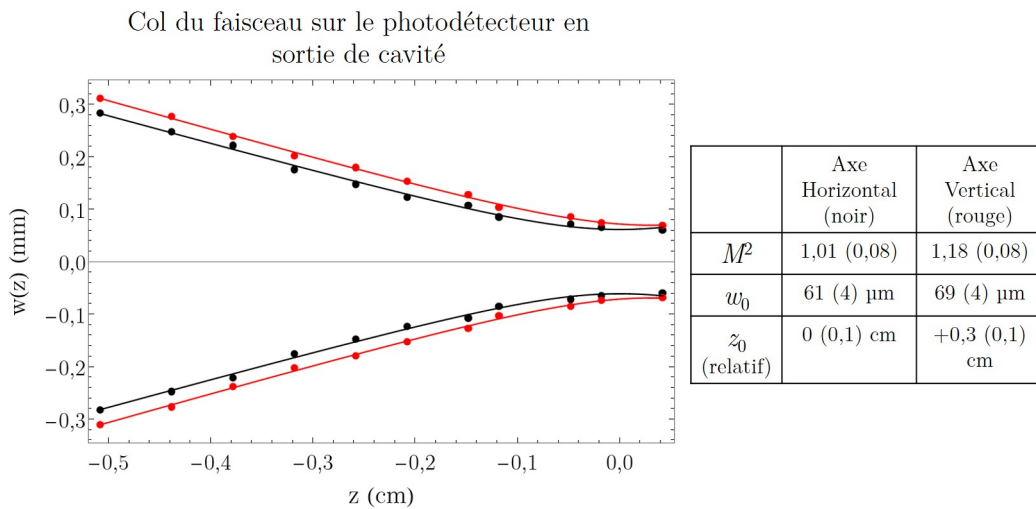


FIGURE 3.7 – Mesure de la largeur du faisceau du QCL sur au niveau du photodétecteur en sortie de cavité sur l'axe horizontal (noir) et vertical (rouge). La largeur du faisceau  $w(z)$  est tracée en fonction de la position  $z$  le long de l'axe optique (origine arbitraire). Les points et les traits pleins sont respectivement les données et les ajustements.

Pour chaque axe, le facteur de qualité est meilleur que celui du faisceau initial du QCL, mettant en valeur la qualité de filtrage de notre cavité. De la même manière, les cols ont des largeurs et des positions similaires, contrairement au faisceau initial. Néanmoins, on observe toujours une légère ellipticité du faisceau suivant l'axe vertical.

À cause des anneaux d'Airy, de l'ellipticité du faisceau, et de la coupure par le miroir d'entrée de cavité, la transmission maximale de la cavité est de 10 %. L'utilisation d'une lentille de collimation plus adaptée, ou d'une lentille cylindrique pour compenser l'ellipticité du faisceau pourrait permettre d'améliorer le mode du faisceau du QCL et d'augmenter la transmission de la cavité.

### 3.3.3 Asservissement de la cavité Fabry-Perot

Pour balayer le QCL en fréquence et mesurer des raies moléculaires, la fréquence du mode de la cavité doit être stabilisée sur la fréquence  $\nu_{\text{QCL}}^{\text{AOM}}$  (formule 3.18), pour que la transmission du QCL par la cavité soit toujours maximale. Comme illustré sur la figure 3.8, le miroir de sortie de notre cavité est monté sur une céramique PZT constituée d'une partie longue et d'une partie courte qui permettent d'appliquer respectivement une modulation lente et rapide sur la longueur de la cavité. La partie longue est alimentée par un générateur à haute tension à 1 kV et contrôlée par un boîtier d'alimentation fabriqué au LPL, qui permet de contrôler manuellement la longueur de cavité, ou d'asservir la longueur de cavité à partir d'un signal de correction.

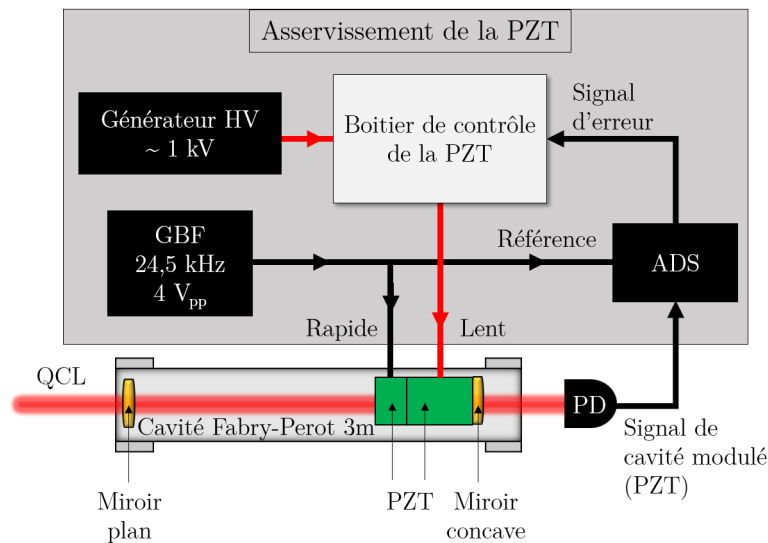


FIGURE 3.8 – Principe d'asservissement de la cavité sur le signal de transmission du QCL. ADS : amplificateur à détection synchrone ; GBF : générateur de basses fréquences ; HV : haute-tension ; PD : photodétecteur MCT ; PZT : céramique piézo-électrique ; QCL laser à cascade quantique.

On module la longueur de la cavité en appliquant un signal de 24,5 kHz à 4 V pic-pic sur la PZT courte, ce qui se traduit par une modulation d'amplitude du signal mesuré par le photodétecteur. Ce signal est démodulé par un amplificateur à détection synchrone (ADS) pour obtenir un signal d'erreur. Ce dernier permet de stabiliser le mode de la cavité sur la fréquence du QCL, par rétroaction sur la longue PZT à l'aide d'un proportionnel-intégrateur intégré au boîtier de contrôle [25]. Finalement, le QCL peut être balayé en continu sur 50 MHz, limité par la course de la PZT de 50 MHz. Pour continuer un balayage en fréquence lorsque la PZT atteint ses limites, il est nécessaire de déverrouiller et de déplacer manuellement la PZT pour stabiliser le mode voisin sur la fréquence du QCL.

### 3.3.4 Utilisation de la cellule multi-passages

Comme expliqué en section précédente, l'accordabilité de notre cavité Fabry-Perot est limitée à 50 MHz par la course de la PZT de son miroir de sortie. Nous nous servons alors de la cellule multi-passages utilisée lors de la thèse précédente, pour profiter de l'accordabilité de 1,3 GHz du QCL et facilement identifier les raies moléculaires. La cellule

multi-passages est de type Herriot astigmatique, de chez Aerodyne Research (modèle AMAC-36) [120]. Sa structure est présentée à la figure 3.9a).

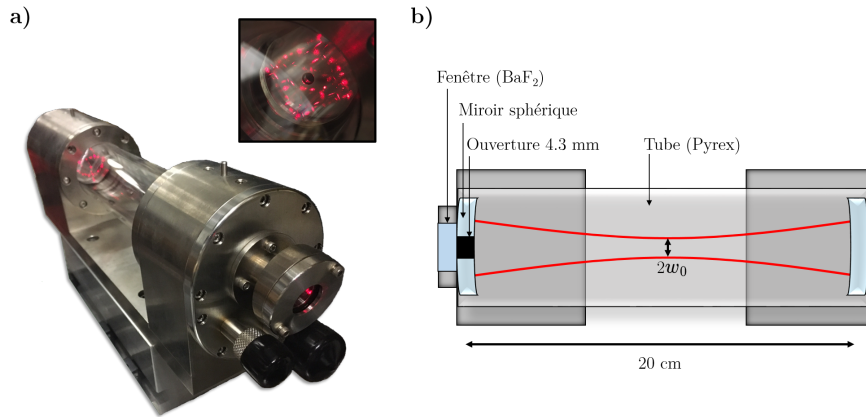


FIGURE 3.9 – La figure a) présente la cellule multi-passages et le motif formé sur le miroir d'entrée par les réflexions du faisceau sur les miroirs à l'aide d'un laser He-Ne. La figure b) présente une coupe longitudinale de la cellule.

Cette cellule est constituée de 2 miroirs concaves identiques en  $\text{BaF}_2$  de réflectivité  $\sim 99,2\%$  pour des longueurs d'onde de 3 à 10  $\mu\text{m}$ . Ces miroirs ont un rayon de courbure de  $\sim 20$  cm et sont séparés de 20 cm dans une cellule en Pyrex. Un laser incident entre et sort de la cellule en traversant une fenêtre en  $\text{BaF}_2$  et une ouverture au centre du miroir d'entrée de 4,3 mm de diamètre. Ce système permet à notre laser d'effectuer 182 passages entre les miroirs avant de ressortir, correspondant à une distance optique de 36,4 m. À partir des facteurs  $M^2$  de notre QCL (figure 3.4), on peut calculer la largeur de col du faisceau du QCL couplé à l'aide de la formule 3.21. Les cols obtenus sont de  $\sim 0,7$  et  $\sim 0,9$  mm, respectivement pour l'axe horizontal et vertical.

La figure 3.10 présente le montage optique utilisé pour former un tel col au centre de la cellule. Bien que nous utilisions cette cellule principalement pour des mesures d'absorption directe, nous avons gardé une configuration d'absorption saturée avec un faisceau pompe et sonde.

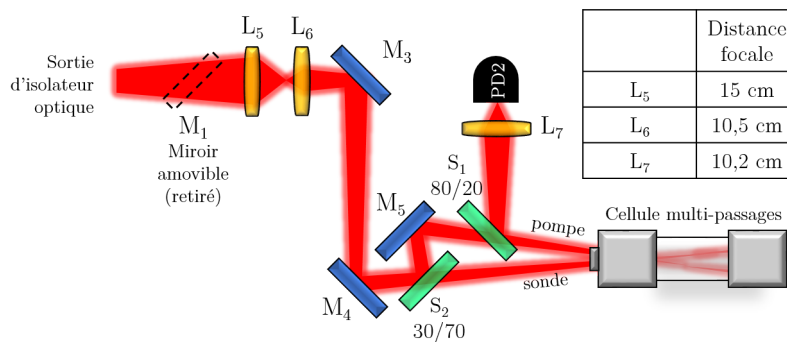


FIGURE 3.10 – Montage optique avec la cellule multi-passages.  $L_i$  : lentilles ;  $M_i$  : miroirs ; PD : photodétecteur ;  $S_i$  : séparatrices.

Un télescope composé de 2 lentilles  $L_5$  et  $L_6$  permet de créer un col d'environ 0,8 mm au centre de la cellule, d'après nos simulations. Le faisceau pompe et sonde sont produits

grâce aux séparatrices  $S_1$  et  $S_2$ , de transmission/réflexion respectives 30/70 et 80/20. Le faisceau sonde est donc transmis par  $S_2$  et réfléchi par  $S_1$  avant d'être focalisé par la lentille  $L_7$  sur le photodétecteur PD2. Le faisceau pompe est quant à lui réfléchi par  $S_2$  et transmis par  $S_1$ . Cette configuration nous permet de collecter une puissance sur le détecteur de quelques  $\mu\text{W}$ .

Toutefois, à cause de la géométrie de la cellule, nous observons des franges d'interférences sur le signal de sortie. Ces interférences sont typiquement observées dans les cellules multi-passages, et sont causées par une diffusion de la lumière sur les miroirs [120].

### 3.3.5 Caractérisation de la cavité Fabry-Perot

Déterminons à présent les principales caractéristiques de notre cavité, à savoir son intervalle spectral libre (ISL), sa longueur d'absorption effective, sa finesse et la réflectivité de ses miroirs. Tout d'abord comme la longueur de la cavité est de 3 m, son ISL est donnée par l'expression  $c/(2L)$  et vaut 50 MHz.

D'après la formule 3.2, l'absorbance du QCL par un gaz moléculaire peut s'exprimer en fonction de la longueur d'absorption. On s'intéresse à la raie rovibrationnelle  $P(E,co,0,2,33)$  du méthanol, que l'on mesure par absorption directe. Cette raie présente en effet la propriété d'être relativement intense et isolée par rapport aux autres raies (chapitre 4). En mesurant l'absorption à résonance du QCL par cette raie, en fonction de la pression dans la cavité, on peut mesurer l'absorbance du gaz de méthanol pour cette transition en comparant le signal avec et sans méthanol. Les résultats sont présentés à la figure 3.11.

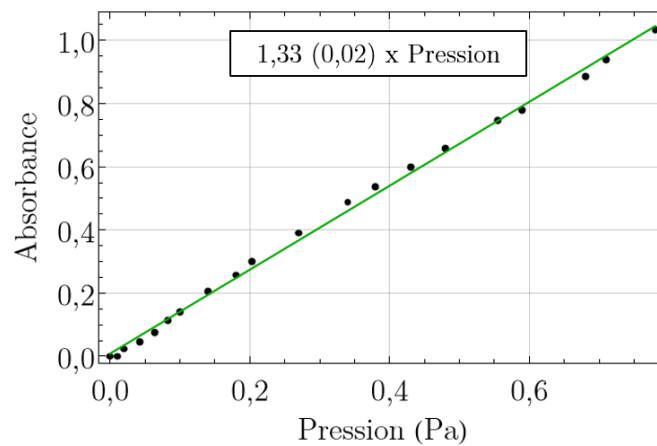


FIGURE 3.11 – Absorbance de la raie  $P(E,co,0,2,33)$  du méthanol en fonction de la pression dans la cavité Fabry-Perot de 3 m. La valeur encadrée correspond à l'ajustement des données par une fonction linéaire, la valeur entre parenthèses est l'erreur de l'ajustement sur la pente.

En notant  $a = 1,33 (0,02) \text{ Pa}^{-1}$  la dépendance de l'absorbance avec la pression, on utilise ensuite la formule 3.2 pour déterminer la longueur d'absorption effective de la cavité en fonction de l'absorbance, telle que

$$L_{\text{eff}} = \frac{a \cdot k_B \cdot T}{S_0 \cdot \Phi(\bar{\nu}_0)}, \quad (3.22)$$

avec  $S_0$  et  $\bar{\nu}_0$  respectivement l'intensité et la fréquence centrale de la raie. Pour le calcul de  $L_{\text{eff}}$ , on utilise les valeurs obtenues en absorption saturée dans la cellule multi-passages lors des précédents travaux, soit  $\bar{\nu}_0 \sim 971,762 \text{ cm}^{-1}$  et  $S_0 \sim 4,08 \times 10^{-22}$  [42]. Finalement, nous déterminons une longueur effective d'absorption pour la cavité de  $\sim 295 \text{ m}$ , ce qui est près de 10 fois plus que la cellule multi-passages (36,4 m).

On peut calculer la finesse de la cavité à partir de la réflectivité des miroirs :

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}. \quad (3.23)$$

On calcule une finesse de 154. Enfin, la longueur effective d'absorption de la cavité peut s'exprimer en fonction de sa finesse avec la formule suivante [121] :

$$L_{\text{eff}} = L \frac{2\mathcal{F}}{\pi}, \quad (3.24)$$

La longueur effective d'absorption calculée de cette manière nous donne  $\sim 294 \text{ m}$ , ce qui est similaire à la valeur trouvée avec la formule 3.22. On peut rassembler les différentes caractéristiques de la cavité dans le tableau 3.2.

TABLE 3.2 – Propriétés de la cavité Fabry-Perot et du QCL.

Type (rayon de courbure)	Plano-concave (100 m)
Longueur $L$	3 m
Réflectivité miroirs $R$	98 %
Accordabilité avec la PZT	> 50 MHz
ISL	50 MHz
largeur des modes (FWHM)	$\sim 300 \text{ kHz}$
Finesse mesurée $\mathcal{F}$	154
Longueur d'absorption $L_{\text{eff}}$	$\sim 295 \text{ m}$
Transmission cavité $T_c$	10 %
Puissance d'entrée $P_e$	< 5 – 6 mW
Puissance de sortie $P_e$	< 500 – 600 $\mu\text{W}$
Puissance intra-cavité $P_{\text{intra}}$	< 30 mW
Taux de fuite	$1,7 \times 10^{-6} \text{ Pa/s}$

L'expression de la puissance intra-cavité  $P_{\text{intra}}$  est donnée par la formule suivante, si

l'on néglige les pertes des miroirs [122] :

$$P_{\text{intra}} = \frac{1}{T_m} e^{2\beta(\bar{\nu}_0) \cdot L} \cdot P_s \simeq \frac{1}{T_m} \cdot P_e \cdot T_c, \quad (3.25)$$

avec  $L$  la longueur de la cavité (3m),  $T_m$  la transmission du miroir (2 %),  $T_c$  la transmission de la cavité et  $P_s$  la puissance en sortie de cavité. Dans notre cas, la valeur de  $2\beta(\bar{\nu}_0) \cdot L$  est typiquement inférieure à  $10^{-2}$ , on pourra donc négliger l'absorption du gaz dans le calcul de la puissance intra-cavité, d'où l'approximation dans l'expression 3.25. Nous travaillerons donc avec des puissances intra-cavité pouvant atteindre  $\sim 30$  mW lorsque l'AOM fonctionne à puissance maximale. Notons que cette puissance peut encore être améliorée en améliorant le couplage du QCL dans la cavité, qui permet actuellement de ne transmettre que  $T_c \sim 10$  % de la puissance.

Enfin, notre système de pompage permet d'atteindre un vide de quelques  $10^{-7}$  mbar, ce qui est suffisant pour nos mesures de spectroscopie à basse pression de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  mbar ( $10^{-3}$  à 1 Pa). Nous avons mesuré son taux de fuite à  $\sim 1,7 \times 10^{-6}$  Pa/s.

### 3.3.6 Avantages de la cavité Fabry-Perot par rapport à la cellule multi-passages

Dans cette section, nous listons les avantages de la cavité Fabry-Perot par rapport à la cellule multi-passages.

- Le rayon du faisceau utilisé en cellule multi-passages est d'environ  $\sim 0,8$  mm, correspondant à un élargissement HWHM par temps de transit de  $\sim 78$  kHz d'après la formule 3.11, et  $> 100$  kHz expérimentalement. Dans la cavité, le faisceau du QCL a un rayon d'environ  $\sim 9$  mm, correspondant à un élargissement par temps de transit 10 fois meilleur de  $\sim 7$  kHz. La géométrie de notre cavité permet donc potentiellement d'améliorer la résolution des raies moléculaires d'un facteur  $\sim 10$ .
- Dans la cellule multi-passages, les formes de raie sont soumises à d'importants effets systématiques qui limitent l'incertitude sur la fréquence des transitions moléculaires. L'utilisation de la cavité Fabry-Perot devrait permettre de fortement réduire ces effets, qui seront discutés en détail au chapitre suivant (section 4.5.2).
- La longueur effective d'absorption de la cavité est 10 fois plus grande que celle de la cellule multi-passages, ce qui nous permettrait, à bruit de mesure égal, d'améliorer le SNR de nos signaux moléculaires d'un facteur 10 par rapport à ceux mesurés en cellule multi-passages. En conséquence, notre cavité nous permettrait de détecter des raies moléculaires d'intensité faibles, non observables en cellule multi-passages.
- L'effet surtension de la cavité (build-up effect) permet de soumettre les molécules à des puissances laser bien plus grandes que la puissance en entrée de cavité, et donc que la puissance en MPC. Dans notre cas, notre système permet d'atteindre une puissance intra-cavité de 30 mW, là où elle n'est que de l'ordre du mW pour la cellule multi-passages, soit une puissance disponible 30 fois supérieure pour sonder et saturer les molécules. Comme discuté en section 3.2.2.2, il est nécessaire d'avoir un paramètre de saturation proche de 1 pour maximiser un signal d'absorption saturée. L'effet de surtension de la cavité devrait permettre d'apporter la puissance nécessaire pour saturer des molécules de complexité croissante et ouvrir les méthodes de métrologie des fréquences à des espèces de plus en plus complexes dont les intensités sont plus faibles et sont donc plus difficiles à saturer.



## 3.4 Utilisation du spectromètre à cavité Fabry-Perot pour des mesures d'absorption saturée

Dans cette section, nous décrivons comment utiliser notre spectromètre. Nous commencerons par décrire comment régler la fréquence du QCL autour de la fréquence de résonance de la raie à étudier, à l'aide de la cellule multi-passages. Puis nous présenterons la méthode de mesure de la raie d'absorption saturée à l'aide d'une modulation en fréquence et d'une détection synchrone. Enfin, nous présenterons les différentes sources de déformation des raies mesurées, liées à la méthode de mesure.

### 3.4.1 Procédure de réglage de la fréquence du QCL pour sonder une raie moléculaire

Grâce à un programme maison en C# (détaillé dans [42]), un ordinateur pilote l'OLO pour balayer le QCL en fréquence. L'intensité du QCL transmis par la cavité est ensuite mesurée, enregistrée et visualisée par le même ordinateur, comme montré en figure 3.12.

Supposons que l'on souhaite localiser le signal d'absorption saturée d'une raie moléculaire, et que l'on connaisse la fréquence de cette raie avec une incertitude de quelques dizaines de MHz (comme c'est typiquement le cas pour les fréquences de raie dans la base de données HITRAN). D'abord, nous réglons la fréquence du QCL libre avec une incertitude de  $\pm 6$  MHz sur la raie à étudier en ajustant sa température et son courant, à l'aide de notre analyseur de spectre optique utilisé en section 2.4.3.4. Puis nous utilisons la cellule multi-passages à une pression de plusieurs Pa et une puissance d'entrée de plusieurs mW. Le signal en sortie de cellule est affiché sur un oscilloscope, afin de régler la fréquence du QCL libre en ajustant son courant autour du maximum d'absorption de la raie Doppler.

Le QCL est ensuite asservi proche du maximum d'absorption de la raie, et transmis dans la cavité. Celle-ci est asservie sur le signal du QCL, comme décrit en section 3.3.3. En balayant le QCL en fréquence par ordinateur, l'accordabilité de  $\sim 50$  MHz de la cavité est alors suffisante pour trouver le maximum d'absorption de la raie Doppler et observer le signal d'absorption saturée.

### 3.4.2 Spectroscopie d'absorption saturée mesurée par modulation de fréquence

Pour détecter le signal d'absorption saturée et augmenter son rapport signal-à-bruit, nous utilisons la technique de la modulation de fréquence et de la démodulation à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone (ADS, de chez Stanford Research Systems modèle SR830 dans notre cas).

Nous présentons en figure 3.12 le montage expérimental permettant de détecter et de mesurer le signal d'absorption saturée d'une raie moléculaire par modulation et démodulation de fréquence.

La PLL qui permet de stabiliser notre QCL avec le battement  $\Delta_3$  est référencée par un DDS à 77 MHz (section 2.4.3.1). En modulant le signal de ce DDS en fréquence, comme la fréquence de modulation typique (2 kHz) est dans la bande passante de la PLL (typiquement  $\sim 300$  kHz), alors le QCL recopie cette modulation. En notant respectivement  $f_m$  et  $f_{dev}$  la fréquence de modulation et la déviation de fréquence (amplitude simple), on peut exprimer la fréquence modulée du QCL en entrée de cavité de la manière



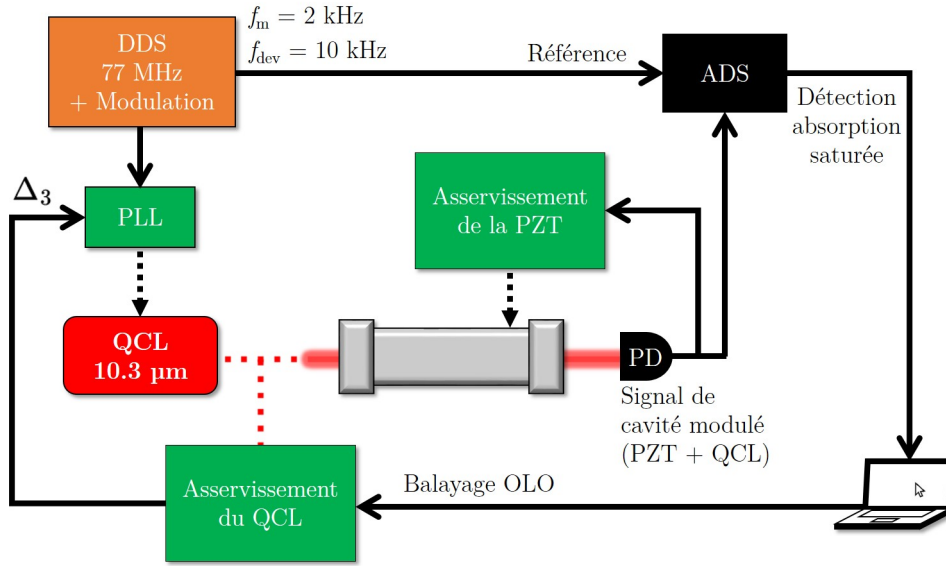


FIGURE 3.12 – Détection d'une raie moléculaire par modulation de fréquence et détection synchrone. La fréquence de modulation et la déviation de fréquence typique appliquée est respectivement  $f_m = 2$  kHz et  $f_{dev} = 10$  kHz. ADS : amplificateur à détection synchrone ; DDS : synthétiseur digital direct ; OLO : oscillateur locale ; PD : photodétecteur ; PLL : boucle à verrouillage de phase ; PZT : céramique piézo-électrique ; QCL : laser à cascade quantique.

suivante :

$$\nu_m(t) = \nu_0 + f_{dev} \cdot \cos(2\pi f_m \cdot t), \quad (3.26)$$

avec  $\nu_0$  la fréquence de la porteuse. De cette manière, lorsque la fréquence du QCL se trouve proche d'une raie, l'intensité lumineuse mesurée par le photodétecteur dépend de la fréquence, et suit le profil de la raie d'absorption, proche d'une lorentzienne pour un signal d'absorption saturée (section 3.2.2.2). En supposant que la fréquence de modulation et la déviation de fréquence soient petites devant la largeur de la raie [123], on peut exprimer cette intensité lumineuse en réalisant un développement de Taylor en  $\nu_0$ , tel que

$$I(\nu_m(t)) = I(\nu_0) + f_{dev} \cdot I'(\nu_0) \cos(2\pi f_m \cdot t) + \frac{f_{dev}^2 \cdot I''(\nu_0)}{2} \cdot \cos^2(2\pi f_m \cdot t) + \dots \quad (3.27)$$

Cette intensité est ensuite convertie en tension par le photodétecteur avec une caractéristique  $\eta = 2,4 \mu\text{W}/\text{V}$ . Ce signal est démodulé grâce à un ADS. Ce dernier est référencé sur le signal de modulation du DDS à la fréquence  $f_m$ , en phase avec le signal d'entrée. On parlera de détection de première harmonique. La tension en sortie d'ADS mesurée par ordinateur peut s'exprimer par

$$V_{mesure}(\nu_0) = G_{ADS} \cdot f_{dev} \cdot V'_{AS}(\nu_0), \quad (3.28)$$

avec  $V'_{AS}(\nu_0) = I'(\nu_0)/\eta$  la tension du signal optique mesurée par le photodétecteur à la fréquence  $f_m$ , et  $G_{ADS} = 10/(2\sqrt{2} \cdot ss)$  un gain de l'ADS (sans unité) où  $ss$  est la sensibilité

de l'amplificateur (en Volts)<sup>1</sup>.

Ce signal est filtré par un filtre passe-bas avec une constante de temps notée  $\tau_D$  et une pente réglable, choisie à -12 dB/octave (= -40 dB/decade). La bande passante équivalente de bruit (ENBW : Equivalent Noise Bandwidth) pour une telle pente vaut  $1/(8\tau_D)$ . Le bruit de tension est ainsi filtré permettant d'améliorer le SNR du signal moléculaire.

Ainsi, le système présenté à la figure 3.12 nous permet de mesurer et d'enregistrer la dérivée du signal d'absorption saturée en effectuant un balayage en fréquence du QCL. Dans la suite, nous représenterons les spectres avec l'échelle en ordonnée  $y_{AS}$  suivante :

$$y_{AS}(\nu_0) = \frac{f_{\text{dev}} \cdot V'_{AS}(\nu_0)}{V_{DC}}, \quad (3.29)$$

avec  $V_{DC}$  la tension mesurée par le photodétecteur loin de la raie d'absorption Doppler (signal sans absorption). Cette échelle, qui correspond au signal normalisé à l'entrée de l'ADS, nous permet de représenter le signal d'absorption indépendamment des paramètres de l'ADS.

De la même manière, il est possible de mesurer la dérivée seconde et troisième du signal optique en démodulant à une fréquence  $2f_m$  et  $3f_m$ , on parlera respectivement de détection de seconde et de troisième harmonique. Les mesures en seconde et troisième harmonique seront tracées avec les échelles en ordonnée suivantes :

$$y_{AS,2}(\nu_0) = \frac{f_{\text{dev}}^2 \cdot V''_{AS}(\nu_0)}{4 \cdot V_{DC}}, \quad (3.30)$$

et

$$y_{AS,3} = \frac{f_{\text{dev}}^3 \cdot V'''_{AS}(\nu_0)}{24 \cdot V_{DC}}, \quad (3.31)$$

avec  $V''_{AS}(\nu_0) = I''(\nu_0)/\eta$  et  $V'''_{AS}(\nu_0) = I'''(\nu_0)/\eta$ .

Pour nos mesures de spectroscopie, la raie d'absorption saturée est sondée par le QCL en effectuant un balayage en fréquence avec l'OLO piloté par ordinateur : le programme C# permet de sonder la raie point par point en balayant la fréquence du QCL par allers-retours tout en enregistrant le signal en sortie de détection synchrone  $V_{\text{mesure}}$  en parallèle du balayage. De plus :

- Nous mesurons le taux de répétition du peigne grâce à un compteur calibré sur une référence à 10 MHz du LPL ou du LNE-SYRTE, et nous téléchargeons les données sur la fréquence de la référence ultra-stable du LNE-SYRTE au moment de la mesure (disponibles sur le serveur du LNE-SYRTE, voir section 1.3), afin de retrouver la fréquence absolue du QCL lors du balayage avec le protocole RF et optique (2.4.3.4).
- Lors d'une mesure de spectroscopie (10 balayages allers-retours, voir section 4.3), nous estimerons l'incertitude sur la pression de manière conservatrice en prenant la différence de la pression minimale et maximale lue sur le lecteur de la jauge de pression. La pression estimée sera la moyenne de ces deux valeurs.

1. La tension en sortie d'ADS est donnée par le constructeur par  $V_{\text{out}} = \left( \frac{V_{\text{RMS},\tau_D}}{\text{ss}} - \text{offset} \right) \times G \times 10 \text{ V}$ , avec offset un décalage réglable choisi nul,  $G$  un gain réglable choisi à 1, et  $V_{\text{RMS},\tau_D}$  la tension efficace du signal d'entrée (d'où le  $\sqrt{2}$  de la formule 3.28). Le facteur 1/2 de la formule 3.28 vient de l'impédance d'entrée de l'ordinateur et celle de sortie de l'ADS qui valent tous les deux 50  $\Omega$ .

- La puissance intra-cavité est estimée de la même manière que la pression, en visualisant le signal du photodétecteur à l'oscilloscope.
- Toutes les données expérimentales sont enregistrées et traitées pour retrouver la fréquence absolue du QCL lors du balayage grâce au protocole RF et optique (section 2.4.3.4). Les données de la raie sont enfin ajustées afin de déterminer les paramètres de la raie comme sa fréquence centrale ou sa largeur.

Nous pouvons résumer les conditions expérimentales typiques de la détection de la raie d'absorption saturée dans le tableau 3.3.

TABLE 3.3 – Paramètres expérimentaux pour la détection de la raie moléculaire.

Harmonique	1
$f_m$	2 kHz
$f_{dev}$	10 kHz
Pas en fréquence	quelques kHz
Temps d'échantillonnage	100 ms
Constante de temps ADS	100 ms
Pente filtre ADS	-12 dB/octave
Nombre d'allers-retours par enregistrement	10
Durée d'un enregistrement	< 15 min

### 3.4.3 Déformations des raies moléculaires liées à la méthode de mesure

La méthode permettant de mesurer des spectres peut elle-même être une source de déformation pour les raies enregistrées. Dans cette section, nous présentons 2 sources de déformation observées dans nos mesures de spectroscopie : une déformation causée par la modulation, et l'autre produite par un effet de traînage durant la mesure, causé par la bande passante limitée de notre détection.

#### 3.4.3.1 Déformation des raies par modulation

La modulation de fréquence et l'ADS permettent d'augmenter le SNR des raies mesurées et ainsi de réduire l'incertitude sur la fréquence centrale des raies moléculaires. Néanmoins, cette technique peut être une source de distorsions pour la forme de raie. Certains modèles comme le modèle d'Arndt permettent d'ajuster les raies en prenant en compte ces déformations liées à la modulation [123, 124]. Ce modèle complexe ne permet pas d'avoir une expression simple de la largeur de raie. Les travaux de la thèse précédente étudient la dépendance avec la déviation de fréquence de la largeur d'une raie déformée par modulation, lorsque celle-ci est ajustée par une simple lorentzienne. Les étapes de cette étude sont listées ci-dessous :

- Le modèle d'Arndt considère une lorentzienne de largeur HWHM notée  $\gamma$ , déformée

par modulation avec une déviation de fréquence  $f_{\text{dev}}$ . Des profils de raie sont simulés avec ce modèle avec différentes largeurs et déviation de fréquence.

- Chaque profil simulé est ajusté par un profil lorentzien, de largeur notée  $\gamma_m$ .
- La loi empirique suivante a été déterminée [42] :

$$\gamma_m = \sqrt{\gamma^2 + f_{\text{dev}}^2}, \quad (3.32)$$

La formule 3.32 nous permet d'estimer la largeur d'une raie déformée par modulation en l'ajustant par une simple lorentzienne.

### 3.4.3.2 Déformation des raies par effet de traînage

Notre méthode de mesure des raies moléculaires, basée sur une détection synchrone et un échantillonnage de la raie par pas de fréquence, peut elle-même être source d'élargissement. En effet, la bande passante finie de notre amplificateur à détection synchrone crée un effet de traînage qui déforme la raie moléculaire sondée lors d'un scan en fréquence [28, 125]. La figure 3.13 illustre cette déformation.

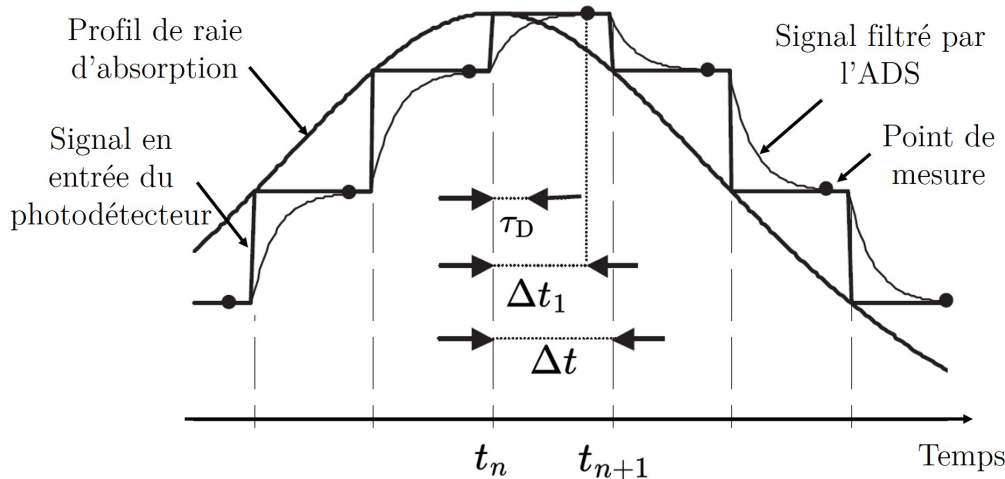


FIGURE 3.13 – Principe de la mesure par pas de fréquence. Pour un changement de fréquence à un instant  $t_n$ , la sortie de l'amplificateur (filtre passe-bas de temps caractéristique  $\tau_D$ ) est échantillonné à un temps  $t_n + \Delta t_1$  et le prochain changement de fréquence se produit à  $t_n + \Delta t$ . Adapté de [125].

Lors du scan d'une raie moléculaire, l'intensité du signal arrivant sur le photodétecteur est constante pendant une durée  $\Delta t$ , avant de changer lors du décalage en fréquence du QCL. Lorsqu'un changement de fréquence se produit à l'instant  $t_n$ , le signal filtré par l'ADS converge avec une constante de temps  $\tau_D$  comme illustré sur la figure 3.13. Le signal en sortie d'ADS est ensuite enregistré à l'instant  $t_n + \Delta t_1$  où  $\Delta t_1$  est le temps d'échantillonnage, avant qu'un nouveau changement de fréquence se produise à  $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ . On suppose ici que le changement de fréquence s'effectue quasiment au même moment que l'échantillonnage, soit  $\Delta t_1 = \Delta t$ .

Dans le cas où  $\Delta t \gg \tau_D$ , le signal filtré par l'ADS aura eu le temps de converger au niveau du signal théorique en chaque point, et le signal sera peu déformé. Toutefois, si  $\Delta t \leq \tau_D$  des déformations importantes sur le signal enregistré peuvent apparaître,

c'est l'effet de traînage. celui-ci peut alors entraîner un élargissement et un décalage en fréquence de la raie moléculaire mesurée. Ces déformations ont été caractérisées par F. Rohart [125]. En considérant un profil de Voigt, le décalage de la fréquence centrale mesurée avec un balayage en fréquence (dans un seul sens) par rapport à sa valeur théorique  $\nu_0$ , peut s'approximer par l'expression suivante :

$$\nu_{\text{mesure}} = \nu_0 + \frac{\exp[-(1 - 2\eta)/(2\theta)] \Delta\nu}{\sinh[1/(2\theta)] \frac{\Delta\nu}{2}}, \quad (3.33)$$

avec  $\theta = \tau_D/\Delta t$ ,  $\eta = (\Delta t - \Delta t_1)/\Delta t$ , et  $\Delta\nu$  le pas de fréquence du scan. De plus, l'effet de traînage peut élargir nos raies d'absorption saturée avec une contribution gaussienne donnée par

$$\gamma_{\text{mesure}} = \frac{\exp[-(1 - 2\eta)/(4\theta)]}{\sinh[1/(2\theta)]} \left[ 2 \cosh\left(\frac{1}{2\theta}\right) - \exp[-(1 - 2\eta)/(2\theta)] \right]^{1/2} \frac{\Delta\nu}{\sqrt{2}}, \quad (3.34)$$

Dans notre cas, nous avons typiquement  $\theta = 1$  et  $\eta = 0$ . Dans ce cas, le décalage de la fréquence centrale et l'élargissement mesurée pour un balayage dans un sens valent respectivement  $\Delta\nu_{\text{mesure}} = 0,58.\Delta\nu$  (signe positif/négatif pour un balayage dans le sens croissant/décroissant des fréquences) et  $\gamma_{\text{mesure}} = 1,36.\Delta\nu$ . Le pas en fréquence typique pour nos mesures est de 1 – 2 kHz, ce qui correspond à un décalage du spectre par effet de traînage de  $\sim 0,5 - 1$  kHz et à un élargissement de  $\sim 1,3 - 2,6$  kHz. Une solution simple pour s'affranchir de ce décalage en fréquence est d'effectuer un balayage dans les deux sens en fréquence (scan aller et scan retour) puis de moyennner les deux signaux. Le résultat obtenu sera par la suite appelée un spectre aller-retour.

Nous confirmerons en section 4.4.2.2 que la déformation des raies liée à l'effet de traînage pourra être négligé dans notre cas.

## 3.5 Caractérisation du spectromètre

Afin de pouvoir évaluer les performances de notre spectromètre et prédire quelles raies moléculaires celui-ci est capable de sonder :

- Nous étudions le bruit de mesure de l'ancien et du nouveau spectromètre, et comparerons les deux,
- Nous évaluons la sensibilité des deux spectromètres.

D'après la discussion en section 3.3.6, nous nous attendons à améliorer la sensibilité d'un facteur 10 par rapport à l'ancien système étant donné la longueur d'absorption effective 10 fois plus grande en cavité Fabry-Perot, si le bruit de mesure des deux systèmes est similaire.

### 3.5.1 Bruit de mesure du spectromètre

L'objectif de cette section est d'évaluer le bruit de mesure de notre spectromètre. Pour cela, nous commençons par mesurer le bruit sur le signal en entrée d'ADS lorsque la cavité est vide, avec les anciennes et les nouvelles alimentations du peigne de fréquences (section 2.3.3.3). Pour mieux comparer les signaux dans ces deux configurations, nous avons réglé la puissance du QCL pour obtenir un signal typique de  $\sim 1$  V en sortie de photodétecteur, que nous mesurons à l'aide d'un oscilloscope. Les résultats sont présentés

en figure 3.14.

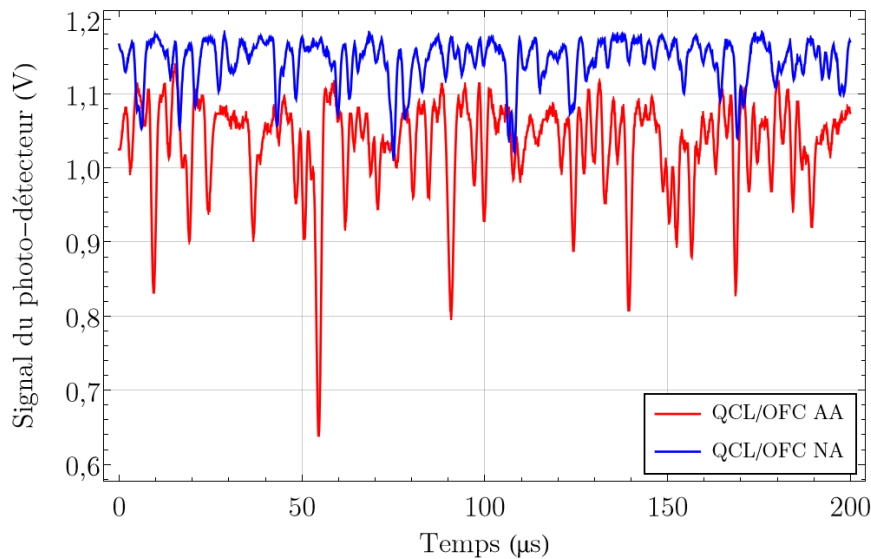


FIGURE 3.14 – Signal en sortie de cavité mesuré par le photodétecteur, sans gaz moléculaire, mesuré avec les anciennes (rouge) et les nouvelles (bleu) alimentations. AA : Anciennes Alimentations ; NA : Nouvelles Alimentations.

Avec les anciennes alimentations, le signal du QCL en sortie de cavité présente un bruit d'intensité, dont l'amplitude pic-pic peut atteindre 30 à 50 % du signal DC. Ce bruit n'est pas encore entièrement compris et reste à l'étude. Nous pouvons néanmoins dire que le bruit de fréquence du QCL, converti par le mode fondamental de la cavité en bruit d'intensité, contribue à ce bruit. En changeant les alimentations du peigne (section 2.3.3.3), nous avons réduit le bruit de fréquence du QCL et cette réduction se traduit par une diminution du bruit d'intensité du laser en sortie de cavité, comme montré à la figure 3.14. L'amplitude du bruit est dans ce cas compris entre 10 et 30 % de celui du signal DC.

Nous avons observé que l'amplitude de ce bruit variait au cours du temps. Pour déterminer plus précisément le bruit d'intensité du signal en sortie de cavité, nous avons mesuré la DSP du bruit de tension relatif du photodétecteur (normalisé par la tension DC), notée  $S_{PD}$ . Les résultats sont présentés à la figure 3.15.

Pour les trois courbes, la cavité joue le rôle d'un filtre passe-bas avec une fréquence de coupure à  $\sim 150$  kHz. Le bruit minimum mesuré par le photodétecteur avec les anciennes alimentations du peigne (courbe rouge), est un bruit blanc relatif d'une valeur de  $\sim 8 \times 10^{-9} \text{ Hz}^{-1}$  de 100 à  $10^5$  Hz. En utilisant les nouvelles alimentations du peigne, nous observons que la DSP de ce bruit peut être réduit d'un facteur  $\sim 7$ , entre  $10^3$  et  $4 \times 10^4$  Hz (courbe bleue), soit à  $\sim 1,2 \times 10^{-9} \text{ Hz}^{-1}$ . On observe à 2 kHz la modulation de fréquence du QCL, noyée dans le bruit sur la courbe rouge. On peut aussi observer des pics à 24,5 et à 49 kHz issus de la modulation de la cavité. Notons que ces niveaux de bruit sont bien supérieurs au bruit de détection relatif du photodétecteur, meilleure que  $10^{-12} \text{ Hz}^{-1}$  (non représenté en figure 3.15).

Néanmoins, comme observé sur les signaux de la figure 3.14, le niveau de ce bruit blanc varie au cours du temps, et peut varier sur plus d'un ordre de grandeur (courbe noire

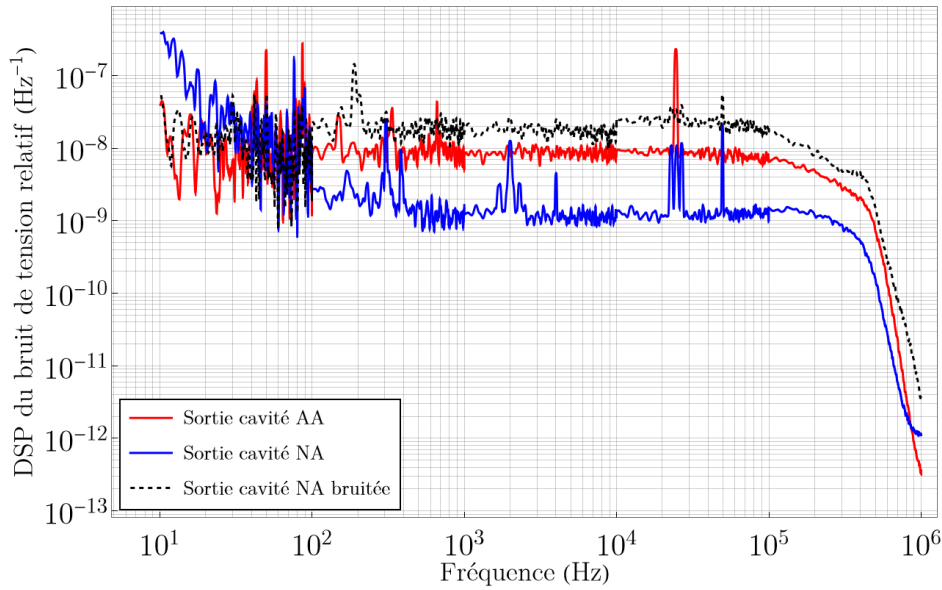


FIGURE 3.15 – DSP du bruit de tension relatif du photodétecteur en sortie de cavité, avec les anciennes (rouge) et les nouvelles alimentations de courant du peigne dans le cas bruité (noir pointillé) et peu bruité (bleu). AA : Anciennes Alimentations; NA : Nouvelles Alimentations.

pointillée) et atteindre le niveau de bruit obtenu avec les anciennes alimentations. Ces fluctuations sont lentes et ont une période de quelques minutes. Elles sont encore à l'étude, mais semblent provenir des variations de température et des courants d'air provoqués par la climatisation de la salle qui affectent le processus de SFG et les faisceaux incidents, perturbant alors l'asservissement du QCL. Un meilleur contrôle de la température et des perturbations externes pourraient permettre de stabiliser le niveau de bruit au niveau de la courbe bleue de la figure 3.15. Notons toutefois qu'il est possible de minimiser ce bruit tout au long de la mesure, en agissant manuellement sur un des miroirs du trajet optique du QCL jusqu'au cristal non-linéaire. On visualise le signal du photodétecteur à l'oscilloscope (figure 3.14) pour minimiser ce bruit.

Par ailleurs, nous avons observé que les fluctuations de température modifient l'alignement des miroirs de la cavité, et peuvent faire varier la transmission maximale de la cavité jusqu'à  $\sim 15\%$ . Nous avons alors ajouté une couche d'isolant en mousse et en carton tout autour de la cavité, permettant ainsi de réduire d'un facteur  $\sim 4$  les fluctuations du signal DC liées à la température.

Considérons maintenant les signaux en sortie d'ADS. Nous étudions comment la DSP du bruit de tension relatif de la figure 3.15 est filtré par l'ADS, et comment il affecte le signal spectroscopique. Pour cela, nous avons enregistré le signal mesuré par ordinateur pendant environ 12 minutes, soit la durée typique d'une mesure avec notre spectromètre (enregistrement de 10 spectres allers-retours). Les résultats dans le cas des anciennes et des nouvelles alimentations du peigne sont présentés à la figure 3.16.

En utilisant les anciennes alimentations (courbe rouge), on observe un bruit homogène tout au long de la mesure, dont l'écart-type est calculé à 35 mV. En effet, le bruit de



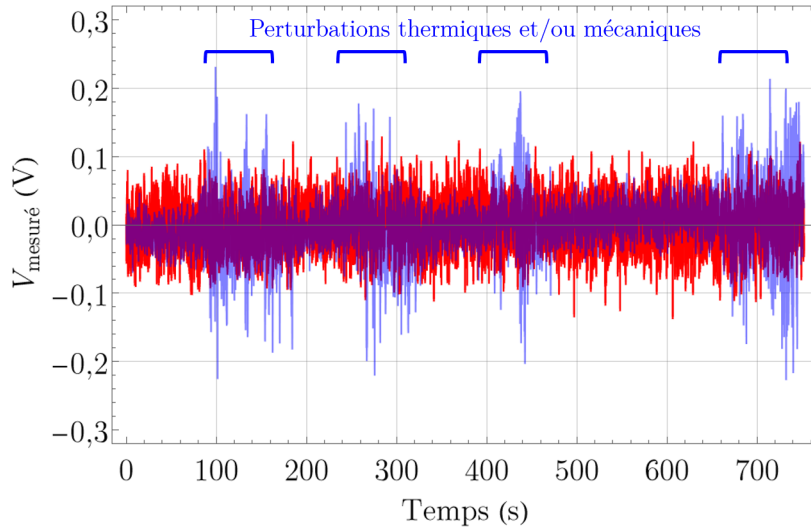


FIGURE 3.16 – Bruit de tension enregistré par ordinateur en sortie d'ADS avec les anciennes (rouge) et les nouvelles (bleues) alimentations du peigne de fréquences, dans des conditions typiques d'une mesure spectroscopique (mais sans gaz moléculaire). Conditions expérimentales : nouvelles alimentations du peigne ; détection : harmonique 1 ; puissance intra-cavité :  $94 \pm 2 \mu\text{W}$  ; fréquence de modulation : 2 kHz ; déviation de fréquence : 10 kHz ; sensibilité ADS = 20 mV ; tension DC : 0,8 V ; constante de temps ADS : 100 ms ; temps d'échantillonnage : 100 ms ; durée de la mesure :  $\sim 750$  s.

tension provoqué par les perturbations externes est noyé dans le bruit que l'on attribue au bruit de fréquence du QCL. En utilisant les nouvelles alimentations (courbe bleue), le bruit de tension diminue, mais on perçoit désormais les fluctuations de tension causées par les perturbations thermiques et/ou mécaniques. Notons que l'amplitude de ces perturbations est plus grande que celles de la courbe rouge, à cause de l'utilisation d'une nouvelle climatisation qui produit davantage de perturbations. Lorsqu'il y a peu de perturbations (climatisation inactive), comme entre 500 et 600 s, on mesure un écart-type sur le signal bleu de 21 mV, soit une amélioration sur le bruit d'un facteur  $\sim 1,5$  par rapport à la configuration avec les anciennes alimentations.

On peut comparer les écarts-types des signaux de la figure 3.16 à la DSP du bruit de tension mesurée directement en sortie de photodétecteur, mesuré à la figure 3.15. En utilisant une constante de temps de 100 ms, correspondant à une ENBW  $B = 1,3$  Hz (voir section 3.4.3), l'écart-type du bruit filtré par l'ADS et mesuré par l'ordinateur est donné à l'aide de la formule 3.28 par :

$$V_{\text{bruit}} = \frac{5}{\text{SS}} \times V_{\text{DC}} \times \sqrt{S_{\text{PD}} \times B}, \quad (3.35)$$

avec  $S_{\text{PD}}$  supposé blanc autour de la fréquence de modulation. En utilisant les DSP de la figure 3.15, on trouve un bruit de tension mesuré à l'ordinateur de 21 mV et de 8 mV, respectivement avec les anciennes et les nouvelles alimentations, soit près d'un facteur 2 de réduction du bruit avec les nouvelles alimentations. La différence d'un facteur  $\sim 2$  avec les valeurs des courbes de la figure 3.16 peut facilement s'expliquer par les fluctuations du bruit à cause des perturbations externes.



Les résultats présentés dans cette section peuvent être résumés dans le tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Bilan sur le bruit de fréquence du spectromètre à cavité Fabry-Perot.

	Nouveau spectromètre (Anciennes alimentations)	Nouveau spectromètre (Nouvelles alimentations)	Ancien spectromètre
Amplitude du bruit relative en entrée d'ADS	$\sim 30 - 50\%$	$\sim 10 - 30\%$	/
DSP du bruit de tension relatif minimum en entrée d'ADS (bruit blanc à $\sim 2$ kHz)	$8 \times 10^{-9} \text{ Hz}^{-1}$	$1,2 \times 10^{-9} \text{ Hz}^{-1}$	$1,5 \times 10^{-10} \text{ Hz}^{-1}$ (calculé)
Écart-type du bruit de tension en sortie d'ADS / mesures issues de la figure 3.15	35 mV / 21 mV	20 mV / 8 mV	2,8 mV

Finalement, l'installation des nouvelles alimentations pour le peigne permet de réduire le bruit de nos mesures jusqu'à un facteur  $\sqrt{7} \simeq 2,5$ . Néanmoins, l'amplitude du bruit de mesure peut varier de plus d'un ordre de grandeur à cause des perturbations thermiques et mécaniques sur notre spectromètre. Une meilleure isolation de l'expérience pourrait ainsi permettre de conserver un bruit de mesure minimal.

Nous souhaitons comparer le bruit de notre système avec celui de l'ancien spectromètre à cellule multi-passages. Le calcul en annexe K nous permet d'exprimer la DSP du bruit de tension relatif en entrée d'ADS en fonction du SNR obtenu pour une mesure de raie moléculaire (expression K.5). Comme en section 3.3.5, on considère la raie rovibrationnelle P(E,co,0,2,33) du méthanol. À 1 Pa, le SNR typique obtenu avec l'ancien spectromètre est de  $\sim 220$ . On en déduit alors le bruit de tension relatif (supposé blanc) pour le spectromètre à cellule multi-passages de  $\sim 1,5 \times 10^{-10} \text{ Hz}^{-1}$ . À l'aide de la formule 3.29, on peut estimer l'écart-type du bruit de tension en sortie d'ADS avec l'ancien spectromètre de 2,8 mV (sensibilité ADS = 20 mV,  $V_{DC} = 0,8 \text{ V}$ ), soit un bruit inférieur d'un facteur  $\sim 3$  à notre système avec les nouvelles alimentations. Notre système présente donc un bruit de mesure plus élevé qu'attendu.

### 3.5.2 Sensibilité du spectromètre

L'objectif de cette section est de mesurer la sensibilité de notre spectromètre, définie pour une molécule donnée comme l'intensité de raie minimale que notre système peut détecter par absorption saturée ( $\text{SNR} = 1$ ). Considérons un gaz moléculaire à la pression  $p$  au sein de notre cavité. À l'aide de la formule 3.1, nous pouvons exprimer le signal mesuré par le photodétecteur en fonction de l'absorbance du milieu gazeux, qui est elle-même proportionnelle à l'intensité de la raie moléculaire. Nous exprimons en annexe K le SNR maximal d'une raie moléculaire mesurée par notre spectromètre, l'expression générale de sa sensibilité et les hypothèses utilisées.

Grâce à l'expression K.7, nous pouvons exprimer la sensibilité de notre spectromètre

à cavité Fabry-Perot et celle du spectromètre à cellule multi-passages en fonction de la masse de la molécule considérée et de la pression, (filtre ADS à 12 dB/octave, température 293 K) telle que :

$$(p.S_0.\sqrt{N_{\text{scan}}.\tau_D})_{\text{min,cavité}} = \frac{C_{\text{cavité}}}{\sqrt{m}}, \quad (3.36)$$

$$(p.S_0.\sqrt{N_{\text{scan}}.\tau_D})_{\text{min,cellule}} = \frac{C_{\text{cellule}}}{\sqrt{m}}. \quad (3.37)$$

avec  $m$  la masse de la molécule,  $C_{\text{cavité}} = 3,91 \times 10^{-38}$  Pa.cm<sup>-1</sup>/(molécule.cm<sup>-2</sup>.kg<sup>1/2</sup>.s<sup>1/2</sup>) et  $C_{\text{cellule}} = 11,2 \times 10^{-38}$  Pa.cm<sup>-1</sup>/(molécule.cm<sup>-2</sup>.kg<sup>1/2</sup>.s<sup>1/2</sup>) des constantes qui résultent des calculs en annexe K. Nous pouvons alors lister la sensibilité des deux systèmes, dans les conditions typiques de mesure (moyenne d'un spectre aller-retour avec  $\tau_D=100$  ms, soit  $N_{\text{scan}}.\tau_D = 200$  s), pour différentes molécules étudiées par notre groupe en tableau 3.5.

TABLE 3.5 – Produit de la sensibilité et de la pression pour différentes molécules dans le cas du spectromètre à cavité Fabry-Perot et du spectromètre à cellule multi-passages dans les conditions typiques de mesure (1 spectre aller-retour avec  $\tau_D = 100$  ms).

Molécule	$(p.S_0)_{\text{min,cavité}}$ ( $\times 10^{-25}$ Pa.cm <sup>-1</sup> / (molécules.cm <sup>-2</sup> ))	$(p.S_0)_{\text{min,cellule}}$ ( $\times 10^{-25}$ Pa.cm <sup>-1</sup> / (molécules.cm <sup>-2</sup> ))
Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	7,5	22
Méthanol (CH <sub>3</sub> OH)	5,5	13
Ozone (O <sub>3</sub> )	4,4	13
DMS ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S)	3,9	11
Trioxane ((CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> )	3,3	9,4
Tétraoxyde d'osmium (OsO <sub>4</sub> )	1,9	5,6

Considérons par exemple la molécule de méthanol. En sondant une pression de 1 Pa de cette espèce et en mesurant un spectre aller-retour avec une constante de temps d'ADS de 100 ms, on peut espérer détecter (avec un SNR = 1) des raies d'intensité  $5,5 \times 10^{-25}$  cm<sup>-1</sup>/(molécule.cm<sup>-2</sup>) et  $13 \times 10^{-25}$  cm<sup>-1</sup>/(molécule.cm<sup>-2</sup>) en utilisant respectivement le nouveau et l'ancien spectromètre.

Finalement, notre spectromètre a une sensibilité  $\sim 3$  fois meilleure que celle de la cellule multi-passages, ce qui est un facteur  $\sim 3$  de moins qu'attendu étant donné la longueur d'absorption effective de la cavité  $\sim 10$  fois plus grande. Cette réduction de la sensibilité vient du bruit de mesure du spectromètre qui est  $\sim 3$  fois plus important qu'en cellule multi-passages. Une étude reste à mener pour confirmer l'origine de ce bruit supplémentaire.

D'après la formule K.6, pour améliorer la sensibilité de notre spectromètre, nous pouvons réduire le bruit de mesure en le filtrant mieux et en moyennant les mesures de raie. Par ailleurs, nous pourrions augmenter la longueur effective d'absorption de notre

cavité en augmentant la réflectivité des miroirs. Toutefois, ce changement aurait pour effet de réduire la largeur du mode de cavité, et donc de convertir davantage bruit de fréquence du QCL en bruit d'amplitude. Une étude est alors à mener pour déterminer la réflectivité des miroirs optimale qui permettrait de maximiser la sensibilité de la cavité.

## 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le montage et le fonctionnement d'un spectromètre d'ultra-haute précision à cavité Fabry-Perot. La conception de ce nouveau spectromètre s'inscrit dans la continuité des travaux du LPL pour concevoir des spectromètres de haute précision de plus en plus performants, et dépassant les limites du spectromètre à cellule multi-passages réalisé lors de la thèse précédente [42].

En effet, l'utilisation d'une cavité Fabry-Perot présente de multiples avantages par rapport à la cellule multi-passages, comme décrit en section 3.3.6, qui permettent d'améliorer la résolution et l'incertitude sur la fréquence centrale des raies moléculaires :

- La réduction des effets systématiques issus de la cellule multi-passages,
- L'amélioration de la résolution sur les raies d'un facteur 10 grâce à la réduction de l'élargissement par temps de transit en cavité Fabry-Perot à l'aide d'un faisceau 10 fois plus large qu'en cellule multi-passages,
- Un signal 10 fois plus important grâce à la longueur d'absorption effective 10 fois plus grande qu'en cellule,
- L'effet de surtension de la cavité qui apporte une puissance intra-cavité 30 fois supérieure à la puissance dans la cellule, permettant de saturer des molécules plus complexes et diverses.

Grâce à ces avantages, notre spectromètre à cavité Fabry-Perot devrait nous permettre de mesurer des raies rovibrationnelles d'espèces moléculaires encore plus complexes et plus variées qu'il n'est possible de sonder en cellule multi-passages.

Toutefois, malgré le changement d'alimentation de notre peigne de fréquences, notre spectromètre est soumis à un excès de bruit par rapport à ce qui était attendu. En effet, nous observons un bruit de mesure  $\sim 3$  fois supérieur à celui calculé pour la cellule multi-passages, ce qui ne nous permet d'améliorer la sensibilité de l'ancien spectromètre que d'un facteur  $\sim 3$  (au lieu d'un facteur 10). Par ailleurs, nous avons observé que cet excès de bruit variait lentement au cours du temps (période de quelques minutes), probablement à cause de sources de bruits externes (variations de température et vibrations). Une meilleure isolation du spectromètre pourrait permettre de garantir un bruit minimal tout au long de nos mesures de spectroscopie. La compréhension et la réduction de ce bruit est encore à l'étude.

La sensibilité de notre système peut encore être améliorée :

- En comprenant et en corrigeant le bruit de mesure,
- En augmentant la longueur effective d'absorption de la cavité, comme en changeant les miroirs de la cavité pour des miroirs de meilleure réflectivité,
- En augmentant le temps d'intégration de l'ADS, mais cela augmenterait le temps d'acquisition de nos mesures.

Enfin, nous avons défini une échelle normalisée pour l'axe des ordonnées qui sera utilisée pour représenter les spectres dans le reste de la thèse. Cette échelle a l'avantage

de ne pas dépendre des paramètres de l'ADS et permet de comparer les amplitudes des raies mesurées entre elles.

# CHAPITRE 4

## Spectroscopie d'absorption saturée du méthanol en cavité Fabry-Perot

### Contents

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>123</b>
<b>4.2</b>	<b>La molécule de méthanol</b>	<b>124</b>
4.2.1	Présentation et motivations	124
4.2.2	Structure et niveaux d'énergie	125
4.2.3	Anciens travaux en spectroscopie de haute précision	128
<b>4.3</b>	<b>Présentation et traitement des mesures de spectroscopie</b>	<b>130</b>
<b>4.4</b>	<b>Sélection du modèle de forme de raie</b>	<b>131</b>
4.4.1	Modèles candidats pour les raies mesurées en cavité Fabry-Perot	131
4.4.2	Sélection des données pour identifier le meilleur modèle de raie	134
4.4.3	Ajustement des données sélectionnées par les modèles candidats et choix du modèle	136
<b>4.5</b>	<b>Détermination de la fréquence centrale de la raie A</b>	<b>139</b>
4.5.1	Détermination de l'incertitude statistique d'une mesure de la fréquence centrale	139
4.5.2	Incertitudes liées aux effets systématiques	141
4.5.3	Détermination et budget d'incertitude de la fréquence centrale de la raie A	152
<b>4.6</b>	<b>Étude de la largeur de la raie A</b>	<b>157</b>
4.6.1	Détermination du coefficient d'élargissement par pression, du temps de transit et du moment dipolaire	157
4.6.2	Condition sur le paramètre de saturation pour la mesure de la raie A	159
4.6.3	Meilleure résolution obtenue pour la mesure de la raie A	162
<b>4.7</b>	<b>Mesure de la fréquence centrale de 2 autres raies du méthanol</b>	<b>163</b>
4.7.1	Raie B	163
4.7.2	Raie C	165
<b>4.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>167</b>

---

### 4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à des mesures de spectroscopie d'absorption saturée obtenues avec notre spectromètre à cavité Fabry-Perot. Nous étudierons plusieurs raies

rovibrationnelles de la molécule de méthanol. Son étude permettra d'une part d'évaluer les performances de notre spectromètre en terme de résolution et d'incertitude sur la fréquence centrale des raies sondées, et d'autre part de comparer notre système avec le spectromètre à cellule multi-passages et de montrer les améliorations obtenues sur la précision des mesures.

Nous commencerons par présenter la molécule de méthanol. Nous décrirons son spectre rovibrationnel, avant de présenter les résultats de spectroscopie de précision dans le MIR sur cette molécule. Nous étudierons en profondeur la raie P(E,co,0,2,33), intense et bien isolée des autres raies, afin de déterminer le modèle de forme de raies le plus adapté pour ajuster les données et étudier les différents effets systématiques affectant la mesure de la fréquence. Nous estimerons la fréquence centrale de cette raie et quelques-uns de ses paramètres moléculaires. Enfin, nous estimerons la fréquence centrale de deux autres raies rovibrationnelles du méthanol.

## 4.2 La molécule de méthanol

Nous présentons les différents enjeux et intérêts de l'étude du méthanol par spectroscopie de haute précision, avant de décrire sa structure et son spectre rovibrationnel. Enfin, nous présenterons les différents travaux en spectroscopie de haute précision du méthanol existant dans la littérature.

### 4.2.1 Présentation et motivations

Le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) est le plus petit et le plus simple des alcools, et fait partie des molécules les plus abondantes des milieux interstellaires et proto-stellaires. On la retrouve dans des sources très diverses dans l'univers. Son étude dans l'espace constitue donc un excellent moyen de sonder l'environnement dans lequel elle se trouve [126]. Toutefois, du fait de son spectre d'absorption riche, cette molécule contribue aussi au signal de fond cosmique présent sur la plupart des mesures spectroscopiques spatiales. Ainsi, la connaissance précise de son spectre grâce aux mesures spectroscopiques de haute précision est indispensable pour pouvoir retirer ce signal de fond des mesures, et dans le cadre de la recherche de nouvelles molécules.

À l'échelle terrestre, c'est la deuxième molécule d'origine organique la plus abondante dans l'atmosphère, après le méthane [127]. Le méthanol suit un cycle naturel, au même titre que celui de l'eau, qui peut être étudié pour suivre l'état de l'atmosphère dans le cadre des enjeux climatiques, et constitue un bon indicateur du réchauffement climatique [128]. La spectroscopie de haute précision est nécessaire à l'enrichissement des bases de données contribuant au développement de modèles moléculaires plus précis pour mieux mesurer sa concentration dans l'atmosphère. Nous détaillerons l'importance de la spectroscopie de haute précision pour les mesures de concentrations des molécules d'intérêts atmosphériques en section 5.2.

Enfin, bien que le méthanol soit le plus simple des alcools, cette molécule présente des niveaux d'énergie de rotation-vibration-torsion et possède un spectre d'absorption assez dense dans l'infrarouge et dans le domaine micro-onde. De ce fait, l'étude de son spectre est intéressante pour des expériences de spectroscopie de haute précision dans les domaines infrarouge et micro-onde [129–131], en métrologie et en calibration des fréquences [132, 133], ou pour le pompage de laser dans l'infrarouge lointain [134]. En particulier, la géométrie de la molécule assimilable à une toupie légèrement asymétrique avec un

mouvement de torsion entre le groupement hydroxyle et le groupement méthyle, crée des levées de dégénérescences entre différents états rotationnels qui sont particulièrement sensibles aux variations du rapport de la masse de l'électron sur celle du proton, notée  $m_e/m_p$ , et ainsi sonder les limites du modèle standard [135, 136].

La spectroscopie de haute précision du méthanol présente donc des intérêts pour la physique atmosphérique, l'astrophysique et la physique fondamentale, et constitue donc une molécule idéale à étudier pour mettre en valeur la capacité de notre spectromètre à sonder des molécules d'intérêts variés, et étendre la spectroscopie de haute précision de la physique fondamentale aux domaines atmosphérique et astrophysique.

### 4.2.2 Structure et niveaux d'énergie

Afin de décrire les états d'énergie de la molécule de méthanol, nous nous plaçons dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui traite de manière séparée d'un côté les vibrations des noyaux atomiques et la rotation de la molécule, et de l'autre le mouvement des électrons. Sous cette hypothèse, l'hamiltonien  $H$  d'une molécule peut s'écrire comme la somme de 3 termes indépendants :

$$H = H_e + H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}}, \quad (4.1)$$

avec  $H_e$ ,  $H_{\text{vib}}$  et  $H_{\text{rot}}$  les contributions respectives électronique, vibrationnelle et rotationnelle à l'hamiltonien. Les transitions rovibrationnelles se trouvent typiquement dans le proche, moyen et lointain infrarouge, tandis que les transitions rotationnelles sont typiquement dans le domaine micro-onde et millimétrique. Nous souhaitons réaliser la spectroscopie moléculaire dans le MIR, ainsi seules les transitions rovibrationnelles seront impliquées dans nos mesures.

En considérant le cas simple d'une molécule diatomique, nous pouvons décrire ses états d'énergie rotationnels sous le modèle du rotateur rigide, par l'expression suivante [137] :

$$F(J) = BJ(J + 1), \quad (4.2)$$

avec  $J$  le nombre quantique associé au moment angulaire total de rotation,  $B = h/(8\pi^2 Ic)$  la constante de rotation,  $I$  le moment d'inertie de la molécule. La règle de sélection pour une transition rotationnelle pure est  $\Delta J = \pm 1$ .

On peut complexifier ce modèle en considérant la force centrifuge qui allonge la liaison interatomique de la molécule lorsqu'elle tourne et modifie alors son moment d'inertie. Les états d'énergie s'expriment alors ainsi :

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2. \quad (4.3)$$

Le terme ajouté  $DJ^2(J + 1)^2$  est le premier terme d'expansion (terme quartique) de la distorsion centrifuge, avec  $D$  la constante de déformation centrifuge quartique. L'énergie rotationnelle d'une molécule de plus de deux atomes est plus complexe à décrire, car les moments d'inertie d'une telle molécule notés  $I_a$ ,  $I_b$  et  $I_c$  suivant des axes moléculaires respectifs a, b et c, sont généralement différents. Il est possible de décrire les états d'énergie d'une molécule dite «toupie-symétrique», pour laquelle deux de ses moments d'inertie sont identiques. Par exemple pour  $I_c = I_b > I_a$ , l'énergie rotationnelle de la molécule

peut s'exprimer ainsi [137] :

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4, \quad (4.4)$$

avec  $K$  le nombre quantique associé à la projection du moment angulaire rotationnel total sur l'axe de symétrie principal de la molécule.  $A$  et  $B$  sont les constantes rotationnelles ( $A = h/(8\pi^2 I_a c)$  et  $B = h/(8\pi^2 I_b c)$ ), et  $D_J$ ,  $D_{JK}$  et  $D_K$  sont les constantes quartiques de la distorsion centrifuge.

Pour un état électronique donné, les états d'énergie d'une molécule de type "toupie-symétrique" peuvent s'exprimer comme la somme d'une contribution rotationnelle et vibrationnelle, telle que

$$E(J,K,v) = F_v(J,K) + G^{\text{vib}}(v). \quad (4.5)$$

On parle de niveaux d'énergie rovibrationnels. La contribution rotationnelle  $F_v^{\text{vib}}(J,K)$  est exprimée par l'expression 4.4 avec des constantes  $A$ ,  $B$ ,  $D_J$ ,  $D_{JK}$  et  $D_K$  qui dépendent du niveau vibrationnel  $v$ .

La molécule de méthanol peut être assimilée à une toupie symétrique d'axe C-O, qui est légèrement asymétrique (asymmetric top) du fait de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle. Nous verrons par la suite que le méthanol peut être modélisé comme un ensemble de toupies-symétriques. Ses 12 vibrations internes possibles sont représentées en figure 4.1.

On peut noter certains modes vibrationnels avec les notations suivantes : "gr", "ab", "sb", "oh", "ri", "co" et "ro", qui correspondent respectivement à l'état fondamental (ground), au pliage asymétrique de  $\text{CH}_3$  (asymmetric  $\text{CH}_3$ -bending), au pliage symétrique de  $\text{CH}_3$  (symmetric  $\text{CH}_3$ -bending), au pliage de OH (OH-bending), au balancement plan de  $\text{CH}_3$  (in-plane  $\text{CH}_3$  rocking), à l'élongation CO (CO-stretching), et au balancement hors-plan de  $\text{CH}_3$  (out-of-plane  $\text{CH}_3$  rocking) [139]. Les 3 moments d'inertie de la molécule sont définis dans un repère orthogonal de 3 axes caractéristiques a, b et c correspondant respectivement à l'axe C-O, l'axe perpendiculaire à C-O et dans le plan C-O-H, et l'axe perpendiculaire aux deux premiers. La figure 4.2 montre la disposition de ces axes.

Le mouvement de torsion qui correspond au 12<sup>e</sup> mode de vibration de la molécule, est le mode de plus basse énergie et peuplé thermiquement. Son mouvement est entravé par les atomes d'hydrogène du groupe méthyle, formant une barrière de potentielle à 3 puits. Le passage d'un puit à l'autre étant possible par effet tunnel, chaque état rovibrationnel présente une levée de dégénérescence en 3 états de symétrie, notés E1, E2 et A. Par ailleurs, la légère asymétrie de la molécule, provenant du groupe hydroxyle, produit une dégénérescence des états de symétrie A, en 2 sous-états notés  $A^+$  et  $A^-$ . Les états de symétrie pour deux niveaux de torsions  $v_t = 0$  et  $v_t = 1$  sont illustrés en figure 4.2.

Le potentiel de torsion est maximal lorsque l'hydrogène du groupement hydroxyle est placé au-dessus d'un hydrogène du groupement méthyle. L'énergie de cette barrière de potentiel est notée  $V_3 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ . On remarque sur la figure 4.2 que pour une énergie de torsion suffisante, ce mouvement n'est plus limité par les puits de potentiel et le groupement OH peut tourner librement par rapport au groupement méthyle.

Finalement, les niveaux d'énergie du méthanol sont caractérisés par les mouvements



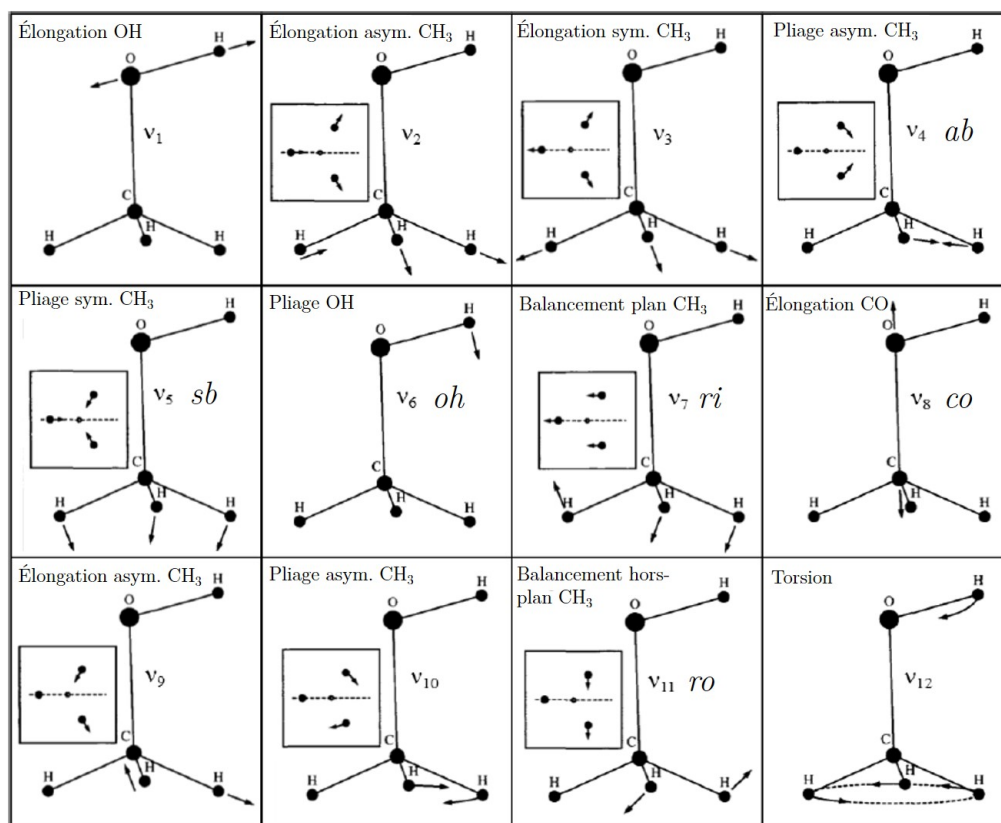


FIGURE 4.1 – Les 12 états modes de vibration du méthanol. Asym : asymétrique ; sym. : symétrique. Adapté de [138].

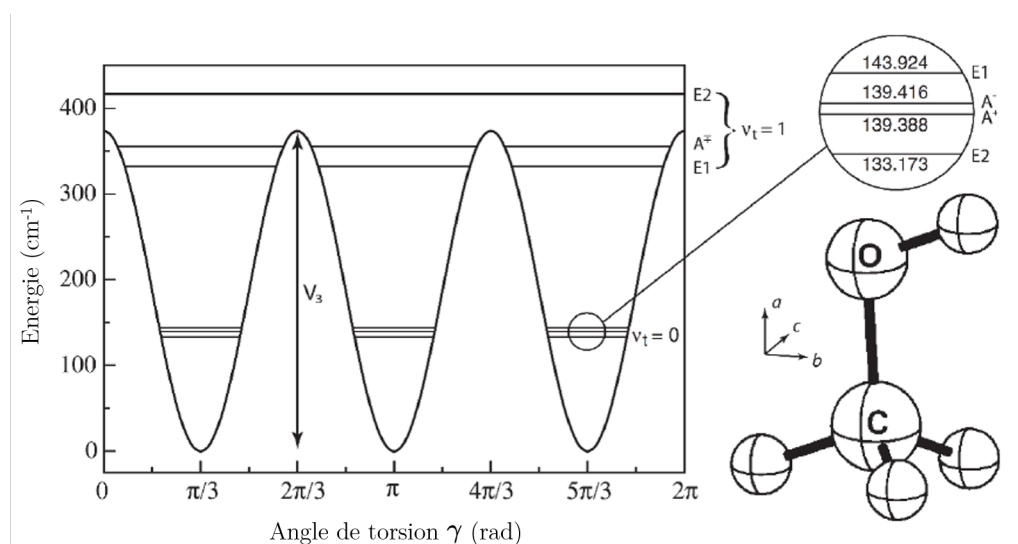


FIGURE 4.2 – Energie potentiel du mouvement de torsion en fonction de l'angle du groupe hydroxyle par rapport au groupe méthyle. Adapté de [140].

de rotation-torsion-vibration de la molécule. Les états d'énergies de rotation-torsion-vibration (R-T-V) peuvent être écrits par un ensemble de nombres quantiques  $(\sigma, \nu, t, K, J)$  où  $\sigma$  est le type de symétrie de la torsion : A ou E,  $\nu$  est le mode de vibration,  $t$  est le nombre quantique de torsion [141]. Pour les états de symétries de type E,  $K$  est un entier positif ou négatif, correspondant respectivement aux états de symétrie notés E1 et E2. Pour la symétrie de type A, un exposant + ou - est placé sur  $K$  pour distinguer les états de symétrie  $A^+$  et  $A^-$ . Si on néglige les termes d'ordre supérieur pour la barrière de potentiel du mouvement de torsion, l'effet centrifuge et les interactions torsion-rotation-vibration, alors pour une symétrie  $\sigma$ , un nombre quantique de torsion  $t$  et un mode de vibration  $\nu$ , on peut associer une toupie-symétrique dont les niveaux rotationnels dans l'état excité sont donnés par [142] :

$$E(\sigma, \nu, t, K, J) = E_\nu + B_{\text{eff}}J(J+1) + (A - B_{\text{eff}})K^2 + F \langle P_\gamma^2 \rangle + \frac{1}{2}V_3 \langle 1 - \cos(3\gamma) \rangle, \quad (4.6)$$

avec  $E_\nu$  l'énergie de vibration. Le second et le troisième terme expriment l'énergie de rotation de la molécule, avec  $A$  la constante de rotation et  $B_{\text{eff}}$  une fonction de  $I_a$ ,  $I_b$  et  $I_{ab}$ . Les deux derniers termes décrivent le mouvement de torsion avec  $F$  la constante réduite de torsion,  $P_\gamma$  le moment angulaire de torsion,  $V_3$  la hauteur de la barrière de potentiel du mouvement de torsion,  $\gamma$  l'angle de torsion entre le groupe OH et le groupe méthyle, et  $\langle \rangle$  correspond à la moyenne sur les états propres considérés. Les paramètres  $E_\nu$ ,  $A$ ,  $B_{\text{eff}}$ ,  $F$  et  $V_3$  dépendent de  $\sigma$ ,  $\nu$  et  $t$ . Le méthanol peut ainsi être modélisé comme un ensemble de toupies symétriques indépendantes.

Pour une transition rovibrationnelle satisfaisant  $\Delta t = 0$  et  $\Delta K = 0$ , nous noterons  $P(\sigma, \nu, t, K, J)$ ,  $Q(\sigma, \nu, t, K, J)$  et  $R(\sigma, \nu, t, K, J)$  les transitions rovibrationnelles telles que  $\Delta J = -1, 0$  et  $+1$ , respectivement.

L'accordabilité de notre QCL autour de  $971 \text{ cm}^{-1}$  nous amène au voisinage de la vibration  $\nu_8$  d'élongation CO, dont la branche Q est située à environ  $1033,5 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, les raies sondables par notre QCL sont majoritairement des transitions de la branche P de la vibration CO. La figure 4.3 présente les raies du méthanol dans la région autour de la bande de vibration  $\nu_8$ , issues de la base de données HITRAN [143], dans la gamme spectrale accessible avec notre QCL.

### 4.2.3 Anciens travaux en spectroscopie de haute précision

On s'intéresse aux travaux de spectroscopie de haute précision du mode de vibration CO du méthanol autour de  $10 \mu\text{m}$ . Une grande quantité de mesures a été réalisée par spectroscopie FTIR [144–146]. Dans les années 2000, les travaux de Z.D. Sun et al. ont permis d'estimer la fréquence absolue de près de 700 transitions comprises entre  $1016$  et  $1063 \text{ cm}^{-1}$  avec une exactitude de l'ordre de  $100 \text{ kHz}$ , grâce à des lasers à  $\text{CO}_2$  [133, 147–149]. Ces mesures ont principalement été réalisées dans les branches Q et R, mais peu dans la branche P où seules des raies à  $J$  faible ont été sondées. Notre QCL permet de sonder les transitions d'énergie plus basse de la branche P visibles sur la figure 4.3b). En outre, une raie du méthanol a été étudiée avec un laser à  $\text{CO}_2$  dans une cellule de  $15 \text{ m}$  de long, en absorption saturée, permettant d'atteindre une résolution de  $12 \text{ kHz}$  HWHM et une incertitude en fréquence de  $2,4 \text{ kHz}$  [132].

C'est dans ce contexte que les travaux du groupe MMTF en cellule multi-passages sont

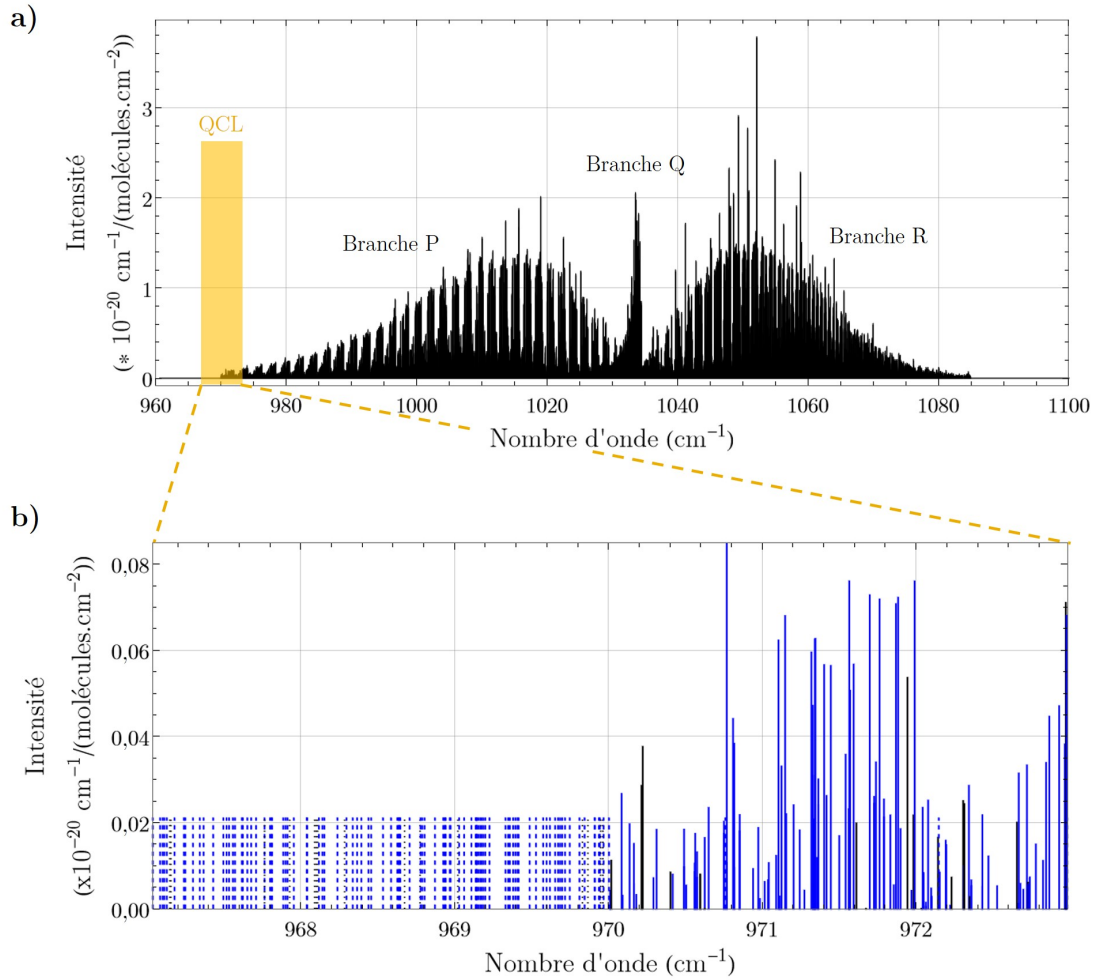


FIGURE 4.3 – Spectre du méthanol d’après la base de données HITRAN [143] du mode de vibration d’élongation CO. La figure a) présente les branches P, Q et R, correspondant respectivement aux transitions pour lesquelles  $\Delta J = -1, 0$  et  $1$ , et la figure b) correspond aux raies accessibles avec notre QCL, avec en bleu les transitions du mode d’élongation CO et en noir les transitions d’autres modes de vibrations ( $v_5, v_6, v_7, v_8$ ). Les raies peu intenses ont une intensité arbitrairement fixée à  $10^{-26}$  cm<sup>-1</sup>/(molécule.cm<sup>-2</sup>) dans HITRAN. Nous les avons représentées avec une intensité de  $2 \times 10^{-22}$  cm<sup>-1</sup>/(molécule.cm<sup>-2</sup>) par soucis de clarté.

venus enrichir les résultats précédemment énoncés, en déterminant la fréquence centrale de plus d'une centaine de raies du méthanol de la branche P, de nombre  $J$  relativement élevé (environ 30), avec une incertitude sur la fréquence de la dizaine de kilohertz [41, 42].

### 4.3 Présentation et traitement des mesures de spectroscopie

Durant la thèse, nous avons réalisé plus de 200 mesures de la fréquence centrale de la raie P(E,co,0,2,33) dans des conditions expérimentales variées et dans le cadre de multiples études. Le protocole pour la réalisation d'une mesure est décrit ci-dessous :

- Réaliser 10 paires d'allers-retours pour sonder la raie.
- Chaque spectre aller est moyenné avec le spectre retour associé, un tel spectre moyenné sera appelé un spectre aller-retour. Nous obtenons alors 10 spectres allers-retours. Ce moyennage permet de s'affranchir du décalage de la fréquence centrale induit par l'effet de traînage (section 3.4.3.2).
- Chaque spectre aller-retour est ajusté par le modèle de forme de raie choisi. L'ajustement est réalisé par la procédure des moindres carrés, en minimisant la valeur du  $\chi_{\text{red}}^2$ , défini en annexe L. Nous notons cette valeur  $\chi_{\text{min}}^2$ . Le bruit statistique expérimental d'un spectre (la barre d'erreur associée à chaque point du spectre) est supposé identique sur tous les points du spectre (hypothèse d'ergodicité). Nous l'estimons en ajustant les premiers points du spectre (1/4 du balayage) par un polynôme d'ordre 2, pour ajuster la ligne de base.
- Les 10 ajustements des 10 spectres allers-retours permettent d'obtenir 10 estimations de la fréquence centrale, avec leur barre d'erreur issue de l'ajustement.
- Une mesure de la fréquence centrale avec sa barre d'erreur est alors obtenue en calculant la moyenne pondérée et l'erreur-type pondérée des fréquences centrales estimées par les 10 spectres allers-retours (définition en annexe L). Par la suite, cette méthode de mesure de la fréquence centrale sera appelée la méthode de mesure paire-à-paire.

Par la suite, sauf mention contraire, les études et les ajustements s'effectueront sur des spectres allers-retours et des mesures (10 spectres allers-retours). Les conditions expérimentales pour les 200 mesures sont listées ci-dessous.

- Protocole optique pour retrouver la fréquence absolue du QCL (section 2.4.3.4).
- Détection en première harmonique.
- Pressions comprises entre  $\sim 0,005$  Pa et  $\sim 2$  Pa.
- Puissances intra-cavité comprises entre  $\sim 10$   $\mu$ W et  $\sim 20$  mW.
- Temps d'échantillonnage de 100 ms (défini pour un balayage en fréquence comme la durée entre le changement de fréquence du laser et la mesure d'un point du spectre, voir section 4.4.2.2).
- Constante de temps de l'ADS de 100 ms.
- Durée totale d'une mesure  $\sim 800$  s.
- Fréquence de modulation de 2 kHz et déviation de fréquence de 10 kHz

En plus de ces 200 mesures, nous avons réalisé des mesures supplémentaires, dans des conditions expérimentales différentes dans le cadre d'études sur les effets systématiques.

## 4.4 Sélection du modèle de forme de raie

Pour estimer les paramètres de nos raies moléculaires le plus précisément possible, comme la fréquence centrale, ou la largeur de raie, nous devons déterminer un modèle de forme de raie adapté à nos mesures. Pour cela, de multiples spectres mesurés de la raie P(E,co,0,2,33) (ou raie A) nous aideront à déterminer le meilleur modèle de raie. Nous commencerons par présenter des modèles candidats. Puis, nous sélectionnerons les spectres les moins déformés par la mesure (déformation par modulation, effet de traînage) et dont les rapports signal-à-bruit (SNR) sont les meilleurs. Enfin, nous ajusterons les données sélectionnées avec nos modèles candidats et déterminerons le meilleur modèle en analysant les résidus et le  $\chi_{\min}^2$  issu de l'ajustement des données par la méthode des moindres carrés.

### 4.4.1 Modèles candidats pour les raies mesurées en cavité Fabry-Perot

Commençons par étudier le choix du modèle de raie utilisé pour les mesures précédentes réalisées avec le spectromètre à cellule multi-passages. En effet, ce dernier utilise la même source MIR que la nôtre, et utilise aussi une modulation de fréquence et une méthode de détection synchrone pour mesurer les raies moléculaires.

Comme expliqué en section 3.2.2, les raies moléculaires étudiées par absorption saturée ont une forme lorentzienne dont la largeur est typiquement limitée par l'élargissement par pression, temps de transit et saturation. De plus, comme nous utilisons typiquement une détection en première harmonique, le profil de la raie enregistrée sera proche de celui d'une dérivée première de lorentzienne. La figure 4.4 présente un spectre aller-retour typique du signal d'absorption saturée de la raie A mesurée avec le spectromètre à cellule multi-passages, et obtenu en moyennant un spectre aller et un spectre retour (soit un spectre aller-retour) pour compenser l'effet de traînage de la mesure (section 3.4.3.2).

Le signal d'absorption saturée de la figure 4.4a) est ajusté par la dérivée première d'une lorentzienne et la ligne de base est ajustée par une fonction linéaire. Ces ajustements sont réalisés avec la méthode des moindres carrés. Des structures dans le signal résiduel et une légère asymétrie du signal d'absorption saturée sont visibles, il semble donc que le modèle utilisé soit trop simple.

Plusieurs effets peuvent expliquer ces structures dans les résidus, comme les déformations liées à la modulation de fréquence, l'effet de traînage, les variations de puissance lors du balayage causées par la courbe de gain du laser, la raie Doppler sous-jacente ou encore les franges d'interférences typiquement observées avec une cellule multi-passages. Ces effets déforment la raie d'absorption saturée ou la ligne de base de manière complexe. De ce fait, une méthode phénoménologique a été adoptée pour déterminer un modèle de raie, en ajustant les données par la somme d'une fonction comprenant une dérivée de lorentzienne pour ajuster le signal d'absorption saturée, et d'un autre terme qui permet d'ajuster la ligne de base. De multiples modèles de complexité diverses ont été testés [42]. Trois critères ont été utilisés pour identifier le modèle de raie le plus adapté :

- La valeur du  $\chi_{\min}^2$  issue de la procédure des moindres carrés doit être proche de 1.
- Les résidus de l'ajustement d'un spectre de raie par le modèle, doivent présenter un bruit aléatoire et ne pas présenter de structure.
- Les centres de raie mesurés grâce à une détection réalisée à différents ordres d'harmonique (1, 2 et 3), doivent être similaires.

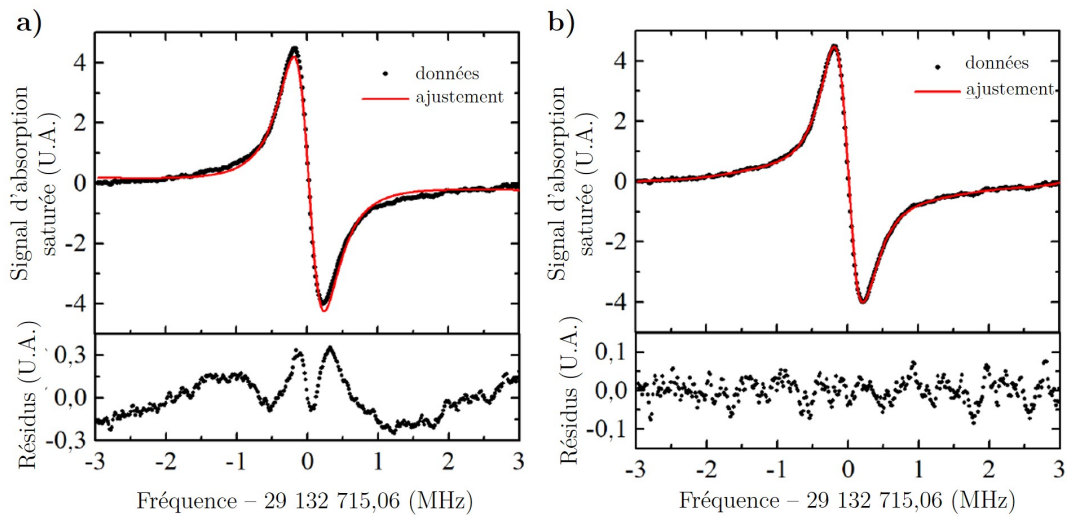


FIGURE 4.4 – Spectre aller-retour de la raie A avec son ajustement et ses résidus, mesuré avec le spectromètre à cellule multi-passages. Les données (points noirs) sont obtenues après une modulation de fréquence et détection en première harmonique. La courbe rouge du balayage de gauche a) est l'ajustement des données par une simple somme de dérivée première de lorentzienne et d'une ligne de base linéaire. La courbe rouge du balayage de droite b) est l'ajustement des données, par un modèle plus complexe dont l'expression est donnée par la formule 4.7. Les résidus de chaque ajustement sont en dessous de chaque spectre. Le SNR obtenu pour cette mesure est de 315. Conditions expérimentales : moyenne d'une paire de spectres aller-retour ; pression : 1 Pa ; fréquence de modulation : 20 kHz ; déviation de fréquence : 50 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 15$  kHz ; constante de temps ADS : 100 ms ; temps entre chaque point : 100 ms ; durée totale de la mesure : 80,2 s. Adapté de [42].

À l'aide de ces critères, le modèle suivant a été choisi pour les expériences en cellule multi-passages :

$$M_{2,7}(\nu) = \frac{\partial}{\partial \nu} g(\nu) + \sum_{i=0}^7 s_i (\nu - \nu_0)^i, \quad (4.7)$$

avec

$$g(\nu) = A[B(\nu - \nu_0) + 1]L(\nu), \quad (4.8)$$

et

$$L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}, \quad (4.9)$$

où  $A$ ,  $\gamma$  et  $\nu_0$  sont l'aire, la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) et le centre du profil lorentzien  $L(\nu)$ ,  $B$  est un terme d'asymétrie et  $\sum_{i=0}^7 s_i (\nu - \nu_0)^i$  est un polynôme d'ordre 7. Le terme d'asymétrie permet de prendre en compte la courbe de gain du laser qui peut expliquer l'asymétrie des données de la figure 4.4. En effet, comme le balayage du QCL est réalisé en modifiant le courant, la puissance du laser varie durant le balayage. Le polynôme de degré 7 est quant à lui indispensable pour modéliser les franges d'interférence de la ligne de base, ainsi que les potentielles contributions non-lorentziennes au profil de raie, et éliminer les résidus, comme présenté sur la figure 4.4, pour obtenir un  $\chi_{\text{red}}^2$  proche de 1. L'ajustement par ce modèle des données de la figure 4.4a) est présenté en figure 4.4b). Les résidus n'ont plus de structure et présentent un bruit davantage statistique que pour l'ajustement avec la dérivée d'une simple lorentzienne et une ligne de base linéaire (figure 4.4a)), même si l'on peut encore distinguer des oscillations en dent de scie, peut-être causées par des franges d'interférence résiduelles de la cellule. Ce modèle permet donc de mieux ajuster les données, et des études complémentaires effectuées pendant la thèse précédente [42] ont permis de vérifier les trois critères de validité précédemment énoncés.

Le modèle  $M_{2,7}(\nu)$  utilisé pour traiter les données de la thèse précédente est un bon point de départ pour trouver un modèle adapté pour ajuster les raies du méthanol mesurées par notre spectromètre à cavité Fabry-Perot. En utilisant une cavité Fabry-Perot, on s'attend à réduire les franges d'interférences typiquement observées avec une cellule multi-passages, et donc à ce que notre modèle de forme de raie soit plus simple que le modèle  $M_{2,7}$ . En particulier, on peut se demander si le terme d'asymétrie est toujours nécessaire, et s'il est possible d'utiliser un ordre de polynôme moins élevé pour notre modèle. Nous définissons ainsi deux groupes de modèles candidats qui pourraient être plus adaptés pour ajuster nos formes de raie :

$$M_{1,r}(\nu) = A \frac{\partial L(\nu)}{\partial \nu} + \sum_{i=0}^r s_i (\nu - \nu_0)^i, \quad (4.10)$$

et

$$M_{2,r}(\nu) = A \frac{\partial}{\partial \nu} [(B(\nu - \nu_0) + 1)L(\nu)] + \sum_{i=0}^r s_i (\nu - \nu_0)^i. \quad (4.11)$$

La différence entre ces modèles se joue sur 2 choses : l'ordre du polynôme utilisé noté  $r$ , et la présence ou non du terme d'asymétrie  $B$ . Comme on s'attend à simplifier le modèle



des formes des raies par rapport à la cellule multi-passages, on considérera  $r$  inférieur à 7. Enfin, les modèles sans et avec le terme d'asymétrie sont notés respectivement  $M_{1,r}$  et  $M_{2,r}$ . Pour déterminer le modèle théorique le plus adapté, nous nous baserons sur les trois critères précédemment énoncés et utilisés pour déterminer le modèle de la cellule multi-passages. Pour le premier critère, on considère raisonnable une valeur de  $\chi_{\min}^2$  comprise entre  $\sim 0,5$  et  $\sim 2$ .

#### 4.4.2 Sélection des données pour identifier le meilleur modèle de raie

Nous souhaitons déterminer les conditions expérimentales qui permettent d'éviter de déformer les raies à cause de la modulation ou de l'effet de traînage (voir section 3.4.3) pour que les profils de raie mesurés restent proches d'une lorentzienne, éventuellement asymétriques, pour les ajuster avec nos modèles candidats. Pour les études de cette section, nous utiliserons le modèle  $M_{2,7}$ , qui sera finalement identifié à la fin de nos études comme le meilleur modèle.

##### 4.4.2.1 Déformation par modulation

Nous avons observé expérimentalement la déformation par modulation lorsque la déviation de fréquence est élevée, la raie est alors élargie et sa largeur est proche de la déviation de fréquence. Nous avons déterminé que cette déformation n'est pas visible et que nos raies gardent un profil proche d'une lorentzienne, potentiellement asymétrique, lorsque :

$$\Delta f_{\text{dev}} < \gamma/2, \quad (4.12)$$

avec  $f_{\text{dev}}$  la déviation de fréquence et  $\gamma$  la largeur de la raie mesurée.

##### 4.4.2.2 Déformation par effet de traînage

Nous avons mené une étude pour évaluer l'effet de traînage décrit en section 3.4.3.2. Pour cela, nous mesurons la raie P(E,co,0,2,33) en faisant varier la constante de temps de l'ADS de 3 ms à 10 s pour un temps d'échantillonnage fixé à 100 ms. Nous présentons en figure 4.5 les valeurs de  $\chi_{\text{red}}^2$  et les largeurs HWHM, issues de l'ajustement des différents spectres allers-retours ajustés avec le modèle  $M_{2,7}$ , en fonction du rapport entre la constante de temps de l'ADS  $\tau_D$  et le temps d'échantillonnage  $\Delta t$ . Les barres d'erreur pour la largeur correspondent à l'incertitude donnée par l'ajustement.

Nous observons que pour  $\tau_D \leq \Delta t$  les valeurs des  $\chi_{\min}^2$  sont proches de l'unité, et les largeurs estimées sont compatibles entre elles. La déformation de la raie par effet de traînage et par le moyennage du spectre aller et du spectre retour n'est pas visible dans ces conditions. De plus, les résidus de ces différents ajustements (non représentés ici), ne présentent pas de structure. Ces observations sont en accord avec les déformations prévues en section 3.4.3.2 (décalage du spectre aller ou du spectre retour, et élargissement en fréquence de quelques kHz), qui sont faibles devant la largeur de la raie de plusieurs dizaines de kHz.

Néanmoins, lorsque  $\tau_D > \Delta t$ , la valeur de  $\chi_{\min}^2$  s'éloigne de l'unité et les largeurs donnent des valeurs complètement différentes. On voit de plus apparaître des structures sur les résidus. Nos mesures ont été réalisées avec  $\tau_D = \Delta t = 100$  ms, ce qui permet de limiter la déformation des raies par effet de traînage et par le moyennage entre un spectre aller et un spectre retour, tout en considérant les meilleurs SNR pour un temps



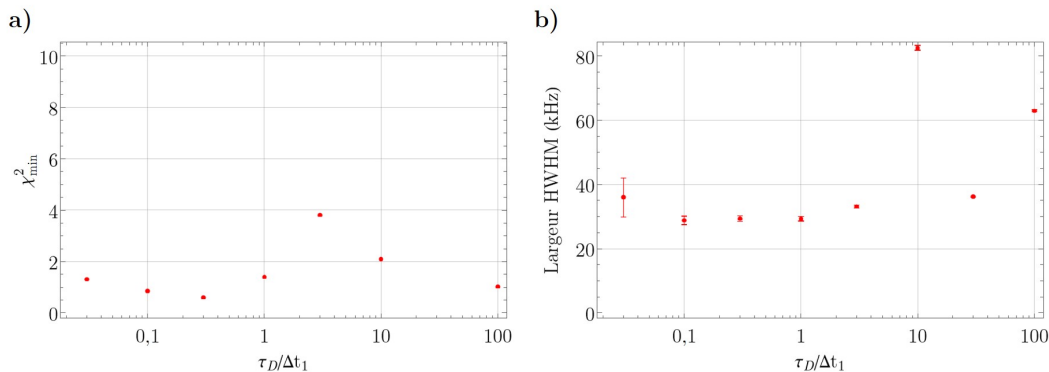


FIGURE 4.5 – Étude de l’effet de traînage sur les raies moléculaires. Les valeurs du  $\chi_{\min}^2$  et de la largeur de raie sont tracées en fonction du rapport de la constante de temps de l’ADS  $\tau_D$  et du temps d’échantillonnage  $\Delta t_1 = 100$  ms. Conditions expérimentales pour chaque mesure : nouvelles alimentations ; spectres allers-retours ; détection : harmonique 1 ; pression :  $7 \pm 0,1 \times 10^{-2}$  Pa ; puissance intra-cavité :  $176 \pm 12$   $\mu$ W ; fréquence de modulation : 2 kHz ; déviation de fréquence : 10 kHz ; pas en fréquence : 1,2 kHz ; Constante de temps ADS : 3 ms à 10 s ; temps d’échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure : 80 s ; tension DC sans absorption : 1,6 V ; facteur d’atténuation (devant détecteur) : 1.

d’intégration donné par rapport au cas  $\tau_D < \Delta t$ .

#### 4.4.2.3 Condition sur le rapport signal-à-bruit

Pour déterminer le meilleur modèle théorique pour ajuster nos raies, nous utilisons les mesures dont le SNR est le plus important pour éviter que les subtilités du profil de raie ne soient noyées dans le bruit de mesure. Notre sélection doit être suffisamment restreinte pour ne garder que les données aux meilleurs SNR, mais suffisamment large pour réaliser des études statistiques sur le choix du modèle. Le SNR est calculé comme le rapport entre l’amplitude pic-pic du modèle ajustant les données, et l’écart-type du bruit statistique défini en section 4.3. Nous traçons en figure 4.6 le SNR de l’ensemble de nos spectres allers-retours, mesurés en détection de première harmonique qui ne sont ni déformés par modulation, ni par effet de traînage. Au total, ce sont  $\sim 1800$  spectres allers-retours sur les  $\sim 2000$  qui respectent ces conditions. Nous utilisons le modèle  $M_{2,7}$  pour ajuster nos raies et estimer au mieux leur SNR.

Pour une pression donnée, les meilleurs SNR atteints avec les nouvelles alimentations sont environ 2 fois meilleurs qu’avec les anciennes, comme prévu par notre étude sur le bruit de mesure du spectromètre en section 3.5.1. Par ailleurs sur la figure 4.6, nous avons tracé en pointillé rouge le meilleur SNR théorique atteignable par notre spectromètre, donné par le formule K.5. Nous observons que les meilleurs SNR mesurés sont inférieurs d’un facteur  $\sim 2$  à l’optimum théorique, ce qui est raisonnable étant donné les hypothèses faites pour obtenir la courbe théorique K. Seules quelques mesures autour de  $\sim 5$  mPa atteignent cette courbe théorique.

Parmi les mesures sélectionnées pour la détermination du modèle, nous considérons les 100 spectres allers-retours qui présentent les meilleurs SNR, soit  $\sim 5$  % des données filtrés. Les spectres sélectionnées présentent alors un SNR compris entre  $\sim 40$  et  $\sim 100$ .

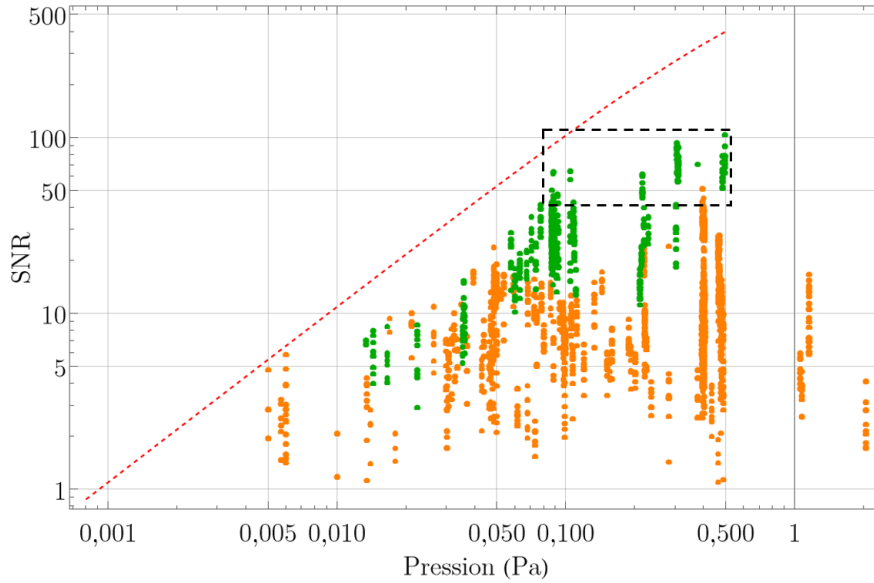


FIGURE 4.6 – Rapport signal-à-bruit des  $\sim 1800$  spectres allers-retours en fonction de la pression, mesurés avec les anciennes (oranges) et les nouvelles (verts) alimentations du peigne, qui ne sont ni déformés par modulation, ni par effet de traînage. La courbe en pointillé rouge représente le meilleur SNR atteignable avec notre système en fonction de la pression, d'après l'expression K.5. Les 100 spectres allers-retours qui présentent le meilleur SNR sont encadrés en pointillé noir.

#### 4.4.3 Ajustement des données sélectionnées par les modèles candidats et choix du modèle

Nous étudions ici la validité de l'ajustement des 100 spectres allers-retours par nos modèles candidats, en déterminant leur  $\chi_{\min}^2$ . Pour chaque modèle, nous affichons en figure 4.7 la valeur moyenne et l'écart-type de tous les  $\chi_{\min}^2$  obtenus par les ajustements des 100 spectres allers-retours.

En augmentant l'ordre du polynôme, la valeur moyenne du  $\chi_{\min}^2$  converge vers  $\sim 1$  et sa dispersion diminue. De la même manière pour un  $r$  donné, le modèle  $M_{2,r}$  présente un  $\chi^2$  plus proche de l'unité et avec une dispersion moins grande que le modèle  $M_{1,r}$ . Si l'on se restreint au critère sur la valeur de  $\chi_{\min}^2$  ( $0,5 < \chi_{\min}^2 < 2$ ), on pourrait se permettre de valider le modèle  $M_{1,r}$  pour  $r \geq 2$  et le modèle  $M_{2,r}$  pour  $r \geq 0$ .

La mesure du chi-carré ne nous permet pas de savoir si le paramètre d'asymétrie ou les coefficients du polynôme sont pertinents pour notre modèle de forme de raie. Il est pour cela nécessaire d'étudier les résidus de nos ajustements. Nous présentons en figure 4.8 deux ajustements réalisés par deux modèles candidats sur un exemple de spectre aller-retour.

En utilisant le modèle simple  $M_{1,0}$  pour ajuster ce spectre, comme montré en figure 4.8a), on observe des structures dans les résidus et une asymétrie importante de la raie, indiquant la nécessité d'inclure le paramètre d'asymétrie et une ligne de base. Finalement en utilisant le modèle  $M_{2,3}$  pour ajuster cette raie, comme montré en figure 4.8b), les structures disparaissent. Nous avons vérifié pour les autres spectres allers-retours sélectionnés qu'il n'y avait pas de structures dans les résidus des ajustements par le modèle

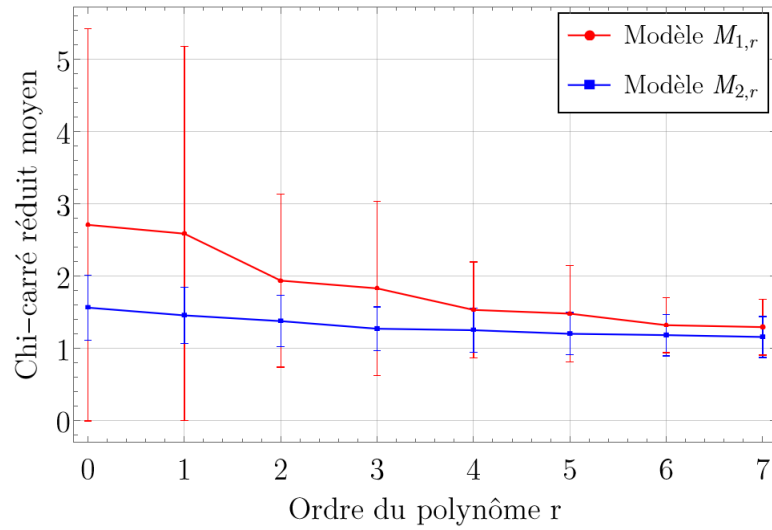


FIGURE 4.7 – Moyenne et écart-type du  $\chi_{\min}^2$  obtenu par ajustement des 100 spectres allers-retours sélectionnés, en fonction du modèle utilisé.

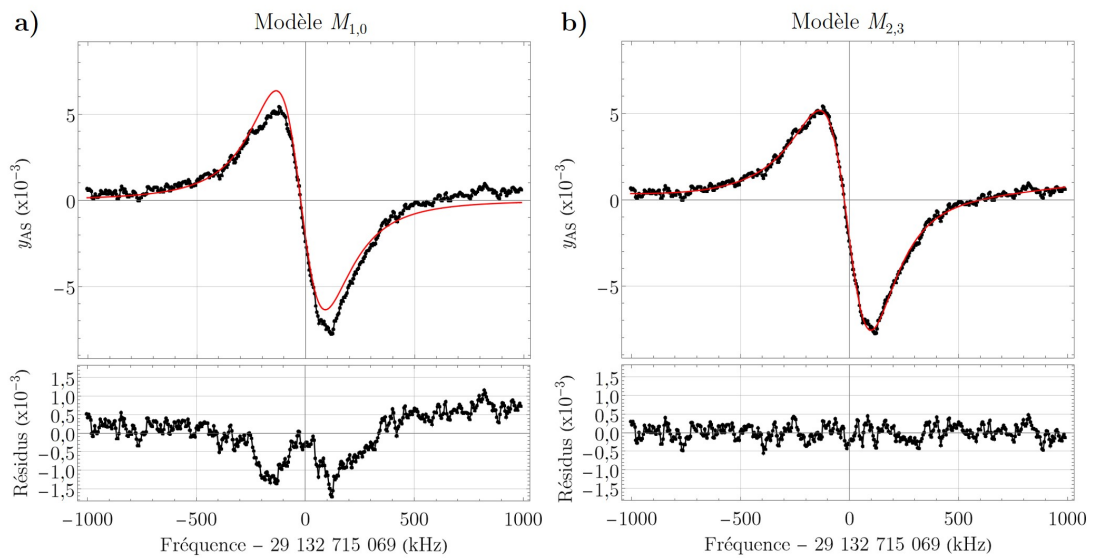


FIGURE 4.8 – Étude d'un spectre aller-retour, ajusté par les modèles (a)  $M_{1,0}$  et (b)  $M_{2,3}$ . Conditions expérimentales : nouvelles alimentations ; spectres allers-retours ; détection : harmonique 1 ; pression :  $49,5 \pm 0,5 \times 10^{-2}$  Pa ; puissance intra-cavité :  $8,1 \pm 0,5$  mW ; fréquence de modulation : 2 kHz ; déviation de fréquence : 10 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 4,8$  kHz ; Constante de temps ADS : 100 ms ; temps d'échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure :  $\sim 80$  s ; tension DC sans absorption : 3,1 V ; facteur d'atténuation (devant détecteur) : 0,024.

$M_{2,3}$ . En utilisant ce modèle, les ajustements qui présentent un  $\chi_{\min}^2$  le plus élevé sont ceux pour lesquels l'amplitude du bruit fluctue durant la mesure (section 3.5.1). En effet, comme nous estimons le bruit statistique d'un spectre en considérant les premiers points de celui-ci (section 4.3), nous sommes susceptibles de le sous-estimer en cas de hausse d'amplitude du bruit durant le balayage. D'un spectre aller-retour à l'autre, l'importance du paramètre d'asymétrie et du polynôme de degré 3 dans le modèle peut varier, et certains spectres peuvent être ajustés sans terme d'asymétrie et avec un ordre de polynôme plus faible. Nous avons observé que le terme d'asymétrie peut varier d'un ajustement à l'autre dans un intervalle de  $-0,4$  à  $0,4 \text{ MHz}^{-1}$ , ce qui est compatible avec les travaux en cellule multi-passages [42], qui ont déterminé que ce paramètre pouvait varier entre  $0,3$  et  $-0,3 \text{ MHz}^{-1}$ .

Il semble donc que le modèle  $M_{2,3}$  soit suffisant pour ajuster nos formes de raie. Toutefois, le fait que ce modèle soit suffisant pour ajuster nos raies et soit plus simple que celui utilisé pour ajuster les spectres obtenus en cellule multi-passages  $M_{2,7}$ , pourrait s'expliquer par le SNR plus faible de nos mesures. Nous présentons en figure 4.9 la moyenne de 10 balayages allers-retours de la raie A qui présente un SNR de  $\sim 200$ , similaire à celui obtenu pour un spectre aller-retour typique obtenu en cellule multi-passages. On ajuste ce spectre par les modèles  $M_{1,0}$  et  $M_{2,7}$  et on compare ces ajustements avec ceux de la figure 4.4.

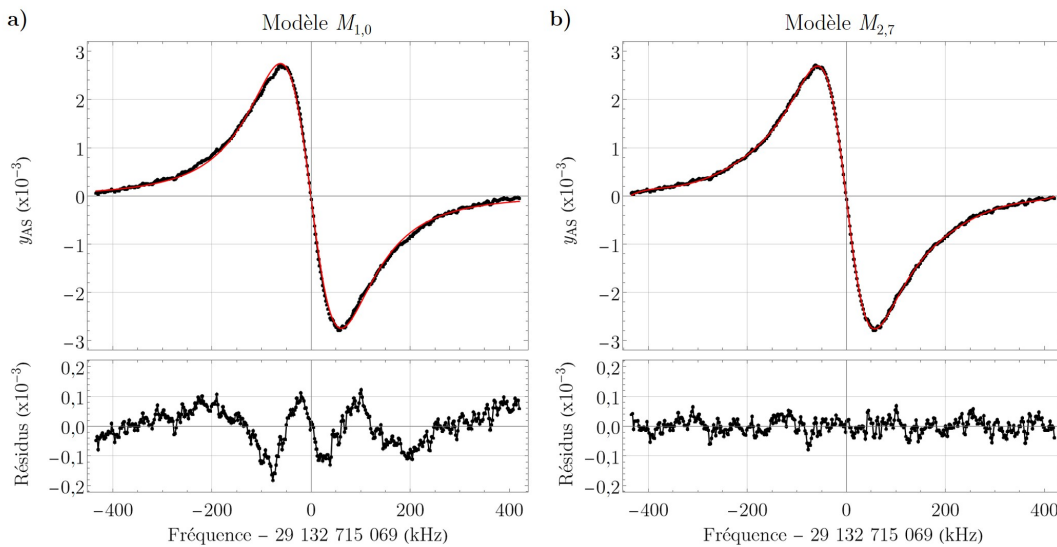


FIGURE 4.9 – Spectre de la raie A moyenné sur 10 allers-retours, ajusté par les modèles a)  $M_{1,0}$  et b)  $M_{2,7}$ . Conditions expérimentales : nouvelles alimentations ; moyenne de 10 allers-retours ; détection : harmonique 1 ; pression :  $30,5 \pm 0,05 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ; puissance intra-cavité :  $2,4 \pm 0,05 \text{ mW}$  ; fréquence de modulation : 2 kHz ; déviation de fréquence : 20 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 2,1 \text{ kHz}$  ; constante de temps ADS : 100 ms ; temps d'échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure :  $\sim 800 \text{ s}$  ; tension DC sans absorption : 1,6 V ; facteur d'atténuation (devant détecteur) : 0,054.

On constate que les résidus obtenus avec le modèle  $M_{1,0}$ , présentés en figure 4.9a) ont une forme et une amplitude relative similaires à celles obtenues avec la cellule multi-passages en figure 4.4a). En ajustant la raie par le modèle  $M_{2,3}$ , des structures sont encore présentes dans les résidus et seul un polynôme de degré 7 permet de les éliminer,

comme montré en figure 4.9b). Il semble donc que le modèle  $M_{2,7}$  soit plus à même de reproduire nos données, et c'est donc celui que nous adopterons pour ajuster nos spectres allers-retours.

Le 3e critère présenté en section 4.4.1 sera utilisé en section 4.5.2.1 pour évaluer l'incertitude sur la fréquence centrale liée au choix du modèle.

## 4.5 Détermination de la fréquence centrale de la raie A

Dans cette section, nous nous consacrons à la détermination de la fréquence centrale de la raie P(E,co,0,2,33). Nous commencerons par déterminer l'erreur statistique d'une mesure (10 spectres allers-retours) en tenant compte de la fluctuation de la fréquence centrale ajustée d'un spectre aller-retour à l'autre. Puis nous listerons l'ensemble des effets systématiques, les déterminerons expérimentalement (ou pas), et estimerons l'incertitude sur la fréquence centrale associée. Enfin, nous déterminerons la fréquence centrale de la raie A et son incertitude globale, et nous comparerons les résultats de l'ancien et du nouveau spectromètre.

Dans cette étude, nous utiliserons comme référence la fréquence centrale de la raie A déterminée avec l'ancien spectromètre à cellule multi-passages et exprimée par la valeur  $\nu_{A,\text{MPC}} = 29\,132\,715\,074,3$  (7,4) kHz [42].

### 4.5.1 Détermination de l'incertitude statistique d'une mesure de la fréquence centrale

En figure 4.10, nous présentons l'estimation de la fréquence centrale avec 5 spectres allers-retours de la raie A mesurés avec l'ancien spectromètre, et nous comparons ces données avec 10 spectres allers-retours pris avec notre nouveau spectromètre. Les conditions expérimentales sont typiques pour les deux enregistrements.

La mesure de la fréquence centrale avec le spectromètre à cellule multi-passages, présentée en figure 4.10a), présente du bruit à l'échelle de la durée d'un balayage aller-retour, visible d'un spectre aller-retour à l'autre. Les barres d'erreur individuelles sont alors sous-estimées. Pour déterminer une incertitude statistique qui prend en compte ce bruit lent, on calcule la moyenne pondérée et l'erreur type pondérée des fréquences centrales estimées par les 5 ajustements (définitions en annexe L) pour former une nouvelle estimation de la fréquence centrale et de sa barre d'erreur (point noir et barre noire sur la figure 4.10), comme expliqué en section 4.3.

Les données en rouge sur la figure 4.10 correspondent à une mesure de la fréquence centrale, en ajustant la moyenne des 5 et 10 spectres allers-retours, respectivement pour la cellule multi-passages et la cavité Fabry-Perot.

Si l'amplitude des fluctuations à l'échelle de temps d'un spectre aller-retour était la même qu'à l'échelle de temps de 5 spectres aller-retour, on s'attend à ce que la donnée rouge soit similaire à la donnée noire. Or on constate que la barre d'erreur noire est  $\sim 6$  fois plus grande que la rouge. Ainsi pour l'ancien spectromètre, une mesure de la fréquence centrale est estimée avec une incertitude statistique choisie de manière conservatrice, en enregistrant 5 spectres allers-retours et en l'estimant comme la donnée en rouge de la figure 4.10.

Dans le cas de notre spectromètre à cavité Fabry-Perot, en figure 4.10b), nous observons que la barre d'erreur noire est seulement 2 fois plus élevée que celle de la barre

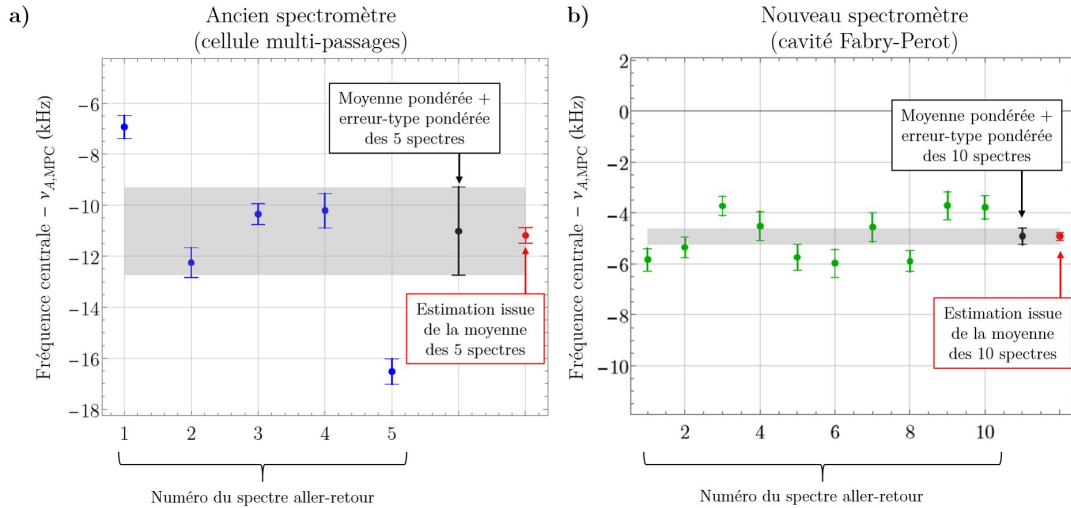


FIGURE 4.10 – Fluctuations lentes de la fréquence centrale d'un spectre aller-retour à l'autre. La figure a) présente 5 mesures de la fréquence centrale de la raie A, issues de l'ajustement par le modèle  $M_{2,7}$  de 5 spectres allers-retours réalisés avec l'ancien spectromètre. Les barres d'erreurs sont définies comme expliqué en section 4.3. Le point noir est la moyenne pondérée avec l'erreur type pondérée, montrée par une surface grisée. La donnée en rouge correspond à la fréquence et à l'incertitude issues de l'ajustement de la moyenne des 5 balayages [42]. La figure b) présente 10 mesures de la fréquence centrale de la raie A à l'aide du nouveau spectromètre. Les points rouges et noirs sont définis de la même manière que pour la figure a), mais avec 10 mesures au lieu de 5. La valeur  $\nu_{A, MPC} = 29\,132\,715\,074,3 (7,4)$  kHz est la fréquence centrale de la raie A estimée avec l'ancien système (le décalage d'environ -12 kHz par rapport à  $\nu_{A, MPC}$  s'explique par la non correction des effets systématiques, discutés en section suivante). Conditions expérimentales : (a) anciennes alimentations, (b) nouvelles alimentations; détection : (a,b) harmonique 1; pression : (a) 1 Pa (b)  $8,93 \pm 0,05 \times 10^{-2}$  Pa; puissance moyenne dans la cellule / puissance intra-cavité :  $\sim 800 \mu\text{W}$  /  $235 \pm 5,9 \mu\text{W}$ ; fréquence de modulation : (a) 20 (b) 2 kHz; déviation de fréquence : (a) 50 (b) 10 kHz; pas en fréquence : (a)  $\sim 15$  kHz (b)  $\sim 1,2$  kHz; constante de temps ADS : (a,b) 100 ms; temps d'échantillonnage : (a,b) 100 ms; durée totale de la mesure : (a)  $\sim 400$  (b)  $\sim 800$  s; tension DC sans absorption : (b) 0,72 V; facteur d'atténuation (devant détecteur) : (a,b) 1.

d'erreur rouge, indiquant que l'amplitude des fluctuations à l'échelle d'un spectre aller-retour est plus proche de celle à l'échelle de 10 spectres allers-retours, qu'en cellule multi-passages. De plus, en comparant les barres d'erreur noires de la figure 4.10a) et 4.10b), l'amplitude de ces variations est  $\sim 6$  fois moins importante avec la cavité Fabry-Perot comparé à la cellule multi-passages. Cette baisse peut s'expliquer par une meilleure résolution de la raie A avec notre spectromètre, d'environ 50 kHz, 10 fois meilleure pour ces enregistrements.

Comme pour les anciens travaux, afin d'obtenir une mesure de la fréquence centrale dont la barre d'erreur est statistique et conservative, nous choisissons d'estimer l'incertitude statistique sur une mesure (10 spectres allers-retours) comme la donnée en noire sur 10 spectres allers-retours.

## 4.5.2 Incertitudes liées aux effets systématiques

Dans cette section, nous listons les différents effets systématiques agissant sur la fréquence centrale, et évaluons pour chacun le décalage sur la fréquence centrale et l'incertitude sur ce décalage. L'évaluation de chaque décalage nous permettra de déterminer une correction à appliquer sur la fréquence centrale pour compenser le décalage concerné. Nous comparerons les incertitudes correspondantes avec le spectromètre à cellule multi-passages et le spectromètre à cavité Fabry-Perot.

### 4.5.2.1 Incertitude liée au choix du modèle

L'harmonique de détection choisie pour la réalisation d'une mesure n'est pas censée influencer sur le modèle de forme de raie idéal. Nous pouvons évaluer la robustesse de notre modèle dans l'estimation de la fréquence centrale de la raie A du méthanol en comparant sa valeur mesurée avec différentes harmoniques de détection. Cette étude nous permettra ensuite de déterminer une erreur systématique sur la fréquence centrale liée au choix du modèle.

En dehors de l'harmonique 1, nous avons réalisé 5 mesures en harmoniques 2 et 2 mesures en harmonique 3 (une mesure de la fréquence centrale est obtenue via le traitement par paires de 10 spectres allers-retours, décrit en section 4.3). La figure 4.11 présente un exemple typique d'un spectre aller-retour en harmonique 2 et 3. L'axe des ordonnées est établi suivant les expressions 3.30 et 3.31, déterminées en section 3.4.2.

En considérant que le modèle  $M_{2,7}$  est notre modèle théorique en harmonique 1, alors on ajuste les spectres en harmonique 2 et 3 respectivement avec la dérivée simple et seconde de  $M_{2,7}$ , données à partir de l'équation 4.7 par

$$M'_{2,7}(\nu) = \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} g(\nu) + \sum_{i=0}^6 s_i (\nu - \nu_0)^i. \quad (4.13)$$

et

$$M''_{2,7}(\nu) = \frac{\partial^3}{\partial \nu^3} g(\nu) + \sum_{i=0}^5 s_i (\nu - \nu_0)^i. \quad (4.14)$$

Le SNR des spectres mesurés en harmonique 2 et 3 des figures 4.11a) et 4.11b), respectivement de 11 et 7,3, sont moins bons que pour l'harmonique 1. Les résidus ne présentent pas de structure visible, ce qui conforte notre choix de modèle.

Pour estimer l'incertitude sur la fréquence centrale liée au choix du modèle, nous



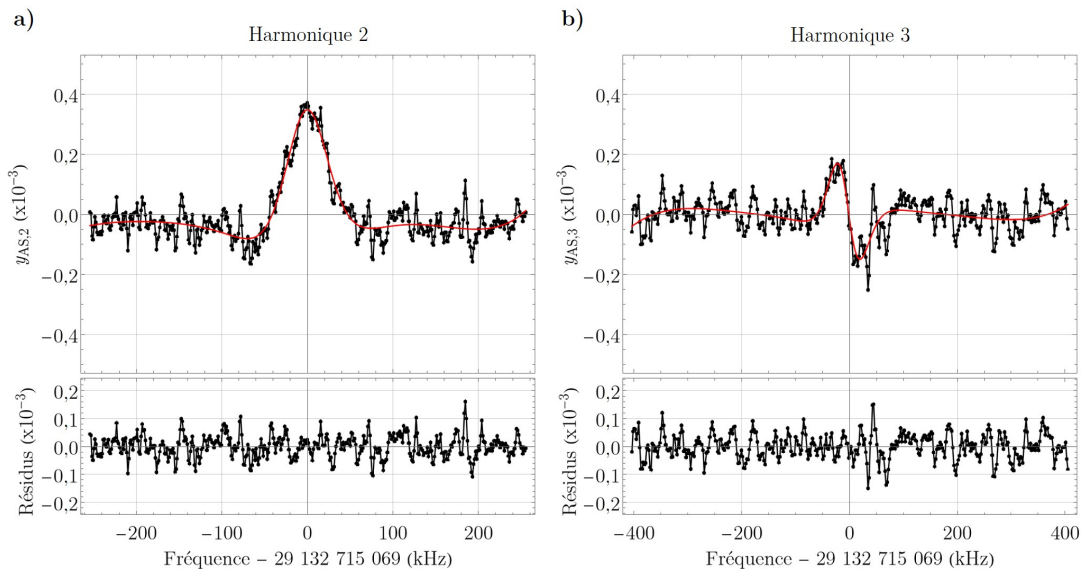


FIGURE 4.11 – Exemple de spectres allers-retours de la raie A, mesurés en a) harmonique 2 et b) en harmonique 3, et respectivement ajustés par la dérivée première et seconde de  $M_{2,7}$ . Conditions expérimentales : (a) nouvelles alimentations ; spectre aller-retour ; détection : (a) harmonique 2 (b) harmonique 3 ; pression : (a,b)  $21 \pm 1 \times 10^{-2}$  Pa ; puissance intra-cavité : (a,b)  $588 \pm 35$   $\mu$ W ; fréquence de modulation : (a,b) 2 kHz ; déviation de fréquence : (a) 10 kHz (b) 20 kHz ; pas en fréquence : (a)  $\sim 1,2$  kHz (b)  $\sim 2,1$  kHz ; constante de temps ADS : (a,b) 100 ms ; temps d'échantillonnage : (a,b) 100 ms ; durée totale de la mesure : (a,b)  $\sim 800$  s ; tension DC sans absorption : (a,b) 6,6 V ; facteur d'atténuation (devant détecteur) : (a,b) 1.



suivons le protocole écrit ci-dessous :

- Sélection d'une mesure sur la fréquence centrale réalisée en harmonique 2 ou 3. La valeur et la barre d'erreur de cette mesure sont déterminées comme décrit en section 4.3 (moyenne pondérée et erreur-type pondérée des estimations sur la fréquence centrale issues de l'ajustement de 10 spectres allers-retours).
- Sélection des mesures en harmonique 1 dont (i) les 10 spectres allers-retours ont un SNR moyen supérieur à 4 (pour que les ajustements soient pertinents), (ii) la pression et la puissance sont identiques à 10 % près de celles de la mesure sélectionnée en harmonique 2 ou 3, (iii) la déviation de fréquence est différente d'un facteur au plus 2. Pour chaque mesure en harmonique 2 ou 3, on a environ 5 mesures associées en harmonique 1.
- Calcul de la moyenne pondérée et de l'erreur-type pondérée des mesures sélectionnées en harmonique 1, pour obtenir une seule estimation de la fréquence centrale avec sa barre d'erreur.
- Une estimation de l'incertitude sur la fréquence centrale liée au choix du modèle est donnée en calculant la différence entre l'estimation en harmonique 1 (calculée à l'étape précédente) et la mesure en harmonique 2 ou 3. La barre d'erreur est prise de manière conservatrice comme la somme des barres d'erreur des deux données précédentes.
- On répète ce protocole pour chaque mesure en harmonique 2 ou 3. Les résultats sont présentés en figure 4.12. On observe en figure 4.12a) des barres d'erreur plus importantes pour les estimations en harmoniques 1 (données vertes), ce qui peut s'expliquer par une estimation basée sur des mesures prises dans des conditions légèrement différentes (voir étape 2).
- À partir des différences calculées à l'étape précédente, et représentées en noir en figure 4.12, on peut estimer l'incertitude sur le choix du modèle en calculant la moyenne pondérée et l'erreur type pondérée de ces points. Le résultat est présenté en rouge sur la figure 4.12b).

Finalement, cette étude nous donne une incertitude sur la fréquence centrale liée au choix du modèle de  $132 \pm 330$  Hz. Cette incertitude est compatible avec 0, ce qui nous conforte dans le choix du modèle. On considère que l'effet systématique associée au choix du modèle est nulle, avec une incertitude, choisie conservatrice, de 500 Hz. Cette incertitude peut potentiellement être encore réduite en prenant davantage de mesures en harmonique 1, 2 et 3 dans les mêmes conditions expérimentales.

Par ailleurs, nous avons étudié le décalage de la fréquence centrale en ajustant nos données mesurées en harmonique 1 avec le modèle  $M_{2,3}$ , qui est suffisant pour ajuster un spectre aller-retour (section 4.4.3) et les modèles  $M_{2,r}$  pour  $r$  compris entre 3 et 7. Les écarts obtenus sont inférieurs à 500 Hz, donc inclus dans l'erreur sur le modèle. Enfin, si on considère une estimation de la fréquence centrale avec un modèle inadapté ( $\chi_{\min}^2 > 2$  ou  $< 0,5$  et/ou structures dans les résidus) à nos données comme le modèle  $M_{1,0}$ , le décalage avec la fréquence centrale estimée avec notre modèle  $M_{2,7}$  peut atteindre le kHz.

Finalement, l'incertitude liée au choix du modèle a été réduit d'un ordre de grandeur par rapport à celle de l'ancien spectromètre, d'une valeur de 5,0 kHz, qui constituait une des limites principales pour l'incertitude de la fréquence centrale [42]. Ce résultat est présenté dans le tableau 4.1.

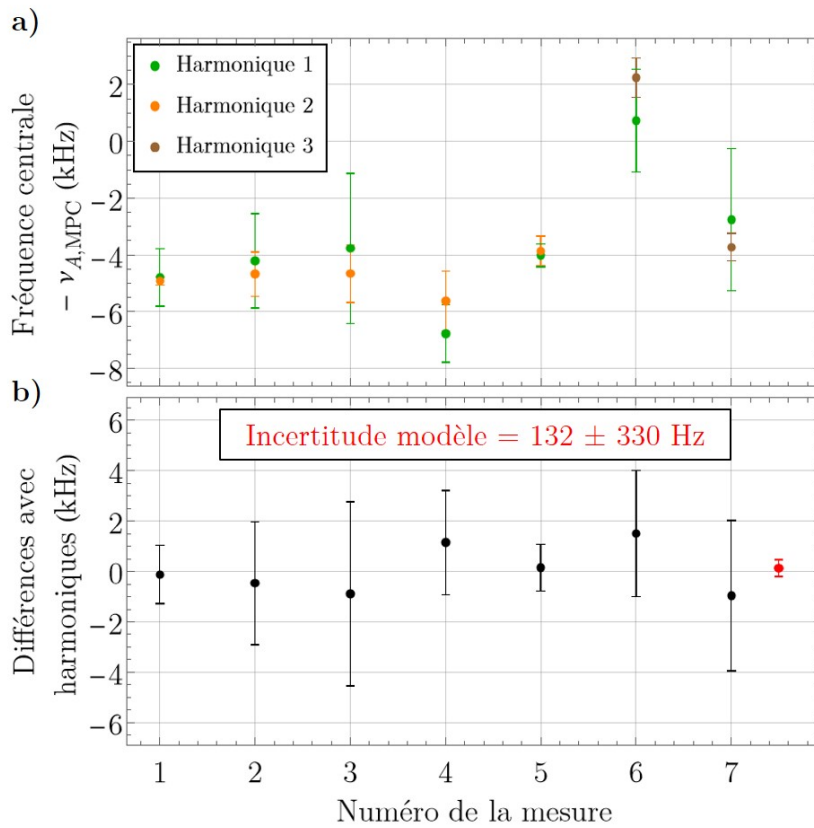


FIGURE 4.12 – Estimation de l'incertitude sur la fréquence centrale liée au choix du modèle. La figure a) présente les estimations issues des enregistrements en harmonique 2 (orange) et 3 (marron), et pour chacune est associée une estimation issue des enregistrements en harmonique 1 dans des conditions expérimentales similaires (voir texte). La figure b) présente la différence entre les estimations en harmonique 1 et celle en harmonique 2 et 3. Le point et la barre en rouge indiquent respectivement la moyenne pondérée et l'erreur type pondérée de ces différences, et donne l'incertitude sur la fréquence centrale liée au choix du modèle, d'une valeur de  $132 \pm 330$  Hz.

TABLE 4.1 – Correction de la fréquence centrale appliqué pour compenser le décalage liée au choix du modèle et l'incertitude associée à cette correction.

Spectromètre à cellule multi-passages		Spectromètre à cavité Fabry-Perot	
Correction	Incertitude	Correction	Incertitude
0 Hz	5,0 kHz	0 Hz	500 Hz

### 4.5.2.2 Décalage avec la puissance

La puissance optique est une source potentielle de décalage de la fréquence centrale. Pour l'estimer, nous avons considéré des mesures réalisées à des puissances intra-cavité différentes, mais dont les autres conditions expérimentales sont similaires (pression, temps d'échantillonnage, constante de temps de l'ADS, fréquence de modulation et déviation de fréquence). Nous présentons en figure 4.13, 3 jeux de mesures tracés en fonction de la puissance intra-cavité, correspondants à 3 pressions différentes. Pour chaque mesure de la fréquence centrale, le décalage de la fréquence avec la pression est corrigé d'une valeur  $-3,47$  ( $0,27$ ) kHz/Pa. Ainsi, la barre d'erreur de chaque mesure est la racine carrée de la somme quadratique de la barre d'erreur de la mesure (définie en section 4.3) et de l'erreur sur le décalage, soit la pression de la mesure multipliée par  $0,27$  kHz/Pa. Les détails sur ce décalage avec la pression seront présentés en section 4.5.2.3.

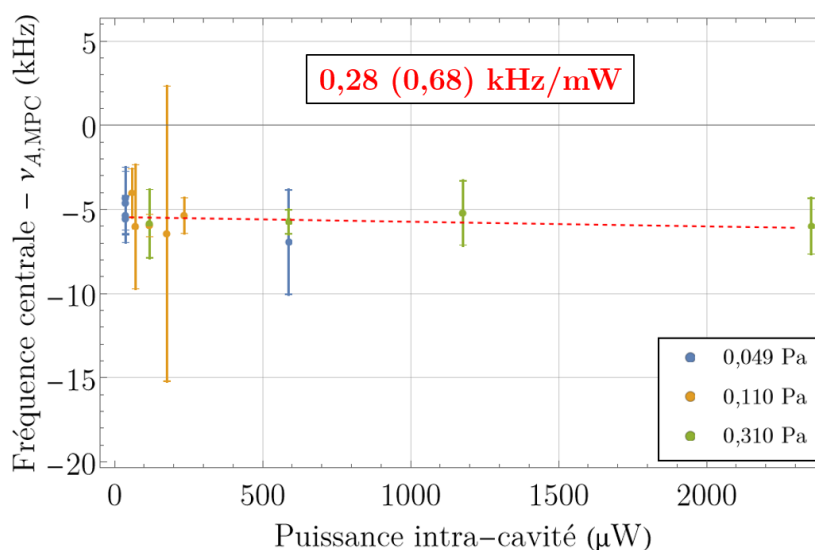


FIGURE 4.13 – Études sur le décalage de la fréquence centrale avec la puissance intra-cavité pour différentes pressions. La courbe en rouge pointillés est l'ajustement de l'ensemble des données.

Nous avons ajusté l'ensemble des mesures par une fonction affine, le décalage obtenu avec la puissance intra-cavité est de  $0,28$  ( $0,68$ ) kHz/mW. La valeur entre parenthèses correspond à l'erreur à  $1 - \sigma$  issue de l'ajustement par la méthode des moindres carrés. Ainsi, le décalage de la fréquence centrale avec la puissance intra-cavité n'est pas perceptible sur ces mesures. Nous considérerons donc le décalage avec la puissance comme étant inclus dans l'incertitude statistique et ne le prendrons pas en compte dans notre budget d'incertitude. Notre système a donc permis de s'affranchir de cet effet systématique par rapport à l'ancien spectromètre à cellule multi-passages qui exhibe un décalage avec la puissance de  $-15,4$  ( $1,3$ ) kHz/mW [42]. Les résultats de cette étude peuvent être résumés dans le tableau 4.2.

### 4.5.2.3 Décalage avec la pression

La pression est aussi une source de décalage de la fréquence centrale. La figure 4.14 présente un groupe de mesures de la fréquence centrale réalisées avec notre spectromètre dans des conditions de pression et de puissance intra-cavité différentes en vert, et un

TABLE 4.2 – Résumé des dépendances de la fréquence centrale des raies moléculaires avec la puissance moyenne dans la cellule et la puissance intra-cavité, respectivement avec l'ancien et le nouveau spectromètre. Les barres de la colonne du spectromètre à cavité Fabry-Perot indiquent que l'effet systématique est inclus dans l'incertitude statistique.

	Spectromètre à cellule multi-passages		Spectromètre à cavité Fabry-Perot	
	Correction	Incertitude	Correction	Incertitude
Décalage en puissance (kHz/Pa)	+15,4	1,3	/	/

groupe de mesures réalisées avec l'ancien spectromètre en bleu à  $\sim 0,8$  mW [42]. Pour pouvoir comparer ces deux jeux de données, nous devons différencier les décalages de la fréquence centrale causés par la pression et par la puissance, et corriger les décalages causés par la puissance. Or d'après l'étude précédente le décalage avec la puissance en utilisant notre spectromètre peut être considéré nul. En revanche, une correction est à appliquer pour les données de l'ancien système. Comme ces dernières ont été prises à  $\sim 0,8$  mW, d'après la dépendance en puissance du tableau 4.2, les données bleues de la figure 4.14 ont été décalées de  $+15,4 (1,3) \times 0,8 = +12,3 (1,0)$  kHz. Les barres d'erreur correspondent à la racine carrée de la somme quadratique de l'erreur sur la mesure et de l'incertitude sur le décalage, soit  $0,8 \times 1,0 = 0,8$  kHz. De cette manière, ces données bleues peuvent être considérées aussi à puissance nulle.

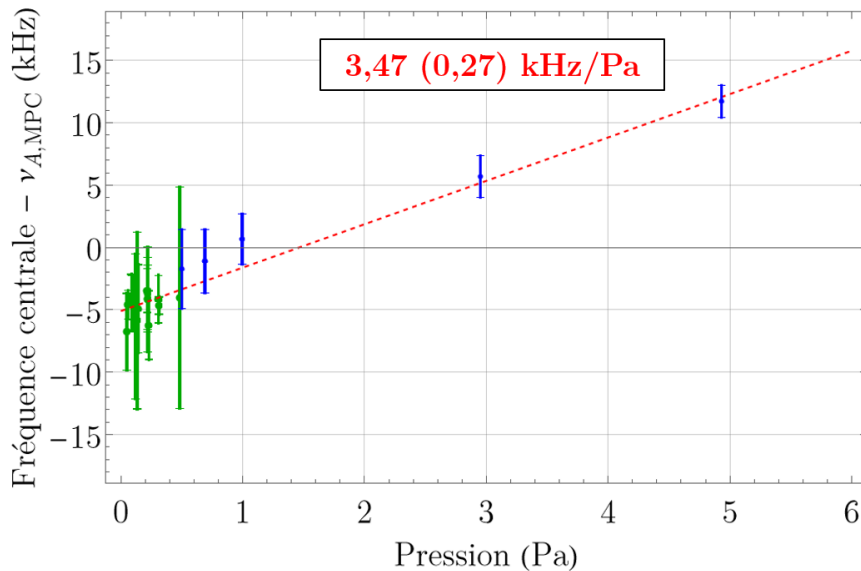


FIGURE 4.14 – Étude du décalage de la fréquence centrale de la raie A avec la pression, en exploitant les données obtenues avec l'ancien [42] et le nouveau spectromètre. La ligne en rouge pointillée est l'ajustement linéaire de l'ensemble de ces données.

Comme montré en la figure 4.14, les expériences en cellule multi-passages et en cavité

Fabry-Perot permettent d'accéder à des régimes de pression différents de 1 à 2 ordres de grandeurs, et permettent d'étudier de manière complémentaire le décalage de la fréquence centrale avec la pression. En effet, les mesures obtenues avec notre spectromètre (en vert) sont à des pressions trop basses pour correctement extraire le décalage avec la pression. Par contre, elles complètent celles obtenues avec le spectromètre à cellule multi-passages à des pressions basses où il n'était pas possible d'obtenir des données avec des incertitudes raisonnables. La courbe en rouge pointillée en figure 4.14 présente l'ajustement de toutes les données par une fonction affine. Les dépendances sont présentées dans le tableau 4.3.

TABLE 4.3 – Résumé des dépendances de la fréquence centrale des raies moléculaires avec la pression, avec l'ancien et le nouveau spectromètre. Les valeurs en gras sont celles que nous utilisons dans la suite.

	Spectromètre à cellule multi-passages		Spectromètre à cavité Fabry-Perot		Données des deux spectromètres	
	Correction	Incertitude	Correction	Incertitude	Correction	Incertitude
Décalage en pression (kHz/Pa)	-2,9	0,3	-0,3	4,4	<b>-3,47</b>	<b>0,27</b>

Par la suite, nous utiliserons la dépendance en pression déterminée à partir des données des deux spectromètres de la figure 4.14 (dernière colonne du tableau 4.3). Nous appliquerons une correction sur chaque mesure de la fréquence centrale  $-3,47$  kHz/Pa avec une incertitude sur la correction de  $0,27$  kHz/Pa. Notons que ce décalage est compatible avec celui issu des données de l'ancien spectromètre (2e colonne du tableau 4.3), ce qui nous conforte dans l'idée de considérer les données des deux spectromètres.

#### 4.5.2.4 Courbure du front d'onde

La courbure des fronts d'onde d'un faisceau gaussien peut créer une déformation et un décalage en fréquence des raies moléculaires, comme montré dans les études de Christian Bordé et de ses collaborateurs [117, 150, 151].

Toutefois ce décalage est nul, lorsque les faisceaux pompe et sonde sont parfaitement superposés, qu'ils ont la même puissance tout au long du trajet, et que le faisceau pompe joue aussi le rôle du faisceau sonde. C'est le cas dans une cavité Fabry-Perot. Ainsi, la géométrie de la cavité Fabry-Perot permet de s'affranchir de cet effet systématique, contrairement au spectromètre à cellule multi-passages, dont l'incertitude sur la fréquence centrale causée par la courbure du front d'onde est évaluée à  $1,0$  kHz [42]. Les corrections et les incertitudes associées à cet effet systématique peuvent être résumées dans le tableau 4.4.

#### 4.5.2.5 Effet de lentille gazeuse

Considérons un faisceau gaussien traversant un milieu gazeux. La dépendance transverse du champ électrique du faisceau modifie localement l'indice de réfraction du milieu qui acquiert alors une dépendance transverse parabolique. Le milieu gazeux se comporte alors comme une lentille, on parle d'effet de lentille gazeuse [150, 152]. En conséquence, la divergence du faisceau en sortie de cavité dépend de la fréquence du laser : le faisceau

TABLE 4.4 – Résumé des dépendances de la fréquence centrale des raies moléculaires avec la courbure du front d'onde, respectivement avec l'ancien et le nouveau spectromètre. Les barres de la colonne du spectromètre à cavité Fabry-Perot indiquent que l'effet systématique est inclus dans l'incertitude statistique.

	Spectromètre à cellule multi-passages		Spectromètre à cavité Fabry-Perot	
	Correction	Incertitude	Correction	Incertitude
Courbure du front d'onde (kHz)	0	1,0	/	/

est plus divergent (respectivement plus convergent) pour des fréquences basses (respectivement hautes) que sans milieu gazeux. En supposant que le faisceau est coupé par une optique en sortant du milieu gazeux, la puissance transmise par cette optique va donc dépendre de la fréquence du laser. Cette dépendance entraîne une déformation des raies moléculaires mesurées et donc un décalage de la fréquence centrale estimée.

Considérons une ouverture coupant le faisceau en sortie de cavité. Il est possible de calculer les différents décalages en fréquence causé par l'effet de lentille gazeuse dans le cas d'une cavité Fabry-Perot grâce aux travaux de V.A. Alekseev, D.D. Krylova et O. Acef [153]<sup>2</sup>. Les expressions de ces décalages sont listées en annexe M.

En l'absence d'iris, le faisceau de notre QCL est coupé par la PZT du miroir de sortie, dont l'ouverture est de 3,4 cm [12]. Au niveau de la coupure, notre faisceau a un rayon d'environ 7,6 mm (voir section 3.3.2). Grâce aux expressions de l'annexe M, nous listons ci-dessous les différents décalages de la fréquence centrale avec l'effet de lentille gazeuse. On considère une largeur de raie HWHM de 100 kHz.

- Si l'ouverture de la PZT est centrée sur le faisceau, alors d'après la formule M.1, le décalage vaut environ -23 Hz.
- Concernant le décalage causé par le col de notre faisceau incident (largeur de col  $\sim 10$  mm d'après 3.1), non adaptée à la largeur du mode de cavité (7,4 mm, section 3.3.2), le décalage est d'environ +270 Hz, d'après la formule M.4.
- Le décalage causé par un désalignement potentiel entre le centre du faisceau et celui du mode de cavité, égal à 10 % de la taille du faisceau (ce qui est très conservatif), soit  $r_0 \lesssim 0,76$  mm, alors la formule M.6 donne un décalage de +2 Hz.
- Enfin, en supposant que la coupure par la PZT n'est pas parfaitement centrée sur le faisceau, on peut estimer le décalage induit par une telle coupure avec la formule M.7, en considérant que le faisceau est décentré de 10 % de la taille du faisceau (comme le point précédent). Dans ce cas, le décalage est compris entre  $\pm 230$  Hz. Cette valeur est très conservative car d'une part un écart de 10 % entre les centres du faisceau et du mode de cavité est très exagéré, et la formule M.7 nous place dans

2. Les travaux de Bordé, Chardonnet et al. [150,154] de Gubin et al. [155,156] donnent une expression différente du décalage par effet de lentille gazeuse, mais qui surestiment le décalage comme expliqué par O. Acef [152].

le cas d'une grande asymétrie (coupure par un demi-plan), ce qui n'est pas le cas.

Finalement pour le calcul de notre fréquence centrale, nous considérons une correction nulle pour cet effet systématique avec une incertitude conservatrice de 300 Hz, en prenant des raies de largeurs inférieures à 100 kHz pour limiter les décalages induits par effet de lentille gazeuse. Comme exprimé par les formules en annexe M, les différents décalages de la fréquence centrale sont proportionnels à la largeur de raie  $\gamma$  [153], on peut donc encore les réduire en considérant des mesures de raie dont la largeur est encore plus faible.

Nous pouvons comparer l'impact de cet effet systématique pour notre spectromètre à celui en cellule multi-passages [42], pour laquelle l'impact de l'effet de lentille gazeuse sur le décalage de la fréquence centrale avait été déterminé à partir des formules de la thèse de C. Chardonnet [150]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.5

TABLE 4.5 – Décalage de la fréquence centrale de la raie A par effet de lentille gazeuse, dans le cas du spectromètre à cavité Fabry-Perot et de la cellule multi-passages.

	Spectromètre à cellule multi-passages		Spectromètre à cavité Fabry-Perot	
	Correction	Incertitude	Correction	Incertitude
Décalage par effet de lentille gazeuse (kHz)	0	5 kHz Largeur HWHM < 1 MHz	0	300 Hz Largeur HWHM < 100 kHz

Ainsi, l'utilisation de notre cavité Fabry-Perot a permis de réduire de plus d'un ordre de grandeur l'incertitude sur le décalage par effet de lentille gazeuse par rapport aux mesures obtenues avec l'ancien spectromètre, qui était une limitation principale pour l'incertitude de la fréquence centrale. Le décalage produit par cet effet peut être positif ou négatif si l'ouverture coupant le faisceau n'est pas parfaitement centré dessus [152]. Ainsi, nous considérerons le décalage sur la fréquence centrale causé par l'effet de lentille gazeuse comme étant nul, et prendrons une incertitude de 300 Hz associée à cet effet systématique.

Par ailleurs, nous avons tenté d'observer ce phénomène avec notre spectromètre, en prenant des mesures avec une iris placée en sortie de cavité dont on fait varier le rayon d'ouverture. Les résultats sont présentés à la figure 4.15.

Les données mesurées sont compatibles entre elles pour toutes les tailles d'iris, et nous ne distinguons pas de tendance claire qui indiquerait la présence du phénomène de lentille gazeuse. La courbe rouge qui présente la dépendance de la fréquence centrale avec l'effet de lentille gazeuse (détails en légende de la figure 4.15) montre qu'il est effectivement difficile de distinguer cet effet systématique, noyé dans le bruit statistique.

#### 4.5.2.6 Autres effets systématiques

Nous listons ci-après les autres effets systématiques qui peuvent altérer la fréquence centrale mesurée par l'ancien ou le nouveau spectromètre, et les incertitudes associées sur la fréquence centrale.

- **Calibration de la fréquence du QCL** : pour la spectroscopie de la raie A,

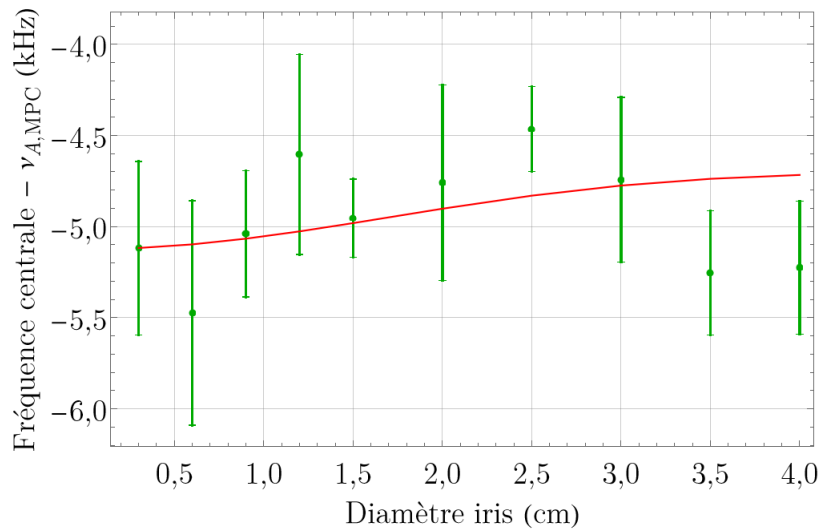


FIGURE 4.15 – Étude de l'effet de lentille gazeuse sur la fréquence centrale de la raie A : décalage de la raie en fonction de l'ouverture d'une iris centrée sur le faisceau disposée en sortie de cavité. La courbe rouge correspond au décalage de la fréquence centrale issu de l'effet de lentille gazeuse calculée avec la formule M.1, décalée d'une valeur arbitraire de -4,7 kHz pour comparer la tendance de cette courbe avec les données. Conditions expérimentales pour chaque mesure : nouvelles alimentations ; mesures (traitement paire-à-paire sur 10 spectres allers-retours) ; détection : harmonique 1 ; pression :  $9 \pm 1 \times 10^{-2}$  Pa ; puissance intra-cavité :  $176 \pm 12$   $\mu$ W ; fréquence de modulation : 2 kHz ; déviation de fréquence : 10 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 1,2$  kHz ; Constante de temps ADS : 100 ms ; temps d'échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure :  $\sim 800$  s ; tension DC sans absorption : 1,7 V ; facteur d'atténuation (devant détecteur) : 1.



nous avons utilisé le protocole optique pour retrouver la fréquence absolue du QCL toutes les secondes (section 2.4.3.4). D’après le tableau 2.4, la fréquence du QCL est donc connue avec une incertitude meilleure que  $10^{-13}$  (mesure à 1 s) durant la thèse. Le décalage issu de la calibration de fréquence du QCL est nul, avec une incertitude  $< 3$  Hz. Celle-ci est comparable à l’incertitude sur la calibration de la fréquence du QCL estimée pour l’ancien spectromètre à  $\sim 1$  Hz [42]<sup>1</sup>. Notons que l’utilisation du protocole RF (section 2.4.3.4) induirait une incertitude importante sur la détermination de la fréquence centrale des raies, de  $\sim 300$  Hz. À ces niveaux de précision, le protocole optique est donc nécessaire pour ne pas dégrader significativement l’incertitude sur la détermination des fréquences centrales. Comme vu en section 1.2, le décalage de la référence CSO/H-Maser sur la période février 2021 à mars 2023, correspondant à nos mesures sur le méthanol, est au pire de  $-1,6 \times 10^{-13}$ , correspondant à -5 Hz sur la fréquence du méthanol. Ce décalage étant négligeable à notre niveau d’incertitude globale, nous n’appliquerons pas de correction, mais ajouterons cette contribution de 5 Hz à l’incertitude sur la calibration en fréquence du QCL. Il en résulte une incertitude  $< 8$  Hz si le protocole optique est exploité.

- **Effet Doppler du second ordre** : effet qui décale la fréquence centrale d’une valeur donnée par [157] :  $\delta_{\text{sde}} = -\nu_0(u^2)/(2c^2)$ ,  $\nu_0$  la fréquence centrale théorique et  $u$  la vitesse moléculaire la plus probable. Pour le méthanol, à température ambiante et à  $10,3 \mu\text{m}$ , ce décalage est calculé à environ -25 Hz, avec une variation de  $\sim 1$  Hz de 290 à 300 K.
- **Doublet de recul** : l’absorption d’un photon par une molécule est associé à un mouvement de recul, par conservation de la quantité de mouvement. Ce recul s’effectue dans un sens ou dans l’autre si le photon est issu respectivement du faisceau pompe ou du faisceau sonde. En conséquence, chaque transition moléculaire est dégénérée en un doublet en fréquence, centré autour de la fréquence centrale. Ainsi cet effet n’induit pas de décalage sur la fréquence centrale, nous négligerons donc cet effet systématique dans notre budget d’incertitude. Notons que l’écart spectral entre les composantes d’un doublet de recul peut être exprimé par [117, 158]  $\delta_{\text{rc}} = (h\nu_0^2)/(mc^2)$  avec  $m$  la masse moléculaire et  $h$  la constante de Planck. Pour le méthanol, cet écart est estimé à  $\sim 120$  Hz.
- **Effet Zeeman** : pour notre expérience, le champ magnétique le plus intense est celui de la terre qui vaut  $\sim 0,5$  Gauss. D’après de précédentes études sur la molécule d’OsO<sub>4</sub>, ce décalage est estimé à  $\sim 1 \times 10^{-12}$  Gauss<sup>-1</sup> [8], ce qui correspond dans notre cas à un décalage de  $\sim 15$  Hz. Toutefois, comme notre cavité dispose d’un blindage en  $\mu$ -métal, on s’attend à ce que ce décalage soit fortement réduit. Nous supposons donc que cet effet systématique peut être négligé.
- **Rayonnement du corps noir** : le décalage de la fréquence centrale causé par le rayonnement du corps noir a seulement été calculé pour quelques molécules simples [159], mais n’a jamais été observé. Cet effet est supposé faible avec des fluctuations négligeables pour des variations de température de quelques K. Nous négligerons donc cet effet systématique dans notre budget d’incertitude.

1. L’incertitude est meilleure par rapport à notre système car le CSO fonctionnait lors des mesures de l’ancienne thèse.

### 4.5.3 Détermination et budget d'incertitude de la fréquence centrale de la raie A

#### 4.5.3.1 Sélection des données

Pour déterminer la fréquence centrale  $\nu_A$  de la raie A du méthanol, nous sélectionnons les mesures de la fréquence centrale avec sa barre d'erreur (issue du traitement par paires de 10 spectres allers-retours) suivant les conditions listées ci-dessous :

- Détection de la première harmonique de la raie d'absorption saturée car nous disposons de peu de données aux autres harmoniques et leurs SNR sont moins bons qu'en harmonique 1.
- La moyenne des  $\chi_{\min}^2$  des 10 spectres allers-retours de la mesure est comprise entre 0,5 et 2, afin d'obtenir un ajustement raisonnable (section 4.4.1).
- La largeur estimée sur les 10 spectres allers-retours de l'enregistrement est au moins 2 fois supérieure à la déviation de fréquence, afin que le spectre ne soit pas trop déformé par modulation par rapport au modèle (section 4.4.2.1).
- Le temps d'échantillonnage est égal à la constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone pour limiter les déformations par effet de traînage (section 4.4.2.2).
- Le SNR moyen des 10 spectres de l'enregistrement est supérieur à 8. Cette condition est choisie pour garder suffisamment de mesures, sans trop dégrader l'incertitude statistique.
- La largeur estimée par enregistrement est inférieure à 100 kHz (limitation de l'effet de lentille gazeuse, section 4.5.2.5).

Parmi le total de 200 mesures, 57 mesures sélectionnées à partir des critères précédents seront utilisées pour estimer la fréquence centrale de la raie A.

#### 4.5.3.2 Mesure du bruit statistique

Nous présentons en figure 4.16b) l'estimation de la fréquence centrale de la raie A à l'aide de 57 mesures (sur un total de 200 mesures) effectuées avec notre spectromètre. Chaque mesure a été corrigée du décalage causé par la pression (section 4.5.2.3) et par l'effet Doppler du second ordre (section 4.5.2.6). On peut écrire la fréquence centrale corrigée de ces décalages de la manière suivante (en Hz) :

$$\nu = \nu_0 + 25 - 3470 \times p, \quad (4.15)$$

avec  $p$  la pression. Les incertitudes sur les corrections seront incluses dans notre budget d'incertitudes systématiques.

Nous obtenons une incertitude statistique sur les 57 mesures de 130 Hz. Pour comparer cette incertitude statistique avec celle obtenue en cellule multi-passages, de 1,0 kHz, nous considérons le nombre total de paires utilisées pour la mesure de  $\nu_A$  avec l'ancien et le nouveau système, respectivement de  $5 \times 20 = 100$  paires et de  $10 \times 57 = 570$  paires. Le bruit statistique de l'ancien spectromètre, de 1,0 kHz pour 100 spectres allers-retours, serait de  $1 \text{ kHz} / \sqrt{5,7} = 420 \text{ Hz}$  avec 570 spectres allers-retours, soit  $\sim 3$  fois plus que le bruit statistique observé avec notre nouveau système de 130 Hz. Ce résultat s'explique en considérant que l'incertitude sur la fréquence centrale pour un spectre est

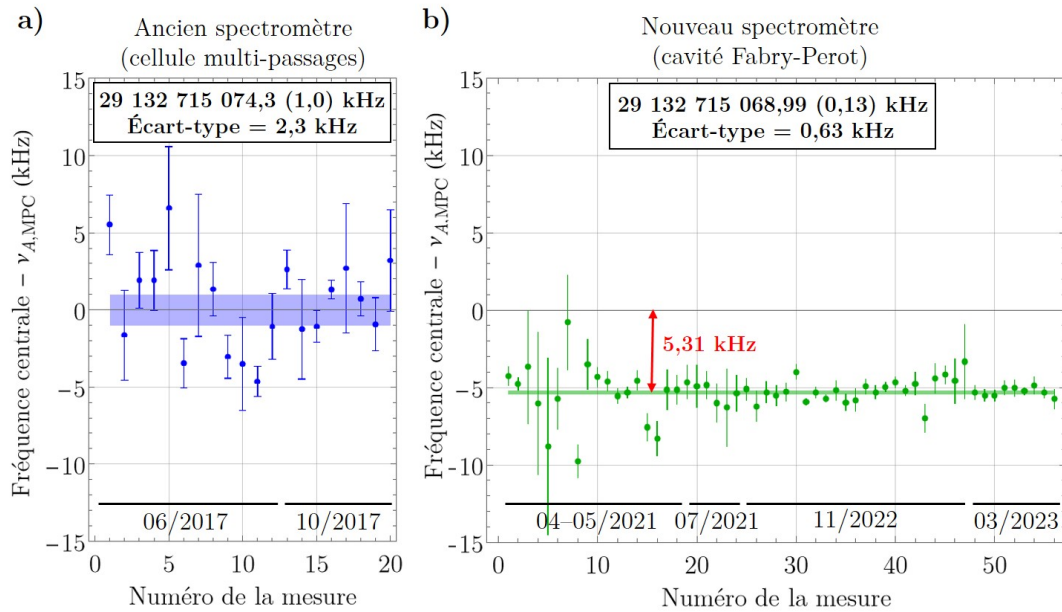


FIGURE 4.16 – Détermination de la fréquence centrale de la raie P(E,co,0,2,33) (ou raie A) extrapolée à pression et à puissance nulle, estimée a) avec l’ancien spectromètre (20 mesures de 5 spectres allers-retours à une pression de 1 Pa et une puissance intracellulaire de 1,1 mW en juin 2017 et 0,8 mW en octobre 2017), et b) avec notre nouveau spectromètre (57 mesures de 10 spectres allers-retours à des pressions comprises entre 0,04 Pa et 0,4 Pa et des puissances intra-cavité entre 29  $\mu$ W et 6 mW, réalisées entre avril 2021 et mars 2023). En haut de chaque graphe sont affichés la fréquence centrale estimée (moyenne pondérée) associée à l’erreur type pondérée entre parenthèses (erreur statistique), ainsi que l’écart-type pondéré des mesures. La fréquence centrale et l’erreur statistique de la raie sont aussi représentées par un rectangle coloré (a) en bleu et (b) en vert. L’écart entre la moyenne pondérée des deux graphes est indiquée en rouge.

environ proportionnelle au rapport de la largeur de raie sur le SNR. Nous avons vérifié expérimentalement cette relation en annexe N. Ainsi, malgré le SNR de nos données qui est de 3 à 10 fois inférieur à celui des anciennes données, la meilleure résolution des spectres et la réduction des fluctuations d'un spectre aller-retour à l'autre avec notre système permettent finalement d'améliorer notre incertitude statistique d'un facteur 3.

Par ailleurs, l'écart-type des mesures obtenues en cavité Fabry-Perot vaut 630 Hz. Cette valeur représente l'écart-type du bruit statistique sur une durée de plus de 2 ans. Nous pouvons comparer cette valeur à la moyenne des incertitudes statistiques individuelles qui est représentative du bruit statistique à l'échelle d'une mesure (10 spectres allers-retours, sur une durée de  $\sim 800$  s). Cette valeur est calculée à 1000 Hz, soit 30 % de plus que la dispersion sur l'incertitude évaluée sur 2 ans, ce qui indique que la barre d'erreur de nos mesures est conservative. Ainsi, la méthode paire-à-paire permet de réaliser une mesure de fréquence centrale en prenant en compte le bruit statistique sur une échelle de temps de plusieurs années.

Nous pouvons aussi souligner la stabilité de notre système au cours du temps, démontrée sur une échelle de 2 ans en figure 4.16b). En effet au cours de ces 2 années, notre système a subi de multiples modifications et perturbations : (i) changements sur les bancs optiques (en particulier le photodétecteur MCT en sortie de cavité en juillet 2021), (ii) l'isolation thermique de la cavité (juillet 2021), (iii) le changement des alimentations du peigne de fréquences (novembre 2022), (iv) une panne de climatisation (novembre 2022). Par ailleurs, nous considérons des mesures sur des plages de pression et de puissance intra-cavité variées (voir légende de la figure 4.16), contrairement aux mesures obtenues avec l'ancien spectromètre à pression fixée et pour 2 puissances intra-cellulaires différentes.

Par ailleurs comme présenté sur la figure 4.16, la fréquence centrale de la raie A déterminée avec notre spectromètre est de 29 132 715 068,99 kHz. Cette valeur est décalée de -5,31 kHz par rapport à celle déterminée par le spectromètre à cellule multi-passages, et ne peut pas s'expliquer par l'incertitude statistique (barres d'erreur  $< 1$  kHz). Toutefois, cet écart peut se justifier par les effets systématiques, comme nous le verrons en section suivante.

### 4.5.3.3 Fréquence centrale et incertitudes globales

Nous pouvons établir le budget d'incertitude complet de l'estimation de la fréquence centrale de la raie A déterminée à partir des 57 mesures sélectionnées (section 4.5.3.1) réalisées avec notre spectromètre à cavité Fabry-Perot. L'incertitude globale sur le pointé de raie correspond à la racine carrée de la somme quadratique de l'incertitude statistique de nos 57 mesures (en section 4.5.3.3) et des incertitudes sur les corrections des effets systématiques (section 4.5.2). Pour la correction du décalage avec la pression, comme les pressions des 50 mesures sont inférieures à 0,4 Pa, nous prendrons une incertitude sur la correction de ce décalage égale à  $0,4 \times 0,27 = 0,11$  kHz (0,27 kHz/Pa étant l'erreur sur la correction du décalage en pression, vu en section 4.5.2.3). Nous comparons ce budget d'incertitude à celui du spectromètre à cellule multi-passages pour évaluer les améliorations apportées par notre système sur le pointé de raie. Ce budget est présenté au tableau 4.6.

L'incertitude globale sur la détermination de la fréquence centrale de la raie A avec notre spectromètre est donc de 610 Hz. Nous pouvons comparer ce résultat avec celui du spectromètre à cellule multi-passages, et l'estimation donnée par la base de données

TABLE 4.6 – Budget d’incertitudes pour la détermination de la fréquence centrale de la raie P(E,co,0,2,33) du méthanol, avec l’ancien [42] et le nouveau spectromètre.

<b>Effets systématiques</b>	Spectromètre à cavité Fabry-Perot (kHz)		Spectromètre à cellule multi-passages (kHz)
	Correction	Incertitude	Incertitude
Calibration du laser	0	0,008	0,001
Décalage en puissance	/	/	1,4
Décalage en pression	$-3,47 \times p$ p : pression (Pa)	0,11	0,3
Courbure du front d’onde	/	/	1,0
Effet de lentille gazeuse	0	<0,3	5,0
Incertitude sur le modèle	0	0,5	5,0
Autres effets systématiques	-0,025	<0,004	<0,2
<b>Incertitudes systématiques globales</b>	<b><math>-3,47 \times p</math> + 0,025</b> p : pression	<b>0,60</b>	<b>7,3</b>
<b>Incertitude statistique</b>	<b>0,13</b>		<b>1,0</b>
<b>INCERTITUDE GLOBALE</b>	<b>0,61</b>		<b>7,4</b>

HITRAN [143]. Ces estimations de la raie A sont présentées dans le tableau 4.7.

TABLE 4.7 – Estimation de la raie P(E,co,0,2,33) du méthanol avec l'ancien et le nouveau spectromètre et la valeur d'HITRAN, à pression et à puissance nulles. Les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes globales

	Fréquence centrale P(E,co,0,2,33) (raie A) (kHz)	Écart avec spectromètre à cavité Fabry-Perot (kHz)	Amélioration sur l'incertitude
Spectromètre à cavité Fabry-Perot	29 132 715 068,99 (0,61)	/	/
Spectromètre à cellule multi-passages	29 132 715 074,3 (7,4)	+5,31	Facteur $\sim 12$
HITRAN	29 132 720 000 (300)	+4 931,01	Facteur $\sim 500$

L'écart de 5,31 kHz entre l'estimation de l'ancien et du nouveau spectromètre, observé sur la figure 4.16, est inclus dans les barres d'erreur et peut s'expliquer par l'incertitude sur la fréquence centrale liée aux effets systématiques. Notre spectromètre a ainsi permis d'améliorer d'un facteur  $\sim 12$  l'incertitude sur le pointé de la raie A par rapport au spectromètre à cellule multi-passages. D'après le tableau 4.6, cette amélioration s'explique par la réduction importante des effets systématiques, en particulier l'effet de lentille gazeuse et l'incertitude sur le modèle.

Par ailleurs, la fréquence estimée reportée par HITRAN est différente de près de 5 MHz par rapport aux estimations des 2 spectromètres du LPL, et cet écart n'est pas inclus dans les barres d'erreur. Notre spectromètre contribue donc à corriger la fréquence centrale de la raie A reportée dans HITRAN grâce à une estimation dont l'incertitude est  $\sim 500$  fois meilleure que celle d'HITRAN.

Pour améliorer l'incertitude sur nos pointés de raie, nous pouvons chercher à comprendre l'excès de bruit observé avec notre système par rapport au spectromètre à cellule multi-passages (section 3.5.1). Éliminer cet excès de bruit pourrait nous permettre d'atteindre le plancher de bruit de ce dernier et de gagner un facteur 3 sur le SNR de nos spectres, ce qui permet d'une part d'améliorer l'incertitude statistique de nos mesures, et d'autre part d'identifier un modèle de raie plus adapté pour réduire l'incertitude associée au modèle. Cette dernière peut encore être réduite en réalisant davantage de comparaison entre des mesures prises à différentes harmoniques (section 4.5.2.1). D'anciens travaux de spectroscopie d'absorption saturée avec un QCL (calibré sur la référence NIR du LNE-SYRTE) dans une cavité Fabry-Perot de 1,5 m pour sonder de l' $\text{OsO}_4$  a permis d'atteindre des incertitudes sur le pointé de raie de quelques dizaines de Hz [40]. Nous pouvons donc espérer atteindre ce niveau avec notre système en apportant les améliorations discutées ci-dessus.

## 4.6 Étude de la largeur de la raie A

### 4.6.1 Détermination du coefficient d'élargissement par pression, du temps de transit et du moment dipolaire

Dans cette section, nous présentons une étude sur la largeur de la raie A qui nous permet, d'après la formule 3.12, de déterminer l'élargissement par temps de transit  $\gamma_t$ , le coefficient d'élargissement par pression  $B_p$  et le moment dipolaire de la raie  $\mu_A$ . Pour cela, nous avons étudié la largeur de la raie en fonction de la pression et de la puissance intra-cavité. Pour cette étude, nous considérons les spectres allers et les spectres retours individuellement<sup>1</sup>, issus des 200 mesures décrites en section 4.3. Nous disposons donc de  $200 \times 10$  spectres allers et  $200 \times 10$  spectres retours. Parmi ces 4000 spectres, nous choisissons pour notre étude les spectres vérifiant les conditions suivantes :

- Le  $\chi_{\min}^2$  du spectre est compris entre 0,5 et 2, afin d'obtenir un ajustement raisonnable (section 4.4.1).
- La largeur du spectre est au moins 2 fois supérieure à la déviation de fréquence, afin que le spectre ne soit pas trop déformé par modulation par rapport au modèle (section 4.4.2.1).
- Le SNR du spectre est supérieur à 8. Cette condition est choisie pour garder suffisamment de spectres, sans trop dégrader l'incertitude statistique.

Au total, nous disposons d'environ 1300 spectres allers ou retours qui vérifient ces conditions. Nous traçons à la figure 4.17 les largeurs HWHM de la raie estimées par l'ajustement de ces spectres avec le modèle  $M_{2,7}$ , triées dans l'ordre croissant suivant l'axe des abscisses.

Les spectres présentés ont été mesurés à des conditions de pression, de puissance et de modulation différentes, or on peut réécrire l'expression de la largeur à partir de l'expression 3.12 et 3.32 comme

$$\gamma = \sqrt{f_{\text{dev}}^2 + (\gamma_t + B_p \cdot p)^2 \left( 1 + \frac{2}{\varepsilon_0 \cdot c \cdot h^2 \cdot \pi w_0^2} \frac{\mu_A^2 \cdot P}{(\gamma_t + B_p \cdot p)^2} \right)}, \quad (4.16)$$

avec  $p$  la pression,  $P$  la puissance intra-cavité,  $f_{\text{dev}}$  la déviation de fréquence,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière, et  $w_0$  le rayon du faisceau dans la cavité, que l'on considère compris entre 7,4 et 7,6 mm dans la cavité (voir section 3.3.2). Grâce à cette expression, on peut ajuster l'ensemble des largeurs à la fois en fonction de la pression et de la puissance, pour obtenir une estimation des 3 paramètres mentionnés en début de section. Les valeurs et les incertitudes sur ces paramètres sont estimées en suivant la démarche ci-dessous :

- On ajuste les largeurs de raie avec la formule 4.16 pour  $w_0 = 7,4$  et  $7,6$  mm. On obtient alors 2 estimations différentes pour chacun des 3 paramètres  $B_p$ ,  $\gamma_t$  et  $\mu_A$ .
- La valeur de chaque paramètre est choisie comme la moyenne des 2 estimations issues des deux ajustements.

1. Pour éviter d'élargir la raie en moyennant les spectres allers et les spectres retours, en effet, il n'est pas nécessaire de compenser l'effet de traînage car on ne s'intéresse qu'aux largeurs et non aux fréquences centrales

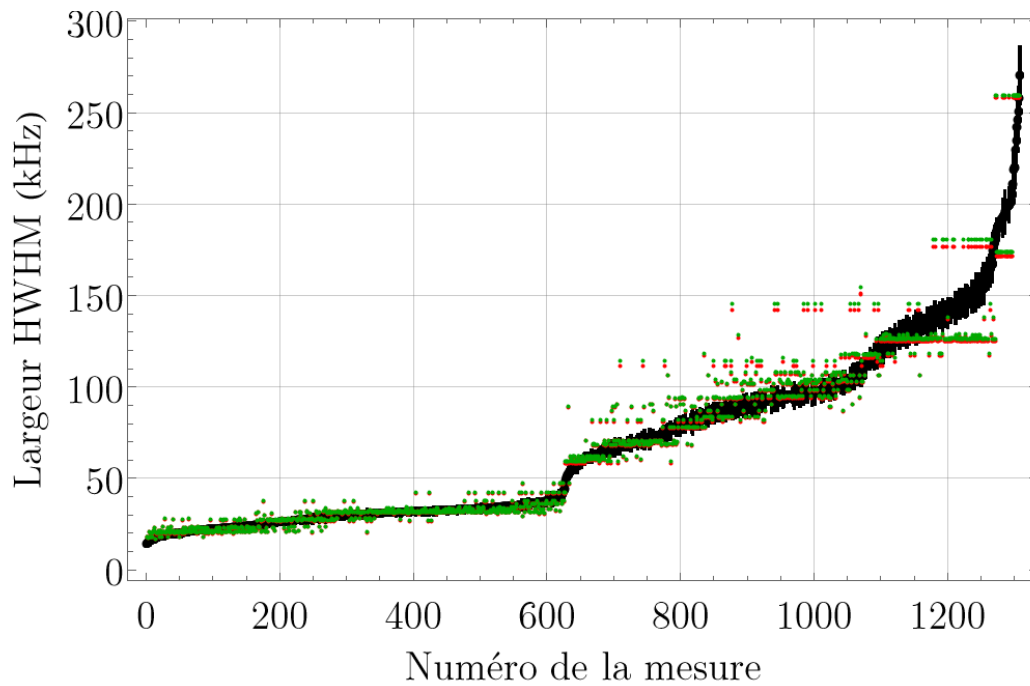


FIGURE 4.17 – Largeurs HWHM de la raie A estimées par ajustement de  $\sim 1300$  spectres allers et retours sélectionnés (voir texte, points noirs), triées dans l'ordre croissant suivant l'axe des abscisses. Ces données sont ajustées en fonction de la pression et de la puissance avec la formule 4.16, les résultats sont présentés en rouge et en vert, respectivement pour  $w_0 = 7,4$  et  $7,6$  mm (voir texte).



- Pour chaque paramètre, la barre d'erreur est choisie conservative en sommant l'écart des 2 estimations du paramètre, et la plus grande incertitude sur le paramètre issue des 2 ajustements.

Les résultats peuvent être résumés dans le tableau 4.8 et comparés avec ceux trouvés avec l'ancien spectromètre [42].

TABLE 4.8 – Paramètres moléculaires de la raie P(E,co,0,2,33), mesurés avec l'ancien et le nouveau spectromètre.

	Ancien spectromètre	Nouveau spectromètre
$B_p$ (kHz/Pa)	110 (8)	194,4 (3,2)
$\gamma_t$ (kHz)	161 (60)	7,1 (0,8)
$\gamma_t$ théorie (kHz) (formule 3.11)	$\sim 78$	$\sim 7$
$\mu_A$ ( $\times 10^{-31}$ C.m)	4 (-1,5/+3)	4,3 (0,15)

Comme attendu, notre spectromètre à cavité Fabry-Perot a un élargissement par temps de transit plus d'un ordre de grandeur plus faible que le spectromètre à MPC étant donné la largeur du faisceau, plus grande d'un ordre de grandeur en cavité. Notre estimation de  $\gamma_t$  est compatible avec sa valeur théorique. On trouve un paramètre de dépendance en pression  $B_p$  2 fois plus important avec notre nouveau système qu'avec l'ancien. On peut expliquer cette différence par une dépendance en pression de ce paramètre et par la différence entre les pressions de travail typiques de notre système inférieures à 0,5 Pa, et celles de l'ancien système de l'ordre du Pa. Enfin, les mesures du moment dipolaire  $\mu_A$  réalisées avec l'ancien et le nouveau système sont compatibles entre elles, avec une incertitude plus faible pour notre estimation. Les incertitudes sur l'estimation de  $\gamma_t$  et  $B_p$  sont principalement limitées par l'incertitude de l'ajustement, tandis que celle sur  $\mu_A$  est limitée par l'incertitude sur la taille du faisceau.

#### 4.6.2 Condition sur le paramètre de saturation pour la mesure de la raie A

La détermination des paramètres précédents va nous permettre de calculer le paramètre de saturation pour chaque mesure, et d'identifier des conditions en pression et puissance pour lesquelles notre spectromètre peut sonder la raie A. La figure 4.18 présente les 200 mesures réalisées sur cette raie, présentées en section 4.3, en fonction de la pression et de la puissance. Chaque point représente une mesure (10 spectres aller-retours) de la raie.

Sur ce graphe, les points oranges et verts correspondent aux mesures réalisées, respectivement avec les anciennes et les nouvelles alimentations du peigne de fréquences (section 2.3.3.3). La plupart de nos études ont été réalisées avec les anciennes. Nous avons mesuré notre raie moléculaire dans la plupart des conditions en pression et en puissance possibles avec notre spectromètre. Les données se trouvent dans une gamme de pression et de puissance pour laquelle le SNR est suffisamment élevé pour que le modèle puisse

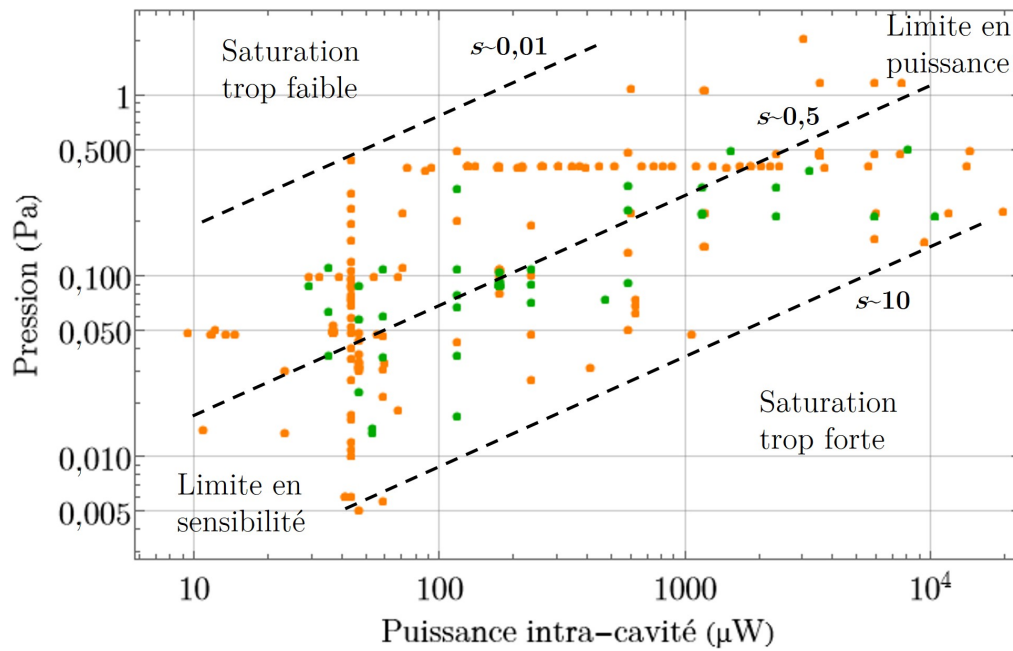


FIGURE 4.18 – Ensemble des mesures de fréquence centrale de la raie rovibrationnelle  $P(E,co,0,2,33)$  du méthanol, en fonction de la pression et de la puissance intra-cavité. Un point représente 10 spectres aller-retours de la raie enregistrée avec les anciennes (orange) et les nouvelles (vert) alimentations du peigne. Les courbes en pointillés indiquent les mesures pour lesquelles le paramètre de saturation  $s$  vaut 0,01, 0,5 et 10, respectivement de haut en bas. La manière de déterminer le paramètre de saturation est décrite dans le texte.

ajuster la raie.

On peut étudier la relation entre le SNR de nos mesures et le paramètre de saturation. Pour cela, on calcule le paramètre de saturation de nos données avec la formule 3.15, en utilisant les paramètres  $B_p$ ,  $\gamma_t$ ,  $\mu_A$  et  $w_0$  du tableau 4.8. Les résultats sont représentés sur la figure 4.19

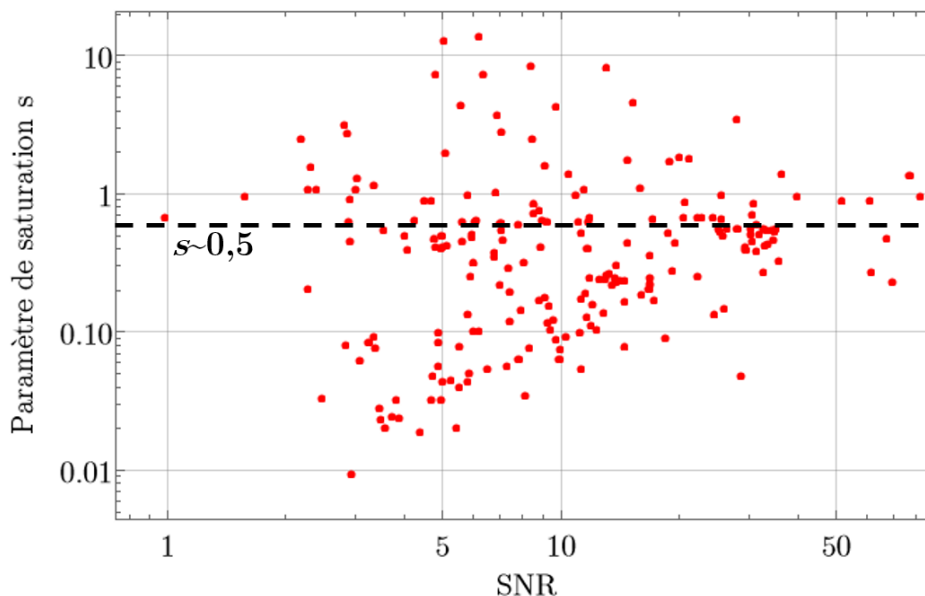


FIGURE 4.19 – Paramètre de saturation des mesures en fonction du SNR moyen des 10 spectres aller-retours de la mesure.

On observe que les mesures pour lesquelles le paramètre de saturation se situe autour de  $\sim 0,5$  présentent le meilleur SNR. Ainsi, pour maximiser le SNR de nos spectres de la raie A, il faudrait se placer dans les conditions de pression et de puissance qui permettent d'obtenir un paramètre de saturation proche de 0,5.

Nous montrons sur la figure 4.18 les conditions en pression et puissance pour lesquelles le paramètre de saturation vaut  $s \sim 0,5$  (trait noir pointillé au centre), à l'aide de la formule 3.15. Les données sont réparties de part et d'autre de cette courbe confirmant que les conditions de pression et de puissance proches de cette courbe permettent d'obtenir un SNR optimal. Nous avons aussi tracé sur la figure 4.18 les courbes dont les conditions en pression et en puissance ne sont pas adaptées pour observer un signal moléculaire avec un bon SNR, d'où l'absence de mesures loin de la courbe à  $s \sim 0,5$ . Nous identifions alors que pour mesurer la raie A avec notre système, le paramètre de saturation doit être compris entre 0,01 et 10.

La limite en bas à gauche de la figure 4.18 correspond au cas où le signal est trop faible pour être détecté à cause de la faible pression, comme exprimé par la formule 3.36 (sensibilité pas suffisante), tandis que la limite en haut à droite correspond au cas où la pression est trop élevée et notre système ne peut pas délivrer une puissance suffisante pour avoir  $s > 0,01$ .

### 4.6.3 Meilleure résolution obtenue pour la mesure de la raie A

La meilleure résolution de la raie A avec notre système est obtenue dans des conditions de pression et de puissance basses, à la limite de fonctionnement de sensibilité du spectromètre comme montré en figure 4.18. Son spectre est présenté en figure 4.20.

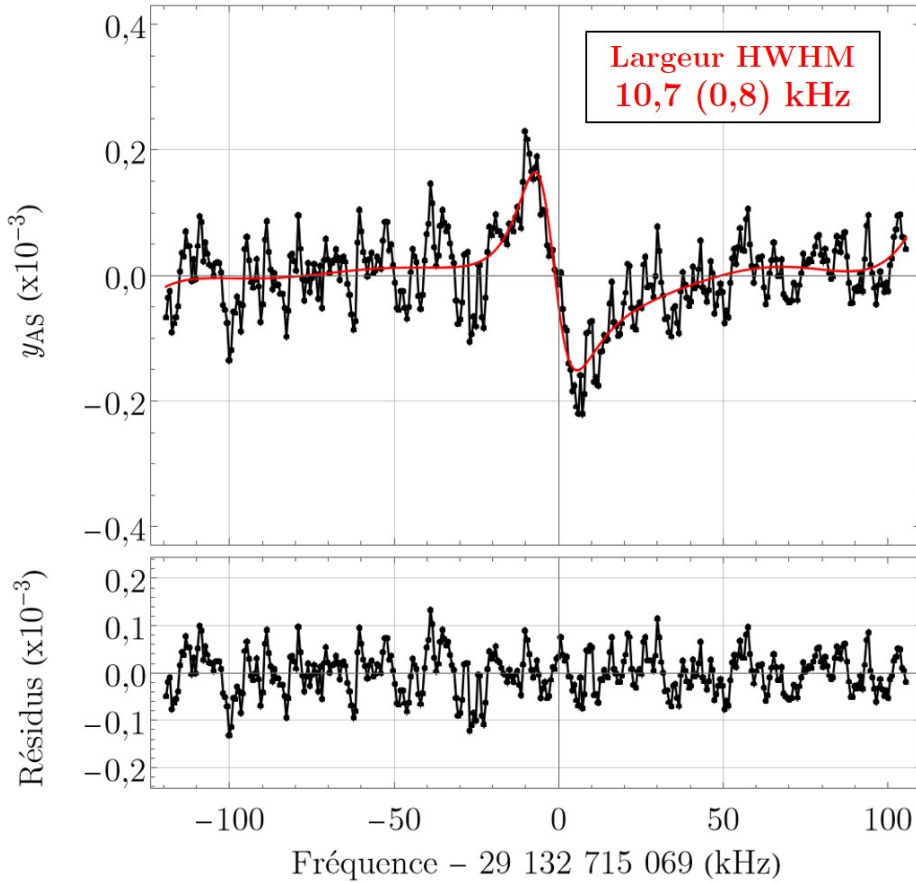


FIGURE 4.20 – Meilleure résolution obtenue avec le spectromètre à cavité Fabry-Perot pour la mesure de la raie A. Conditions expérimentales : nouvelles alimentations ; 1 spectre retour ; détection : harmonique 1 ; pression :  $2,2 \pm 0,2 \times 10^{-2}$  Pa ; puissance intracavité :  $47 \pm 2$   $\mu$ W ; fréquence de modulation : 2 kHz ; déviation de fréquence : 4 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 0,6$  kHz ; Constante de temps ADS : 100 ms ; temps d'échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure :  $\sim 400$  s ; tension DC sans absorption : 0,41 V ; facteur d'atténuation (devant détecteur) : 1.

La meilleure largeur HWHM de la raie A obtenue avec notre système est de 10,7 (0,8) kHz. Cette résolution est  $\sim 24$  fois meilleure qu'avec l'ancien spectromètre, dont la meilleure largeur HWHM obtenue est de 245 (12) kHz. De plus, à notre connaissance, cette résolution est la meilleure jamais atteinte sur une raie rovibrationnelle du méthanol, en effet, la meilleure résolution reportée jusqu'à présent était de 12 (0,75) kHz [132].

Pour obtenir une résolution encore meilleure, il faudrait améliorer le SNR pour améliorer la sensibilité de notre spectromètre à des pressions aussi faibles. De plus, à ce niveau de résolution, l'élargissement par temps de transit n'est plus négligeable ( $\sim 7$  kHz en théorie) et peut limiter notre résolution. On pourrait alors remplacer notre cavité par

un système utilisant un faisceau encore plus large pour réduire cette limitation [132].

## 4.7 Mesure de la fréquence centrale de 2 autres raies du méthanol

Les différentes études menées sur la raie A (choix du modèle, incertitudes statistiques, effets systématiques) vont nous permettre d'estimer plus rapidement la fréquence centrale d'autres raies rovibrationnelles du méthanol. Nous décrivons dans cette section les résultats obtenus sur deux autres raies du méthanol : la raie P(A,co,0,0<sup>+</sup>,33) et P(A,co,0,10<sup>-</sup>,34), que nous appellerons respectivement raie B et raie C. La première est une autre raie intense du méthanol, similaire à la raie A, et la seconde est une raie moins intense et située à la limite de la plage de fonctionnement en fréquence du QCL.

### 4.7.1 Raie B

Nous avons réalisé 28 mesures (10 spectres allers-retours) de la fréquence centrale de la raie B, à des pressions comprises entre 0,02 et 0,06 Pa et pour une puissance intracavité de 43  $\mu$ W. Le SNR d'un spectre aller-retour pour ces mesures varie de 10 à 20, et les largeurs HWHM atteignent des valeurs de 14 à 30 kHz, ce qui à notre connaissance est la meilleure résolution jamais atteinte pour cette raie et représente une amélioration d'un facteur 10 par rapport à l'ancien système.

Comme pour la raie A, nous ajustons ces mesures avec le modèle  $M_{2,7}$  pour obtenir 28 estimations de la fréquence centrale, comme expliqué en section 4.3. On suppose que les effets systématiques observés sur la raie A sont identiques pour la raie B. Ainsi, nous appliquons une correction sur les 28 estimations de la fréquence centrale pour compenser le décalage lié à la pression, et celui provoqué par l'effet Doppler du second ordre, comme exprimé par la formule 4.15. Nous utilisons enfin les 28 mesures corrigées pour estimer la fréquence centrale de la raie B et son incertitude statistique, en calculant la moyenne pondérée et l'erreur-type pondérée de ces mesures (voir section 4.5.3.3). Le résultat de cette estimation est présenté à la figure 4.21, où les mesures sont présentées en fonction de la fréquence centrale de la raie B déterminée avec le spectromètre à cellule multi-passages  $\nu_{B, MPC} = 29\,130\,799\,528,7$  (7,9) kHz [42].

L'incertitude statistique sur la raie B obtenue avec nos mesures est de 130 Hz. Les corrections et les incertitudes associées aux systématiques pour cette raie sont les mêmes que pour la raie A, listés au tableau 4.6, exceptées les effets suivants.

- **Décalage avec la pression** : la correction sur le décalage est de 3,47 (0,27) kHz/Pa comme pour la raie A (tableau 4.3). Toutefois, les mesures de la raie B sont effectuées à des pressions inférieures à 0,06 Pa, donc l'incertitude sur la correction du décalage est de  $0,06 \times 0,27 = 0,016$  kHz .
- **Effet de lentille gazeuse** : la correction sur cet effet est choisie nulle comme pour la raie A. Toutefois, comme l'effet de lentille gazeuse est proportionnel à la largeur HWHM (section 4.5.2.5) et comme les largeurs de la raie B sont  $< 30$  kHz, au lieu de  $< 100$  kHz pour la raie A, alors l'incertitude associée à cet effet est 3 fois plus faible que celle évaluée pour la raie A de 300 Hz, soit 100 Hz.

L'incertitude liée aux effets systématiques est alors estimée à 550 Hz. On peut alors calculer l'incertitude globale sur la fréquence de la raie B en calculant la racine carrée de la somme quadratique de l'incertitude statistique et de l'incertitude systématique. On

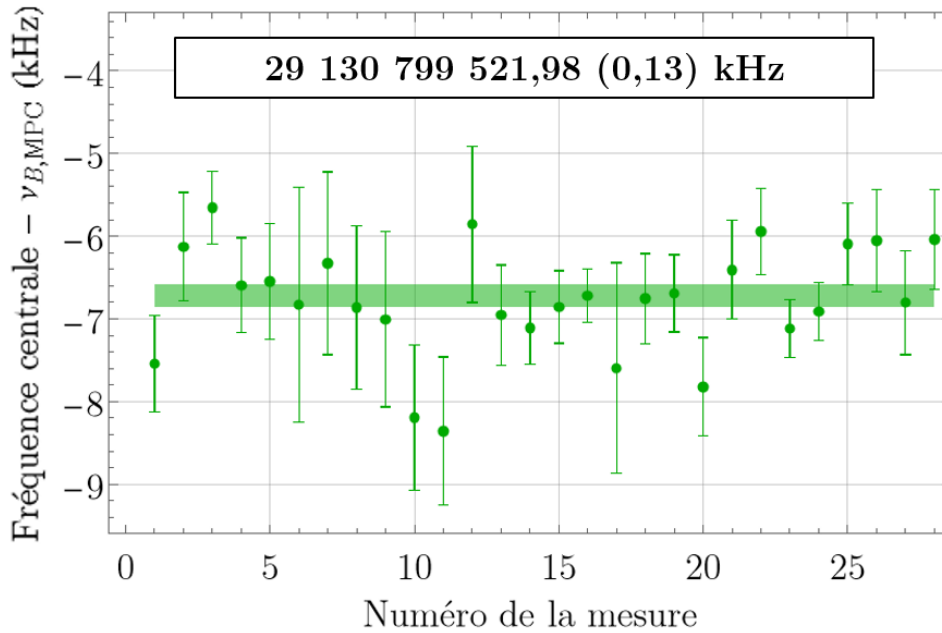


FIGURE 4.21 – Détermination de la fréquence centrale de la raie P(A,co,0,0<sup>+</sup>,33) (ou raie B) estimée avec notre nouveau spectromètre : 28 mesures (10 spectres allers-retours) à des pressions comprises entre 0,02 et 0,06 Pa et une puissance intra-cavité de 43  $\mu$ W, réalisées entre février et mars 2021. Les mesures sont corrigées du décalage liée à la pression et l'effet Doppler du second ordre comme exprimé par la formule 4.15. En haut du graphe est affichée la fréquence centrale estimée (moyenne pondérée) associée à l'erreur type pondérée entre parenthèses (erreur statistique). La fréquence centrale et l'erreur statistique de la raie sont aussi représentées par un rectangle coloré en vert.  $\nu_B$  est la fréquence centrale de la raie estimée avec l'ancien spectromètre, dont la valeur vaut  $\nu_{B,MPC}=29\ 130\ 799\ 528,7\ (7,9)$  kHz.

obtient alors pour la raie B, 29 130 799 521,98 (0,57) kHz. Cette estimation peut être comparée avec celle de l'ancien système et à la valeur d'HITRAN, comme présentée dans le tableau 4.9.

TABLE 4.9 – Fréquence centrale de la raie B mesurée avec l'ancien et le nouveau spectromètre et la valeur d'HITRAN. Les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes globales

	Fréquence centrale raie P(A,co,0,0 <sup>+</sup> ,33) (Raie B) (kHz)	Écart avec nouveau système (kHz)
Nouveau spectromètre	29 130 799 521,98 (0,57)	/
Ancien spectromètre [42]	29 130 799 528,7 (7,9)	+6,72
HITRAN	29 130 803 000 (300)	+3 478,02

Nous observons un décalage de notre estimation vers le rouge de plusieurs kHz par rapport à la fréquence trouvée avec l'ancien spectromètre, comme pour la raie A (tableau 4.7). Cette différence peut s'expliquer par le décalage issu de l'ensemble des effets systématiques de l'ancien spectromètre. Les valeurs estimées avec le nouveau et l'ancien spectromètre restent néanmoins compatibles entre elles. De plus, on observe un écart de plusieurs MHz vers le rouge avec la valeur de HITRAN, comme pour la raie A.

#### 4.7.2 Raie C

Nous avons réalisé 2 mesures (10 spectres allers-retours) de la fréquence centrale de la raie C, à une pression de 0,26 Pa et une puissance intra-cavité de 267  $\mu$ W. Le SNR d'un spectre aller-retour pour ces mesures varie de 4 à 10, et les largeurs HWHM sont de  $\sim$ 100 kHz, ce qui à notre connaissance est la meilleure résolution jamais atteinte pour cette raie et représente une amélioration d'un facteur 5 par rapport à l'ancien système.

Comme pour les raies A et B, nous ajustons ces mesures avec le modèle  $M_{2,7}$  pour obtenir 2 estimations de la fréquence centrale, comme expliqué en section 4.3. On suppose que les effets systématiques observés sur la raie A sont identiques pour la raie C. Ainsi, nous appliquons une correction sur les 2 estimations de la fréquence centrale pour compenser le décalage lié à la pression, et celui provoqué par l'effet Doppler du second ordre, comme exprimé par la formule 4.15. Nous utilisons enfin les 2 mesures corrigées pour estimer la fréquence centrale de la raie B et son incertitude statistique, en calculant la moyenne pondérée et l'erreur-type pondérée de ces mesures (voir section 4.5.3.3). Le résultat de cette estimation est présenté à la figure 4.21, où les mesures sont présentées en fonction de la fréquence centrale de la raie C déterminée avec le spectromètre à cellule multi-passages  $\nu_{C,MPC} = 29\,080\,214\,516,5$  (36,6) kHz [42].

L'incertitude statistique sur la raie C obtenue avec nos mesures est de 2300 Hz. Cette incertitude statistique est élevée par rapport à celle de la raie A et B à cause du faible nombre de mesures. Les corrections et les incertitudes associées aux effets systématiques pour cette raie sont les mêmes que pour la raie A, listés au tableau 4.6, exceptées pour l'incertitude sur la correction avec la pression. En effet, les mesures de la raie C sont effectuées à des pressions de 0,26 Pa, donc l'incertitude sur la correction du décalage est

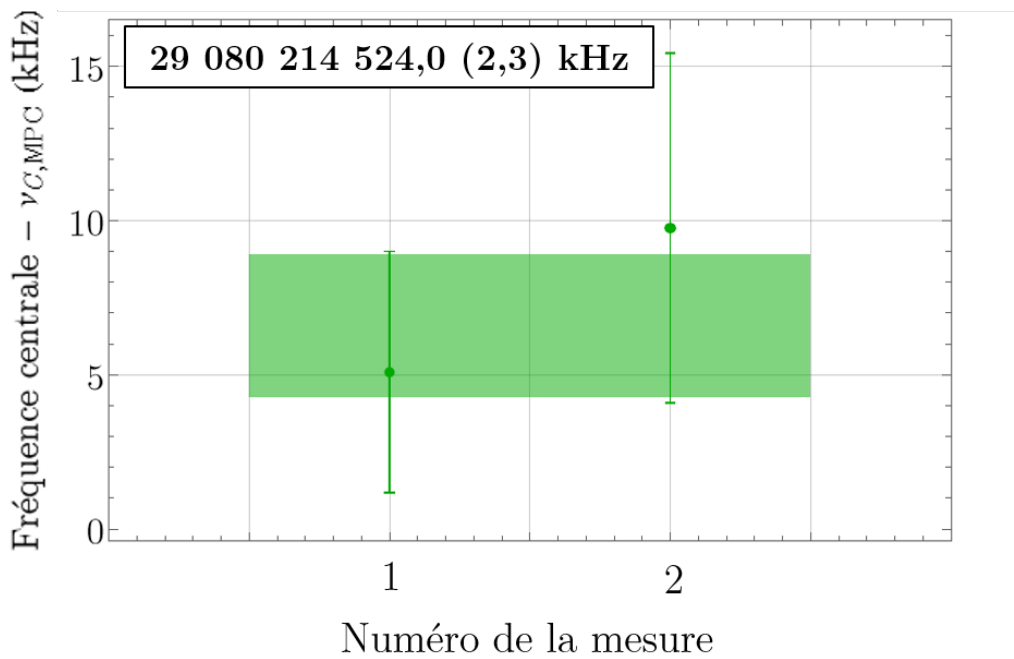


FIGURE 4.22 – Détermination de la fréquence centrale de la raie P(A,co,0,10<sup>-</sup>,34) (ou raie C) estimée avec notre nouveau spectromètre : 2 mesures à une pression de 0,26 Pa et une puissance intra-cavité de 267  $\mu$ W, réalisées en novembre 2021. En haut du graphe est affichée la fréquence centrale estimée (moyenne pondérée) associée à l'erreur type pondérée entre parenthèses (erreur statistique). La fréquence centrale et l'erreur statistique de la raie sont aussi représentées par un rectangle coloré en vert.  $\nu_{C,MPC}$  est la fréquence centrale de la raie estimée avec l'ancien spectromètre,  $\nu_{C,MPC} = 29\,080\,214\,516,5$  kHz.



de  $0,26 \times 0,27 = 0,070$  kHz. L'incertitude systématique globale est alors estimée à 590 Hz.

On peut alors calculer l'incertitude globale sur la fréquence de la raie C en calculant la racine carrée de la somme quadratique de l'incertitude statistique et de l'incertitude systématique. On obtient alors une estimation de la fréquence centrale de la raie C de 29 080 214 524,0 (2,4) kHz. Cette estimation peut être comparée avec celle de l'ancien système et à la valeur d'HITRAN, comme présentée dans le tableau 4.10.

TABLE 4.10 – Estimation de la raie P(A,co,0,10<sup>-</sup>,34) du méthanol avec l'ancien et le nouveau spectromètre et la valeur d'HITRAN, à pression et à puissance nulles. Les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes globales

	Fréquence centrale raie P(A,co,0,10 <sup>-</sup> ,34) (Raie C) (kHz)	Écart avec nouveau système (kHz)
Nouveau spectromètre	29 080 214 524,0 (2,4)	/
Ancien spectromètre [42]	29 080 214 516,5 (36,6)	-7,5
HITRAN	29 080 219 000 (300)	+4 476,0

Contrairement à la raie A et B, on observe un décalage de notre estimation vers le bleu de plusieurs kHz par rapport à la fréquence trouvée avec l'ancien spectromètre. Cette différence peut s'expliquer par le décalage issu de l'ensemble des effets systématiques de l'ancien spectromètre. Les estimations de l'ancien et du nouveau spectromètre sont toutefois compatibles entre elles. Comme pour la raie A et B, la fréquence reportée par HITRAN est décalée de plusieurs MHz.

## 4.8 Conclusion

Notre spectromètre à cavité Fabry-Perot nous a permis de sonder 3 raies rovibrationnelles du méthanol avec des résolutions meilleures d'un ordre de grandeur que celles obtenues avec l'ancien spectromètre, comme attendu grâce à l'augmentation du temps de transit. En particulier, la meilleure résolution obtenue avec notre système est de 10,7 (0,8) kHz (sur la raie A). Il s'agit à notre connaissance de la meilleure résolution obtenue sur une raie rovibrationnelle du méthanol.

Les effets systématiques ont pu être réduits d'un ordre de grandeur en cavité Fabry-Perot par rapport à la cellule multi-passages. Les incertitudes globales sur la fréquence centrale des 3 raies sondées ont été réduite d'un ordre de grandeur par rapport à l'ancien système (raie A et B), et constituent les meilleures incertitudes actuelles sur le méthanol et parmi les meilleures mesures dans le moyen infrarouge.

Nos incertitudes sont principalement limitées par l'incertitude sur le modèle de forme de raie et l'effet de lentille gazeuse. Pour encore améliorer l'estimation sur la fréquence centrale, nous pouvons :

- Augmenter le nombre de mesures en harmonique 2 et 3 pour étudier et éventuellement réduire l'incertitude sur le modèle de raie (section 4.5.2.1).

- Étudier le bruit de mesure pour éventuellement le réduire et atteindre le niveau de bruit du spectromètre à cellule multi-passages. Cette potentielle réduction du niveau de bruit devrait alors nous permettre d'augmenter le SNR de nos mesures, donc d'améliorer la sensibilité de notre spectromètre, donc de travailler à des pressions plus faibles pour mesurer des raies plus fines et donc de réduire l'effet de lentille gazeuse sur nos mesures. La réduction du bruit de mesure devrait aussi nous permettre de mieux étudier la forme de raie et de choisir un modèle plus adapté, pour réduire l'incertitude liée au choix du modèle.
- Trouver un meilleur modèle de forme de raie, plus adapté à nos conditions de mesure. Parmi les modèles candidats, nous pouvons citer le modèle d'Arndt [124] qui permet de modéliser la déformation causée par une modulation de fréquence. Le modèle de Schilt [123] basé sur le modèle d'Arndt, permet en plus de prendre en compte la courbe de gain du laser qui discrimine la modulation de fréquence en modulation d'amplitude. Dans notre cas, nous devons aller encore plus loin en considérant un modèle qui prend en plus le mode de notre cavité stabilisé à la fréquence de notre laser, qui discrimine la modulation de fréquence du laser en modulation d'amplitude. Nous avons calculé un tel modèle à partir du modèle de Schilt, et avons obtenu des résultats prometteurs avec des incertitudes sur la fréquence centrale pouvant être meilleures d'un facteur  $\sim 2$  que le modèle  $M_{2,7}$ .

Par ailleurs, nous avons déterminé des paramètres moléculaires de la raie P(E,co,0,2,33), à savoir l'élargissement par temps de transit, le paramètre d'élargissement par pression et le moment dipolaire, avec des incertitudes inégalées, jusqu'à un ordre de grandeur meilleur que les estimations de l'ancien système (tableau 4.8). Nous avons enfin calculé le paramètre de saturation et déterminé les conditions en pression et en puissance qui permettent d'observer cette raie avec notre système.

# CHAPITRE 5

## Spectroscopie d'absorption saturée de l'ozone en cellule simple passage

### Contents

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>169</b>
<b>5.2</b>	<b>L'ozone, une molécule d'intérêt atmosphérique et astrophysique</b>	<b>170</b>
<b>5.3</b>	<b>Synthèse et pression de l'ozone dans une cellule</b>	<b>171</b>
<b>5.4</b>	<b>Stabilisation du QCL du LERMA sur la référence RF issue du LNE-SYRTE</b>	<b>172</b>
5.4.1	Le peigne de fréquences stabilisé du LERMA	173
5.4.2	Peigne à 1,5 $\mu\text{m}$ par génération de somme de fréquences par quasi-accord de phase	175
5.4.3	Stabilisation du QCL avec le peigne généré par somme de fréquences	180
<b>5.5</b>	<b>Spectromètre de haute précision à cellule simple passage</b>	<b>183</b>
5.5.1	Montage expérimental	183
5.5.2	Puissance moyenne dans la cellule	184
<b>5.6</b>	<b>Premières mesures absolues de transitions rovibrationnelles de l'ozone <math>^{16}\text{O}_3</math> par absorption saturée</b>	<b>185</b>
5.6.1	Présentation et traitement des mesures de spectroscopie	186
5.6.2	Sélection du modèle de forme de raie	187
5.6.3	Détermination de la fréquence centrale de la raie Z	189
5.6.4	Détermination de la fréquence centrale de 4 autres raies de l'ozone	198
<b>5.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>201</b>

---

### 5.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre le travail réalisé dans l'équipe SMILE (Spectroscopie Moléculaire et Instrumentation Laser pour l'Environnement) du LERMA (Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères). La thèse s'effectue dans le cadre d'une collaboration entre le LPL et le LERMA. L'objectif est de transférer la technologie du LPL vers le LERMA pour étendre les méthodes de métrologie des fréquences à de nouvelles longueurs d'onde, et pour étudier de nouvelles molécules présentant des applications en physique atmosphérique et en astrophysique. Un spectro-

mètre moléculaire de haute précision a été conçu pour réaliser de l'absorption directe et de l'absorption saturée sur l'ozone.

Nous commencerons ce chapitre par présenter la molécule d'ozone et les différents travaux de spectroscopie réalisés à ce jour sur cette molécule. Nous décrirons par la suite la synthèse de l'ozone réalisée directement au LERMA. Puis, nous présenterons et caractériserons l'asservissement de notre QCL sur la référence RF issue du LNE-SYRTE, pour enfin présenter les premières mesures absolues de transitions de l'isotopologue principal de l'ozone obtenues par absorption saturée.

## 5.2 L'ozone, une molécule d'intérêt atmosphérique et astrophysique

La molécule d'ozone, composée de 3 atomes d'oxygène agencés en géométrie coudée, est un constituant de l'atmosphère terrestre jouant un rôle essentiel pour la vie sur terre. Particulièrement présent dans la stratosphère autour de 15 – 30 km d'altitude, l'ozone y forme une couche protectrice en absorbant les rayons UV les plus puissants provenant du soleil, et non absorbés par les autres espèces de l'atmosphère [160, 161]. Cette molécule a été d'ailleurs popularisée par le fameux trou dans la couche d'ozone découvert dans les années 80 au-dessus de l'Antarctique. Ce phénomène a été clairement relié à l'activité humaine, et un consensus international autour du protocole de Montréal a été établi en 1987 dans le but de limiter l'utilisation des chlorofluorocarbones (CFC) qui causent une destruction importante de la couche d'ozone par réactions en chaîne [162]. Cette mesure a permis de stopper l'extension de ce trou et devrait permettre à la couche d'ozone de se rétablir d'ici 2060 [160].

Par ailleurs, l'ozone fait partie des gaz à effet de serre à cause de son absorption dans l'infrarouge. La surveillance de sa concentration et de sa répartition dans l'atmosphère permet de suivre l'évolution du réchauffement climatique et de la pollution des grandes agglomérations [163, 164]. Ainsi la mesure de concentration de l'ozone par des méthodes de télédétection s'est largement répandue. Dans l'infrarouge, les bandes vibrationnelles  $\nu_3$  et  $\nu_1 + \nu_3$  aux longueurs d'onde respectives 10  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  constituent les bandes d'absorption de l'ozone les plus intenses [165, 166]. Néanmoins, les mesures de concentration dans ces régions, réalisées par des spectromètres FTIR, présentent des incertitudes relatives de l'ordre du pourcent [167–170]. De plus, il existe un désaccord de quelques pourcents entre les mesures de concentration d'ozone effectuées dans l'infrarouge et dans l'UV [171–177].

Pour ajuster un spectre atmosphérique et mesurer une certaine concentration d'ozone, on utilise un modèle qui nécessite de connaître la fréquence centrale, la largeur et l'intensité de chaque raie d'absorption mesurée de l'ozone [170]. Ainsi, de multiples facteurs peuvent expliquer les incertitudes sur les mesures de concentration, comme listés ci-dessous :

- Les incertitudes sur les fréquences centrales, les décalages et les largeurs des raies avec la pression, qui induisent un mauvais ajustement des spectres atmosphériques.
- L'incertitude sur le choix du modèle de forme de raie. Le modèle de Voigt, principalement utilisé pour ajuster les raies Doppler, ne permet d'atteindre que des incertitudes de l'ordre du pourcent sur les mesures de concentrations.
- La mauvaise résolution des instruments à transformée de Fourier, limitée à plusieurs dizaines de MHz.

Le travail réalisé au LERMA durant cette thèse consiste à concevoir un spectromètre de haute résolution pour des expériences d’absorption saturée de l’ozone. Celui-ci permettra de répondre aux limites précédemment énoncées de plusieurs manières :

- Amélioration de la précision sur les fréquences centrales, qui sont pour la plupart déterminées par des méthodes FTIR avec des incertitudes de quelques MHz. Ces incertitudes pourront être réduites de plusieurs ordres de grandeurs grâce à la méthode d’absorption saturée [178].
- Amélioration de la précision sur les décalages et les élargissements par pression [179].
- Résolution de nouvelles raies et détermination de leurs paramètres moléculaires (fréquence centrale, décalage et élargissement par pression) grâce à la résolution de notre spectromètre utilisant la technique de spectroscopie d’absorption saturée (de l’ordre du MHz ou mieux), plusieurs ordres de grandeur meilleurs que la résolution des spectromètres FTIR de plusieurs dizaines de MHz.
- Le spectromètre permettra aussi de faire de la spectroscopie d’absorption directe de très haute précision du fait des performances métrologiques de la source laser utilisée.
- Meilleure identification des modèles de forme de raie grâce à un laser plus résolu. L’utilisation de modèles de raie plus complexes comme le modèle de Galatry ou d’Hartmann-Tran [180] pourraient permettre de mieux ajuster les spectres atmosphériques et de réduire l’incertitude sur les concentrations.

À notre connaissance, une seule expérience d’absorption saturée a été réalisée sur l’isotope le plus abondant de l’ozone ( $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ) dans l’infrarouge, à l’aide d’un laser à  $\text{CO}_2$  à 9,6  $\mu\text{m}$  dans une cellule de 15 cm [181]. Toutefois, cette expérience se consacre uniquement à l’étude de l’effet Zeeman sur l’ozone, et ne réalise pas de mesure absolue sur la fréquence des raies sondées. D’autre part, une expérience menée au LPL utilisant un laser à  $\text{CO}_2$  stabilisé sur une raie rovibrationnelle d’ $\text{OsO}_4$  dans une cellule multi-passages de 18 m de long, avec une longueur d’absorption de 108 m, a permis de déterminer les paramètres de structure hyperfine pour les isotopologues  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ . Les raies obtenues ont une largeur HWHM de 3 kHz et une incertitude en fréquence de 300 Hz [14].

### 5.3 Synthèse et pression de l’ozone dans une cellule

La synthèse de l’ozone est réalisée directement au LERMA au sein d’un bâti à vide en verre. En effet, notre méthode de synthèse nécessite de produire une décharge électrique haute-tension dans l’oxygène, et ne permet pas l’utilisation d’enceintes métalliques. Par ailleurs, la molécule d’ozone est particulièrement réactive au contact de matériaux conducteurs et se désintègre rapidement sur ce type de surface. Le schéma du bâti en verre utilisé est présenté à la figure 5.1a).

Après avoir pompé le montage pour atteindre un vide de  $10^{-3}$  mbar, le dioxygène est introduit à une pression de  $\sim 10$  mbar dans une enceinte en verre et exposé à un champ électrique AC (20 kHz) de haute tension de 15 kV. Les molécules de dioxygène qui traversent la décharge électrique sont alors dissociées et peuvent se recombinaison en molécules d’ozone. La cellule simple passage est connectée à l’enceinte où est produit l’ozone grâce à une jonction verre-métal. Elle possède un doigt froid refroidi à l’azote

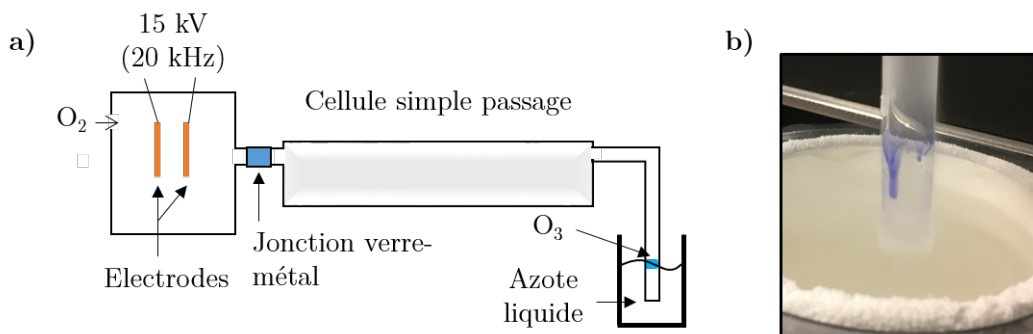


FIGURE 5.1 – Synthèse de l'ozone avec a) le montage expérimental et b) le précipité bleu de l'ozone.

liquide, permettant aux molécules d'ozone de s'y condenser et de former un précipité bleu comme montré à la figure 5.1b). Les molécules de dioxygène restent à l'état gazeux car leur température de liquéfaction est de  $\sim 90$  K. Ces dernières sont alors pompées et la cellule est déconnectée du reste du montage pour être installée sur le montage du spectromètre.

Pour la spectroscopie, le doigt froid de la cellule est constamment immergé dans de l'azote liquide. À cette température, la pression de vapeur de l'ozone est de  $\sim 2$  mTorr ( $\sim 0,26$  Pa) [182]. De plus, l'ozone est une molécule instable car elle a tendance à se désintégrer en molécules de dioxygène en absorbant des rayons dans l'UV, le visible et le proche infrarouge, ainsi que par collision sur les surfaces. De ce fait, nous ne pouvons pas mesurer la pression d'ozone au sein de la cellule avec une jauge classique. Toutefois, la cellule est connectée à une station de pompage qui permet de pomper régulièrement les molécules d'oxygène issues de cette désintégration et de conserver une bonne pureté de l'ozone dans la cellule. Nous pouvons supposer qu'après pompage de la cellule, la pression d'ozone est environ égale à la pression de vapeur de l'ozone à la température de l'azote liquide, soit  $\sim 0,26$  Pa. L'ozone ainsi formé peut être sondé pendant plusieurs semaines.

## 5.4 Stabilisation du QCL du LERMA sur la référence RF issue du LNE-SYRTE

Nous décrivons dans cette section comment le QCL du LERMA à  $9,5 \mu\text{m}$  est stabilisé sur la référence RF issue du LNE-SYRTE, décrite en section 1.4.4 (un laser, modulé en amplitude par un signal à 100 MHz issu de la référence CSO/H-maser, est envoyé du LNE-SYRTE au LKB, où un quartz à 10 MHz est calibré sur le signal de 100 MHz. Le signal de ce quartz, constituant une référence RF à 10 MHz, est envoyé au LERMA à l'aide d'un autre laser modulé en amplitude avec cette référence). La figure 5.2 présente le principe de cet asservissement.

De la même manière qu'au LPL, le QCL du LERMA est stabilisé sur un peigne de fréquences NIR à l'aide d'un processus de SFG entre un peigne étendu à  $1,8 \mu\text{m}$  grâce à une fibre non-linéaire, et le QCL. Le taux de répétition du peigne est cette fois-ci stabilisé sur un DDS calibré sur la référence RF issue du LNE-SYRTE (à la différence du LPL qui utilise un OLO calibré asservi sur la référence NIR du LNE-SYRTE, voir section 2.3.2). De plus, le DDS permet de balayer le QCL en fréquence.

Nous commencerons par présenter le peigne de fréquences du LERMA et la stabilisa-

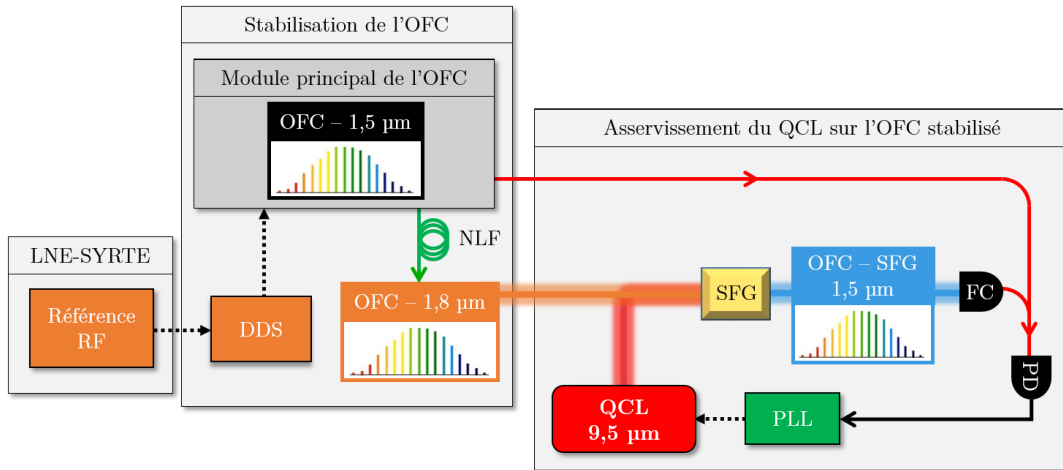


FIGURE 5.2 – Stabilisation du QCL sur la référence RF issue du LNE-SYRTE. DDS : synthétiseur numérique direct ; FC : collimateur de fibre ; MIR : moyen infrarouge ; NLF : fibre non-linéaire ; OFC : peigne de fréquences ; PD : photodétecteur ; PLL : boucle à verrouillage de phase ; QCL : laser à cascade quantique ; RF : Radio-Fréquence ; SFG : somme de fréquences.

tion de son taux de répétition sur la référence RF du LNE-SYRTE. Puis nous décrivons le processus de SFG du LERMA entre le peigne à 1,8  $\mu\text{m}$  et le QCL, permettant de produire un nouveau peigne à 1,5  $\mu\text{m}$ , appelé peigne SFG. Le LERMA réalise une SFG dit en quasi-accord de phase dans un cristal en arséniure de gallium à polarisation orientée (OP-GaAs : Orientation-Patterned Gallium Arsenide), à la différence du LPL qui réalise un accord de phase dans un cristal biréfringent d'AgGaSe<sub>2</sub>. Nous pourrions donc discuter de la différence d'efficacité entre ces deux méthodes. Enfin, nous présenterons comment le QCL est stabilisé sur la référence RF issue du LNE-SYRTE à l'aide du peigne SFG.

#### 5.4.1 Le peigne de fréquences stabilisé du LERMA

Le peigne de fréquences utilisé au LERMA est un produit de chez Menlo Systems, plus récent que celui du LPL, et constitué de deux modules présentés en figure 5.3.

Le module M-Comb est similaire au module A du peigne du LPL et permet de générer un peigne centré à 1,55  $\mu\text{m}$ . Un EOM, ainsi qu'un miroir monté sur une céramique PZT et un moteur pas-à-pas, permettent de rétroagir sur la longueur de la cavité du peigne pour stabiliser son taux de répétition, comme vu en section 2.3.1.2. L'autre module appelé P250-XPS joue le rôle des modules B et C du peigne du LPL (sections 2.3.1.3 et 2.3.1.4) qui permettent respectivement de mesurer la fréquence de décalage  $f_0$  à l'aide d'un interféromètre  $f-2f$ , et d'étendre le peigne original de 1,5  $\mu\text{m}$  à 1,9  $\mu\text{m}$ . Le peigne est ensuite envoyé en espace libre et passe par un filtre (Spectrogon BP-1852-037 nm) centré à 1,85  $\mu\text{m}$  et de bande passante FWHM égale à 37 nm, d'après le constructeur.

Comme pour le peigne du LPL, le module M-Comb mesure le taux de répétition du peigne à partir d'un battement à 20 MHz, noté  $\Delta$  (section 2.3.1.2) calibré sur la référence RF issue du LNE-SYRTE. Le principe de la stabilisation et du balayage du taux de répétition du peigne du LERMA, en utilisant ce battement, est présenté à la figure 5.4.

Le battement  $\Delta$  à  $\sim 20$  MHz est amplifié et verrouillé sur le signal d'un DDS à



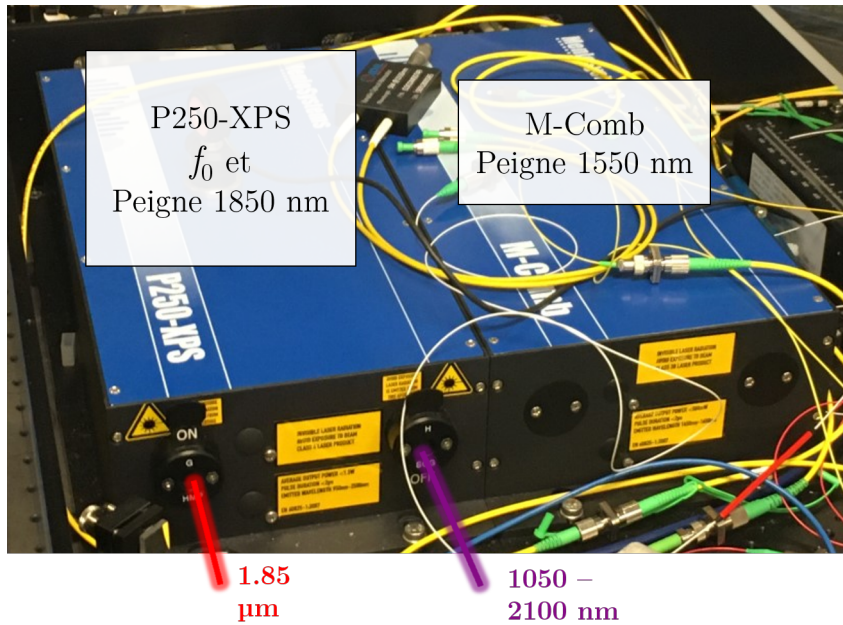


FIGURE 5.3 – Les 2 modules du peigne de fréquences du LERMA, avec à gauche le module P250-XPS qui permet à la fois de mesurer  $f_0$  et d'étendre le peigne original de 1,5  $\mu\text{m}$  à 1,9  $\mu\text{m}$ . À droite le module principal M-Comb générant le peigne original à 1,5  $\mu\text{m}$ .

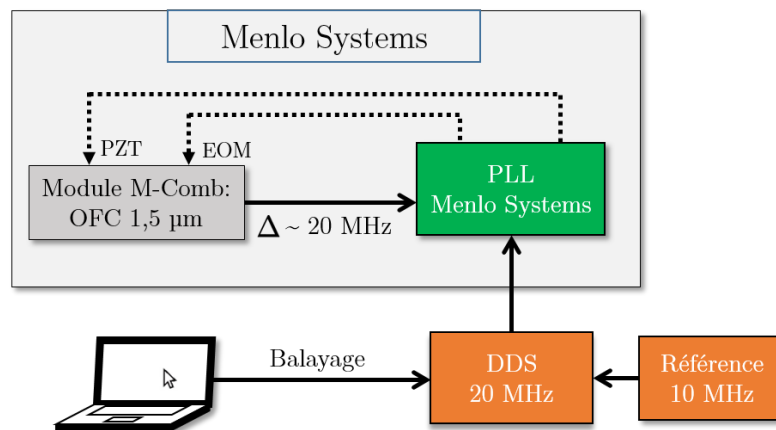


FIGURE 5.4 – Asservissement et balayage du taux de répétition du peigne du LERMA. DDS : synthétiseur numérique direct ; EOM : modulateur électro-optique ; OFC : peigne de fréquences ; PLL : boucle à verrouillage de phase ; PZT : céramique piézo-électrique.



$\sim 20$  MHz à l'aide d'une PLL de chez Menlo Systems. Cette dernière rétroagit sur la PZT et l'EOM de la cavité du peigne pour stabiliser son taux de répétition. Le DDS est lui calibré sur la référence RF à 10 MHz issue du LNE-SYRTE (section 1.4.4). On peut exprimer la variation du taux de répétition du peigne en fonction de celle de  $\Delta$  et du synthétiseur à 980 MHz, comme pour le LPL (section 2.3.1.2). De plus, comme les deux synthétiseurs utilisés sont calibrés sur la référence RF issue du LNE-SYRTE, la stabilité et l'incertitude en fréquence du taux de répétition recopie celle de la référence RF issue du LNE-SYRTE, dont les performances sont présentées au tableau 1.6. Néanmoins pour les vérifier, une caractérisation complète comme au LPL serait à réaliser.

Une telle stabilisation permet aussi de stabiliser le taux de répétition du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$ , qui est généré à partir du peigne original. Comme indiqué en section 1.4.4, le bruit de fréquence du taux de répétition du peigne dans la bande passante de la PLL, correspond au bruit de fréquence du synthétiseur DDS, calibré sur l'oscillateur à quartz du LKB, dont le bruit de fréquence est donné par la figure 1.15.

Par ailleurs, le DDS est piloté par ordinateur et permet de réaliser des balayages en fréquence du taux de répétition du peigne. Comme pour le peigne du LPL, la tension de contrôle de la PZT peut être maintenue sur une plage fixe en déplaçant le moteur pas-à-pas durant un scan en fréquence (section 2.3.2.3). Ainsi, l'accordabilité du taux de répétition du peigne est limitée à 2 MHz par la course limitée du moteur pas-à-pas.

#### 5.4.2 Peigne à $1,5 \mu\text{m}$ par génération de somme de fréquences par quasi-accord de phase

La source MIR du spectromètre du LERMA est un QCL de type DFB de la marque Alpes Laser émettant à  $9,5 \mu\text{m}$ , qui dispose d'une couverture spectrale de 230 GHz. Les caractéristiques en courant et en température du QCL fournies par le constructeur sont présentées en annexe E.

Comme au LPL en section 2.4.2, nous souhaitons réaliser une génération de somme de fréquences entre le QCL et le peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  pour générer un nouveau peigne à  $1,5 \mu\text{m}$ , appelé peigne SFG. Ce dernier nous permettra ensuite de stabiliser le QCL sur la référence RF issue du LNE-SYRTE.

Le montage expérimental pour la SFG présenté dans cette section (section 5.4.2.3) a été réalisé en amont de la thèse, je n'ai donc pas participé à son développement. Néanmoins, un travail de caractérisation a été mené pour calculer l'efficacité de SFG et la comparer à la SFG du LPL.

##### 5.4.2.1 Théorie du quasi-accord de phase et efficacité de SFG

Considérons un processus de SFG entre 3 ondes monochromatiques dont les fréquences sont notées  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$  telles que  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  et  $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ . On se place par ailleurs sous l'hypothèse des ondes planes réduites, comme expliquée en section 2.4.2.1. Dans ce cas, l'efficacité de la SFG est maximisée lorsque la condition d'accord de phase, donnée par l'expression 2.21, est respectée, et l'efficacité de SFG  $\Gamma_{\text{OP,PM}}$  augmente proportionnellement à  $L^2$ , avec  $L$  la longueur du cristal (formule 2.20 dans l'approximation des ondes planes réduites). Nous avons vu que cette condition d'accord de phase pouvait être réalisée dans un cristal biréfringent, on parle d'accord de phase par biréfringence.

À l'inverse, dans le cas d'un cristal isotrope, la condition d'accord de phase par biréfringence ne peut, par définition, pas être remplie (car aucune des relations d'ordre

F.3 ou F.4 ne peut être respectée, voir annexe F) et l'efficacité est proportionnelle à un sinus cardinal au carré et diminue avec la longueur  $L$  du cristal à cause de l'absorption linéaire. Néanmoins, il est possible de réaliser ce qu'on appelle un quasi-accord de phase, dont le principe est présenté à la figure 5.5.

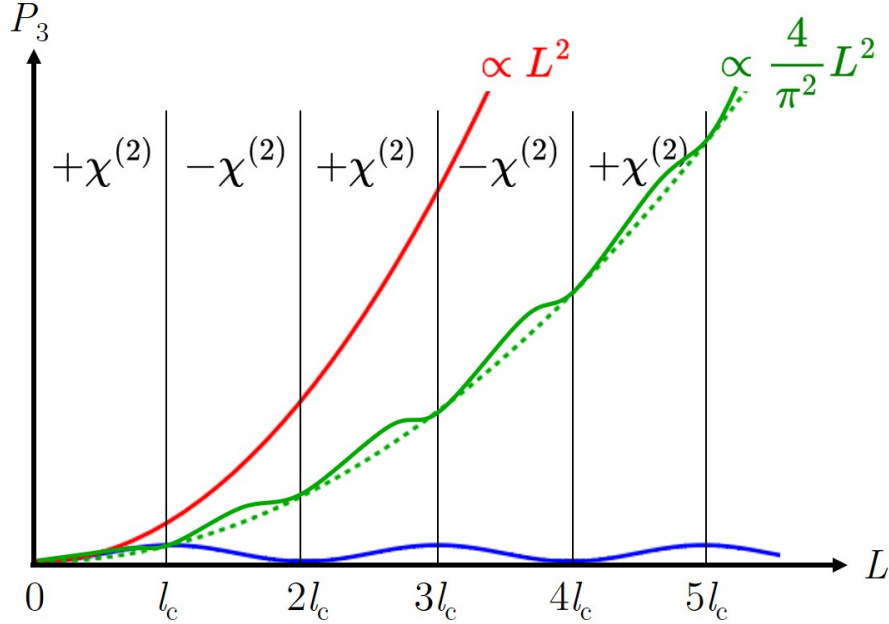


FIGURE 5.5 – Puissance du laser à  $\omega_3$  en fonction de la longueur dans un cristal non-linéaire, lorsque la condition d'accord de phase est respectée (courbe rouge) ou non (courbe bleue). En superposant des couches d'épaisseur  $l_c$  d'un cristal dont le signe du coefficient non-linéaire  $\chi^{(2)}$  (et donc le signe de  $d_{\text{eff}}$ ) est inversé, on peut se placer en condition dit de quasi-accord de phase, et la puissance du faisceau de SFG (trait plein vert) suit une tendance en  $4L^2/\pi^2$ . Adapté de [183].

D'après la formule 2.20, lorsque  $\Delta k \neq 0$ , alors l'efficacité de SFG oscille avec une période en longueur  $2l_c$  où  $l_c$  est appelée longueur de cohérence et donnée par :

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k}, \quad (5.1)$$

avec  $\Delta k = k_3 - k_1 - k_2$  où  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  sont les vecteurs d'onde respectifs des ondes à  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$ . L'efficacité de SFG augmente pour une distance parcourue dans le cristal allant de 0 à  $l_c$ , jusqu'à atteindre un maximum à la longueur  $l_c$ . Ainsi, en superposant des couches du cristal de longueur  $l_c$ , dont le signe de  $\chi^{(2)}$  est alterné comme montré en figure 5.5, alors l'efficacité ne fait qu'augmenter (courbe verte en trait plein) et croît de la même manière que pour un accord de phase (courbe rouge), mais inférieure d'un facteur  $2/\pi$  (courbe verte pointillée). La condition de quasi-accord de phase s'écrit alors [183–185] :

$$\Delta k_{\text{QPM}} = k_3 - k_1 - k_2 - \frac{\pi}{l_c} = 0. \quad (5.2)$$

Finalement, l'efficacité de SFG dans le cas d'un quasi-accord de phase, en considérant des ondes planes cylindriques de rayon  $w_0$  et en négligeant l'absorption, s'écrit à partir

de la formule 2.20 telle que :

$$\Gamma_{\text{QPM,OP}} = \frac{4}{\pi^2} \Gamma_{\text{PM,OP}} = \frac{32d_{\text{eff}}^2 L^2}{\pi \varepsilon_0 c n_1 n_2 n_3 \lambda_3^2 w_0^2} \cdot \text{sinc}^2 \left( \Delta k_{\text{QPM}} \frac{L}{2} \right), \quad (5.3)$$

avec  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  les indices de réfraction des ondes,  $L$  la longueur du cristal,  $\lambda_3$  la longueur d'onde du faisceau de SFG.

#### 5.4.2.2 Efficacité de la SFG en quasi-accord de phase entre un QCL et un peigne dans un cristal d'OP-GaAs

Nous réalisons une SFG en quasi-accord de phase de type I (les polarisations des ondes incidentes sont identiques) entre notre QCL à 9,5  $\mu\text{m}$  et le peigne à 1,85  $\mu\text{m}$  dans un cristal d'OP-GaAs (Orientation-Patterned Gallium Arsenide), pour obtenir un peigne centré à 1,55  $\mu\text{m}$ . Ce cristal a une longueur de 2 cm et ses dimensions transverses sont de  $1,1 \times 5 \text{ mm}^2$ . Il possède un traitement antireflet sur ses deux faces à 1,85  $\mu\text{m}$  et 9,5  $\mu\text{m}$ . Un quasi-accord de phase présente l'avantage de pouvoir utiliser n'importe quelle direction de polarisation pour les faisceaux incidents, et donc de sélectionner la susceptibilité électrique la plus importante parmi les configurations de polarisation pour maximiser l'efficacité de SFG.

Pour vérifier le quasi-accord de phase donné en formule 5.2, nous calculons que la périodicité de son réseau doit être de  $\sim 44 \mu\text{m}$ . Pour vérifier cette condition, le cristal est placé dans un four et maintenu à une température de 24,74 °C. Les indices de réfraction du cristal aux longueurs d'onde impliquées dans la SFG sont donnés par l'équation de Sellmeier déterminée dans la référence [186]. La susceptibilité électrique est donnée par la référence [183]. Les cols des faisceaux ont un rayon de  $\sim 50 \mu\text{m}$ , choisis proches de ceux utilisés pour la SFG du LPL. Les conditions expérimentales pour cette SFG sont présentées dans le tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Propriétés du cristal d'OP-GaAs et conditions pour le quasi-accord de phase pour la SFG entre 3 ondes monochromatiques.

$d_{\text{eff}}$	66 pm/V
Longueur cristal	2 cm
Température cristal	24,74°C
$l_c$	44 $\mu\text{m}$
$n_1$ (9,54 $\mu\text{m}$ )	3,277
$n_2$ (1,85 $\mu\text{m}$ )	3,347
$n_3$ (1,55 $\mu\text{m}$ )	3,371

Dans ces conditions, nous pouvons calculer l'efficacité de SFG pour 3 faisceaux monochromatiques de longueurs d'onde 9,54  $\mu\text{m}$ , 1,85  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$  à l'aide de la formule 5.3 en quasi-accord de phase ( $\Delta k_{\text{QPM}} = 0$ ). On trouve une efficacité de  $\sim 30 \text{ mW/W}^2$ . En faisant varier la longueur d'onde  $\lambda_2$  du faisceau à 1,85  $\mu\text{m}$  dans la formule 5.3 et en

prenant en compte les variations d'indice à l'aide de l'équation de Sellmeier du GaAs, on trouve une acceptation spectrale FWHM de  $\sim 2$  nm. Comme le peigne filtré à  $1,8 \mu\text{m}$  a une bande passante FWHM de  $37$  nm (section 5.4.1), alors seul  $\sim 6\%$  de la puissance du peigne est effectivement convertie par SFG. On en déduit, de la même manière qu'en section 2.4.2.3, que l'efficacité théorique de SFG entre le QCL et le peigne de fréquences à  $1,85 \mu\text{m}$  vaut  $1,8 \text{ mW/W}^2$ , et permet de produire un peigne centré à  $1,55 \mu\text{m}$  d'une largeur de  $1,7$  nm, limitée par l'acceptation spectrale du peigne à  $1,85 \mu\text{m}$ . Précisons que cette efficacité dépend du spectre du peigne du LERMA.

### 5.4.2.3 Montage expérimental

Comme au LPL, on stabilise notre QCL sur le peigne de fréquences à  $1,55 \mu\text{m}$  généré précédemment en réalisant un processus de SFG de type I (polarisations incidentes identiques). Le montage optique est présenté à la figure 5.6.

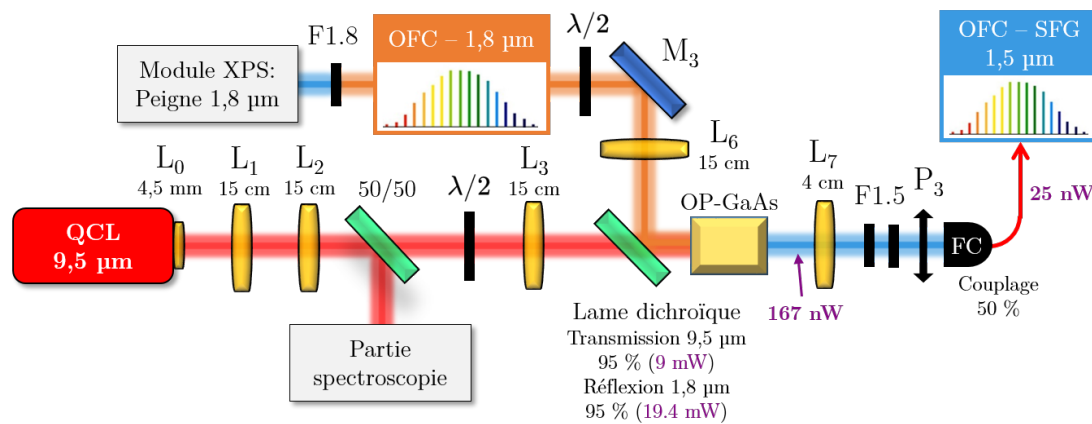


FIGURE 5.6 – Montage expérimental pour la génération d'un peigne de fréquences à  $1,55 \mu\text{m}$  par SFG (quasi-accord de phase) entre un QCL à  $9,5 \mu\text{m}$  et un peigne à  $1,85 \mu\text{m}$ . Les focales des lentilles sont indiquées sur le schéma, ainsi que la puissance en entrée de cristal, après la lame dichroïque. F1.5 : filtre à  $1,5 \mu\text{m}$ ; F1.8 : filtre à  $1,8 \mu\text{m}$ ; FC : collimateur fibré;  $L_i$  : lentilles;  $M_i$  : miroirs; OFC : peigne de fréquences;  $P_i$  : polariseurs; OP-GaAs : arséniure de gallium à polarisation orientée; QCL : laser à cascade quantique; SFG : génération de somme de fréquences;  $\lambda/2$  : lame demi-onde.

Le faisceau du QCL est collimaté grâce à une lentille  $L_0$ . Un télescope composé de 2 lentilles  $L_1$  et  $L_2$  permettait de focaliser le faisceau au centre d'un isolateur optique, mais ce dernier a été déplacé sur la partie spectroscopie pour gagner de la puissance pour la SFG, comme au LPL (section 3.3.2). La moitié de la puissance du QCL est prélevée par une séparatrice 50/50 pour la spectroscopie en cellule simple passage. L'autre moitié passe par une lame demi-onde, avant d'être focalisée par une lentille  $L_3$  au centre du cristal d'OP-GaAs avec un col de  $\sim 50 \mu\text{m}$ .

Le peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  en sortie du module XPS passe par un filtre centré à  $1,85 \mu\text{m}$  et de bande passante FWHM  $37$  nm. Ce faisceau est ensuite focalisé par une lentille  $L_6$  puis réfléchi par une lame dichroïque (Edmund Optics) jusqu'au cristal OP-GaAs, pour former une largeur de col de  $\sim 50 \mu\text{m}$  au centre du cristal. Cette lame permet de combiner le faisceau du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  avec le faisceau transmis du QCL. L'efficacité de SFG mesurée est de  $\sim 0,96 \text{ mW/W}^2$ , ce qui est 2 fois moins que la valeur théorique de  $1,8 \text{ mW/W}^2$ . Cette différence est raisonnable étant donné la forte approximation des

ondes planes réduites pour le calcul théorique.

Une lentille  $L_7$  focalise ensuite le nouveau peigne de SFG à  $1,5 \mu\text{m}$  pour injecter 50 % de sa puissance dans une fibre. Sur le trajet, deux filtres F1.5 centrés à  $1,55 \mu\text{m}$  de bande passante FWHM de 40 nm, de transmission 60 % et de coefficient d'extinction 1 % (d'après le constructeur) sont nécessaires pour filtrer la puissance incidente à  $1,8 \mu\text{m}$ . En effet, nous ne pouvons pas profiter de l'angle de décalage présent pour les accords de phase par biréfringence, qui permet de séparer les faisceaux incidents du faisceau de SFG. Enfin, un polariseur orienté horizontalement permet de sélectionner uniquement la puissance de SFG et de retirer la puissance du peigne à  $1,8 \mu\text{m}$  et la puissance du QCL résiduelle (faisceaux incidents de polarisation verticale). Sa transmission est de  $\sim 80 \%$ . Finalement, la puissance de SFG couplée dans la fibre est de  $\sim 25 \text{ nW}$ .

#### 5.4.2.4 Comparaison avec la SFG du LPL

Nous pouvons comparer le processus de SFG réalisé par quasi-accord de phase au LERMA, à l'accord de phase par biréfringence du LPL. Les performances respectives de ces deux SFG sont présentées dans le tableau 5.2.

TABLE 5.2 – Comparaison de la SFG du LERMA et du LPL.

	SFG LPL accord de phase par biréfringence	SFG LERMA quasi-accord de phase
Cristal	AgGaSe <sub>2</sub>	OP-GaAs
Longueur cristal	1 cm	2 cm
$d_{\text{eff}}$	26 pm/V	66 pm/V
Acceptance spectrale	16 nm	2 nm
Efficacité théorique	1,1 mW/W <sup>2</sup>	1,8 mW/W <sup>2</sup>
Efficacité mesurée	0,43 mW/W <sup>2</sup>	0,96 mW/W <sup>2</sup>
Taux de SFG couplé dans la fibre	29 %	15 %
Puissance de SFG couplée dans la fibre	40 nW	25 nW

Pour la SFG du LERMA, la longueur 2 fois plus grande du cristal et une susceptibilité électrique 2,5 fois plus grande permettent de compenser la faible acceptation spectrale du processus de SFG, 8 fois plus faible que pour la SFG du LPL. L'efficacité théorique de la SFG entre le QCL et le peigne du LERMA est 2 fois plus importante que la SFG entre le QCL et le peigne du LPL. On retrouve ce résultat expérimentalement avec une efficacité de SFG 2 fois plus grande pour le LERMA. L'écart entre les valeurs d'efficacité théoriques et expérimentales peut s'expliquer par l'incertitude sur la taille des cols de faisceaux, et en particulier pour la SFG du LERMA, par l'approximation des ondes planes réduites utilisée pour le calcul théorique.

L'écart d'acceptation spectrale entre les deux situations s'explique d'une part par la longueur double du cristal du LERMA, (pour un cristal de 1 cm, l'acceptation serait de 4

nm), mais aussi, d'après la formule 5.3 car les indices de réfraction du GaAs diminuent plus vite avec  $\lambda_2$  que ceux de l'AgGaSe<sub>2</sub>.

Enfin, le taux de couplage dans la fibre, soit le rapport de la puissance de SFG en sortie de cristal sur la puissance couplée dans la fibre, est 2 fois plus faible pour la SFG du LERMA, car un filtre F1.5 supplémentaire est nécessaire pour filtrer les faisceaux incidents, étant donné l'absence d'angle de décalage pour le quasi-accord de phase.

Les avantages et les inconvénients pour les deux types de SFG sont présentés dans le tableau 5.3.

TABLE 5.3 – Avantages et inconvénients de la SFG par biréfringence et par quasi-accord de phase.

	Accord de phase par biréfringence	Quasi-accord de phase
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acceptance spectrale élevée</li> <li>- Pas de facteur <math>4/\pi^2</math></li> <li>- Séparation des faisceaux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Choix de la polarisation (maximisation de la susceptibilité)</li> <li>- Pas d'angle de décalage</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déformation faisceau (angle de décalage)</li> <li>- couplage fibre plus difficile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faisceaux incidents et de SFG superposés</li> <li>- Facteur <math>4/\pi^2</math></li> <li>- Faible acceptance spectrale</li> <li>- Contrôle en température</li> </ul>

### 5.4.3 Stabilisation du QCL avec le peigne généré par somme de fréquences

De la même manière qu'au LPL en section 2.4.3, nous utilisons le peigne de fréquences généré par SFG présenté précédemment, pour stabiliser le QCL afin que celui-ci recopie les performances spectrales du taux de répétition du peigne, et de la référence RF issue du LNE-SYRTE. Le montage permettant cette stabilisation est présenté à la figure 5.7.

Le peigne de SFG à 1,55  $\mu\text{m}$  est combiné avec le peigne original grâce à un coupleur 75/25 (75 % de puissance du peigne de SFG et 25 % du peigne original), avec une ligne à retard et un contrôleur de polarisation pour optimiser le signal du battement entre les dents les plus proches des deux peignes à la fréquence notée  $\Delta_L$  donnée par l'expression suivante (équivalente à la formule 2.25 du LPL) :

$$\Delta_L = |N_L \cdot f_{\text{rep}} - \nu_{\text{QCL,L}}|, \quad (5.4)$$

avec  $\nu_{\text{QCL,L}}$  la fréquence du QCL du LERMA et  $N_L$  un entier positif à déterminer expérimentalement. Le battement  $\Delta_L$  est mesuré par un photodétecteur fibré, avant d'être amplifié, filtré et envoyé en entrée d'une PLL. Cette dernière permet de verrouiller le battement sur le signal d'un DDS à 30 MHz (calibré sur la référence à 10 MHz issue du LNE-SYRTE), en rétroagissant sur le courant du QCL. La mesure de ce battement verrouillé est présentée en figure 5.8.

La bande passante de notre PLL est d'environ 700 kHz. On observe un SNR à 35 MHz d'environ 75 dB/Hz, ce qui est à peine suffisant pour asservir correctement notre PLL qui

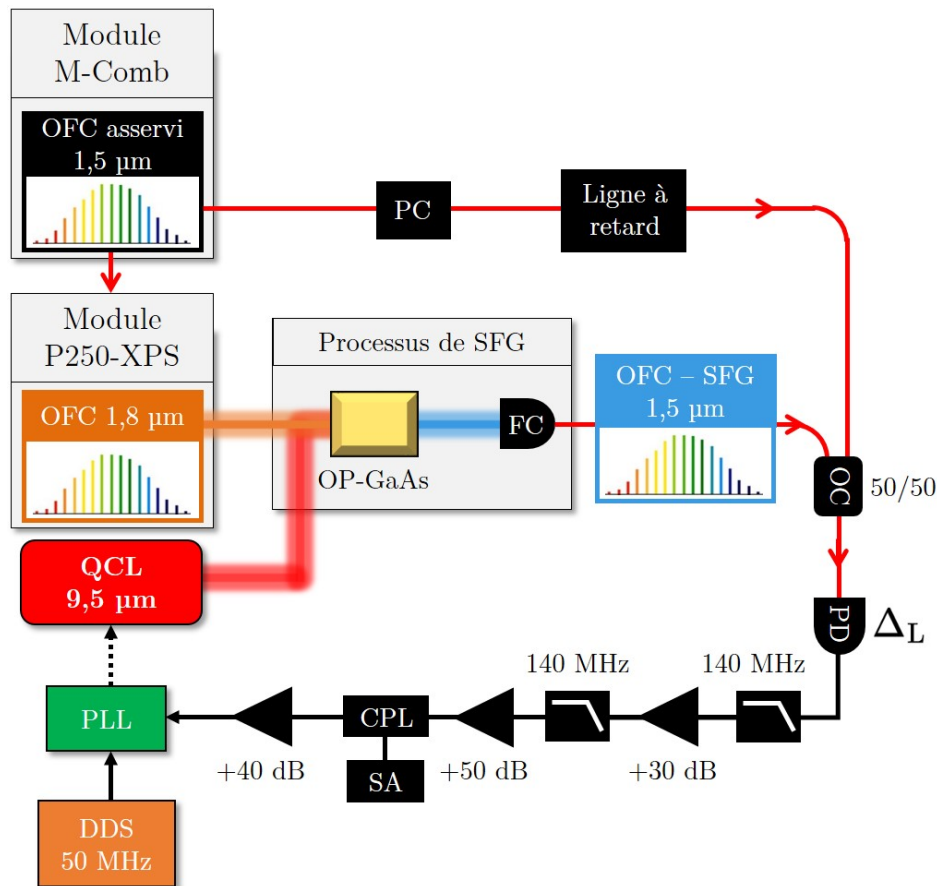


FIGURE 5.7 – Dispositif d’asservissement du QCL du LERMA à l’aide d’un peigne de fréquence généré par somme de fréquences. CPL : coupleur électronique; DDS : synthétiseur numérique direct; FC : collimateur fibré; OC : coupleur optique; OFC : peigne de fréquences; PC : contrôleur de polarisation; PD : photodétecteur; PLL : boucle à verrouillage de phase; OP-GaAs : arséniure de gallium à polarisation orientée; QCL : laser à cascade quantique; SA : analyseur de spectre; SFG : génération de somme de fréquences.



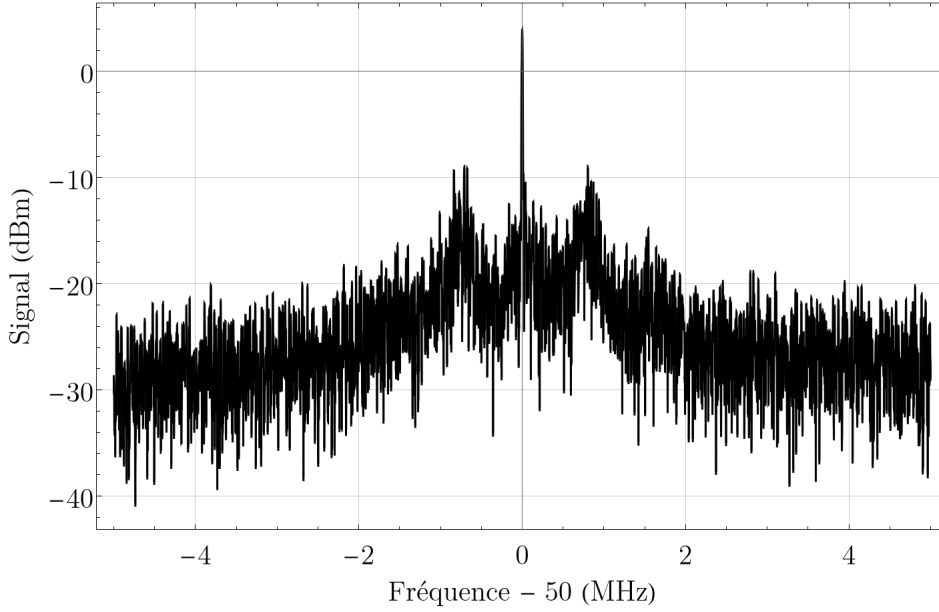


FIGURE 5.8 – Battement  $\Delta_L$  entre le peigne de SFG et le peigne original et utilisé pour stabiliser le QCL en fréquence. RBW = 10 kHz.

a idéalement besoin d'un signal avec un SNR d'au moins 80 dB/Hz. D'après la formule 5.4, comme le DDS produisant  $\Delta_L$  est calibré avec la référence RF issue du LNE-SYRTE, si le QCL est correctement asservi alors ses performances spectrales recopient celles de la référence RF du LNE-SYRTE, données par le tableau 1.6. L'asservissement mériterait d'être caractérisé, mais ce travail n'a pas pu être réalisé par manque de temps.

Supposons que l'on mesure une raie moléculaire et que l'on souhaite connaître sa fréquence centrale. Le spectre d'absorption est mesuré en fonction du taux de répétition du peigne. Après la mesure, nous ajustons la raie et déterminons la valeur de  $f_{\text{rep}}$  pour laquelle le QCL est à la fréquence de résonance de la raie. Pour retrouver la valeur de  $\nu_{\text{QCL,L}}$ , d'après la formule 5.4, nous devons déterminer  $N_L \sim 120\,000$ , que l'on peut réexprimer de la manière suivante (équivalente à la formule 2.29) :

$$N_L = \left\lceil \frac{\nu_{\text{QCL,L}} \pm \Delta_L}{f_{\text{rep}}} \right\rceil. \quad (5.5)$$

Les crochets correspondent à l'arrondi à l'entier le plus proche. À l'inverse du LPL, le LERMA ne possède pas d'analyseur de spectre optique qui permettrait de déterminer approximativement  $\nu_{\text{QCL,L}}$  et d'en déduire  $N_L$ , comme c'est le cas pour les protocoles optiques et RF du LPL vus en section 2.4.3.4. À la place, nous prenons la valeur fournie par la base de données HITRAN [143] qui présente une incertitude en fréquence meilleure que 30 MHz pour les raies de l'ozone que l'on étudie. Cette incertitude est largement dominante par rapport à celle de  $\Delta_L$  et de  $f_{\text{rep}}$ , stabilisés sur la référence RF issue du LNE-SYRTE. D'après la formule 5.5, l'incertitude sur l'entier  $N_L$  peut alors s'approcher par  $30 \text{ MHz} / f_{\text{rep}} \sim 0,12$ . L'arrondi à l'entier le plus proche devrait donc nous permettre de déterminer de manière non équivoque la valeur de  $N_L$ .

En connaissant l'entier  $N_L$ , on peut déterminer la fréquence absolue de notre QCL,



exprimée par

$$\nu_{\text{QCL,L}} = N_{\text{L}} \cdot f_{\text{rep}} \pm \Delta_{\text{L}}. \quad (5.6)$$

Notons que pour retrouver la fréquence absolue du QCL pour une mesure de raie, il est nécessaire que cette raie soit répertoriée dans HITRAN ou dans une autre base de données dans laquelle sa fréquence est connue à mieux que 125 MHz (incertitude sur  $N_{\text{L}}$  inférieure à 0,5).

Enfin, d'après la formule 5.6, comme le taux de répétition et le synthétiseur à  $\Delta_{\text{L}}$  sont stabilisés sur la référence RF issue du LNE-SYRTE, alors les performances spectrales du QCL recopient celles du taux de répétition du peigne. Finalement, la chaîne d'asservissement présentée dans cette section 5.4 permet, en principe, de transférer l'incertitude en fréquence de la référence RF issue du LNE-SYRTE au QCL du LERMA.

Le taux de répétition du peigne peut être balayé sur 2 MHz, correspondant à un balayage de  $\sim 300$  GHz dans le MIR. Toutefois, à température fixée, la courbe de gain du QCL ne permet de le balayer que sur quelques dizaines de GHz (annexe E.2). De plus, la PLL utilisée permet de corriger la fréquence du QCL sur une plage de  $\sim 1$  GHz, ce qui peut limiter l'accordabilité du QCL. Il est néanmoins possible de réajuster manuellement le courant du QCL pour rester dans la plage de correction de la PLL.

Comme l'asservissement en phase du taux de répétition du peigne du LERMA s'effectue avec une référence RF, le bruit de phase de  $f_{\text{rep}}$  est multiplié par un facteur  $N_{\text{L}} \sim 120\,000$  dans le domaine moyen infrarouge. De ce fait, l'asservissement peut potentiellement dégrader la largeur du laser de plusieurs centaines de kHz (au niveau de la largeur du laser libre ou au-delà). Par comparaison au LPL, l'asservissement du taux de répétition du peigne au LPL se fait en stabilisant une dent dans le proche infrarouge grâce à une référence NIR, le bruit de phase dans le MIR n'est donc pas amplifié (il est même réduit).

## 5.5 Spectromètre de haute précision à cellule simple passage

Dans cette section, nous présentons le spectromètre développé et exploité pendant la thèse pour réaliser des expériences d'absorption saturée de l'ozone. Nous présenterons le montage expérimental, avant de déterminer la puissance moyenne optique dans la cellule. Nous présenterons enfin notre méthode pour détecter les raies d'absorption saturée de l'ozone.

### 5.5.1 Montage expérimental

Notre spectromètre constitué d'une cellule simple passage de longueur  $L = 80$  cm, est présenté à la figure 5.9.

Comme décrit en section 5.4.2.3, la moitié de la puissance du QCL est utilisée pour sa stabilisation et une autre moitié pour la spectroscopie. Ce faisceau passe par un isolateur optique de chez Innovation Photonics, similaire à celui du LPL (1 rotateur de Faraday + 2 polariseurs), et permet de transmettre environ 50 % de la puissance optique. Un télescope composé de deux lentilles  $L_3$  et  $L_4$  permet de focaliser le faisceau sur le miroir de retour noté  $M_2$ , afin d'une part que le faisceau traverse les 80 cm de la cellule sans être coupé, et pour que les faisceaux aller et retour soient superposés et adaptés. En

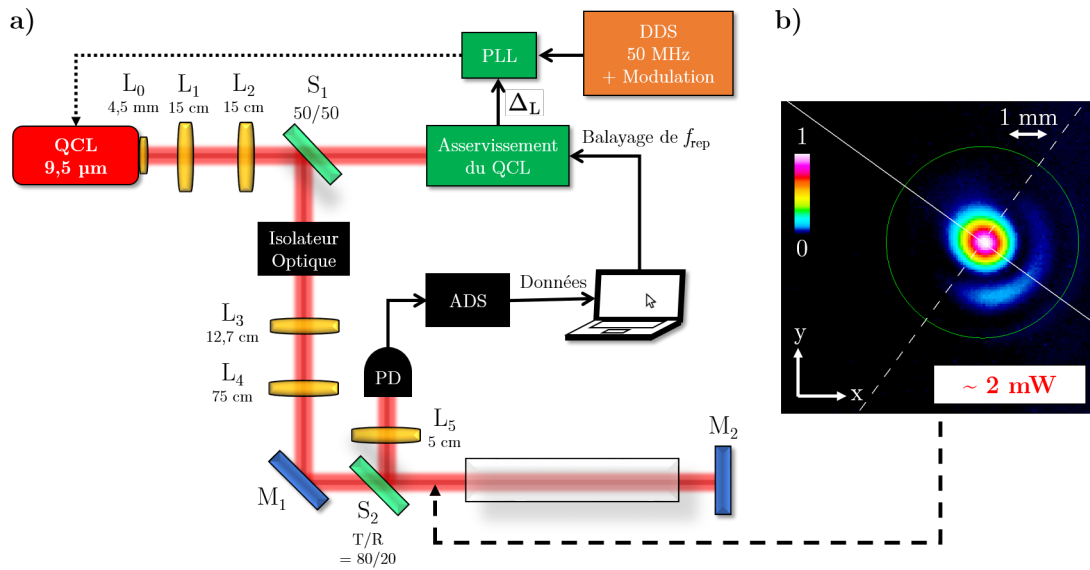


FIGURE 5.9 – La figure a) présente le spectromètre dédié à l'absorption saturée en cellule simple passage. La figure b) présente le profil d'intensité du QCL en entrée de la cellule, pris à la caméra MIR. ADS : amplificateur à détection synchrone; DDS : synthétiseur numérique direct;  $L_i$  : lentilles;  $M_i$  : miroirs; PD : photodétecteur;  $P_i$  : polariseurs; PLL : boucle à verrouillage de phase; QCL : laser à cascade quantique;  $S_i$  : séparatrices.

entrée de la cellule, le faisceau a une largeur de col (rayon) de  $\sim 1$ - $2$  mm et une puissance typique  $P_0 \sim 2$  mW, comme montré sur la figure 5.9b). Le faisceau rétro-réfléchi est ensuite réfléchi par une séparatrice  $S_2$  de transmission/réflexion de 80/20, avant d'être focalisé sur un photodétecteur MCT par une lentille  $L_5$ .

De la même manière qu'au LPL en section 3.4.2, comme indiqué sur la figure nous appliquons une modulation de fréquence au synthétiseur DDS à 50 MHz pour détecter le signal d'absorption saturée d'une raie. La fréquence de modulation choisie est de 20 kHz et la déviation de fréquence (en amplitude) de 100 kHz. La modulation d'amplitude produite par la raie moléculaire est détectée par le photodétecteur, dont le signal est envoyé dans un amplificateur à détection synchrone (ADS). Un programme en LabVIEW nous permet de balayer le taux de répétition du peigne (donc la fréquence du QCL) seulement dans un sens, tout en récupérant les données de l'ADS.

### 5.5.2 Puissance moyenne dans la cellule

On définit la puissance moyenne dans la cellule, notée  $P_{\text{cell}}$ , comme la somme de la puissance moyenne du faisceau sonde dans la cellule et celle du faisceau pompe, respectivement notées  $P_{\text{sonde}}$  et  $P_{\text{pompe}}$ , soit

$$P_{\text{cell}} = P_{\text{sonde}} + P_{\text{pompe}}. \quad (5.7)$$

Cette puissance dépend de la transmission des fenêtres de la cellule, notée  $t$ , de la réflectivité du miroir de rétro-réflexion, notée  $r$ , et des pertes liées à l'absorption de l'ozone. La puissance du faisceau pompe (faisceau aller) peut donc s'écrire

$$P_{\text{pompe}} = P_0.t.\frac{1}{L}\int_0^L e^{-\alpha(z)}dz = \frac{P_0.t}{\kappa.S_0.L}.(1 - e^{-\kappa.S_0.L}) \quad (5.8)$$

avec  $S_0$  l'intensité de la raie, et  $\kappa = (p/(k_B.T)).\Phi(\omega_0)$  où  $p$  est la pression,  $T$  la température et  $\Phi(\omega_0)$  le profil de raie d'absorption normalisé à la résonance  $\omega_0$  (comme défini dans l'expression de l'absorbance en formule 3.2). De même, la puissance moyenne du faisceau sonde (faisceau retour) s'écrit :

$$P_{\text{sonde}} = P_0.t^3.r.e^{-\kappa.S_0.L}.\frac{1}{L}\int_0^L e^{-\alpha(z)}dz = \frac{P_0.t^3.r}{\kappa.S_0.L}.e^{-\kappa.S_0.L}(1 - e^{-\kappa.S_0.L}). \quad (5.9)$$

Finalement, la puissance moyenne dans la cellule s'écrit

$$P_{\text{cell}} = \frac{P_0.t}{\kappa.S_0.L}(1 + t^2.r.e^{-\kappa.S_0.L})(1 - e^{-\kappa.S_0.L}). \quad (5.10)$$

La transmission mesurée des fenêtres de la cellule est  $t \sim 87\%$  et la réflectivité du miroir de rétro-réflexion en or, d'après le constructeur, est  $> 97\%$ . Pour les raies d'absorption que nous avons sondées, la puissance moyenne dans la cellule est de  $\sim 2,8$  mW.

## 5.6 Premières mesures absolues de transitions rovibrationnelles de l'ozone $^{16}\text{O}_3$ par absorption saturée

Nous réalisons des mesures de spectroscopie dans la bande de vibration  $\nu_3$  de l'isotopologue principal de l'ozone ( $^{16}\text{O}_3$ ), centrée à  $9,6\ \mu\text{m}$ . La figure 5.10 présente les 5 raies d'absorption extraites de la base de données HITRAN, que nous avons choisies de sonder. Nous avons noté ces raies V, W, X, Y et Z.

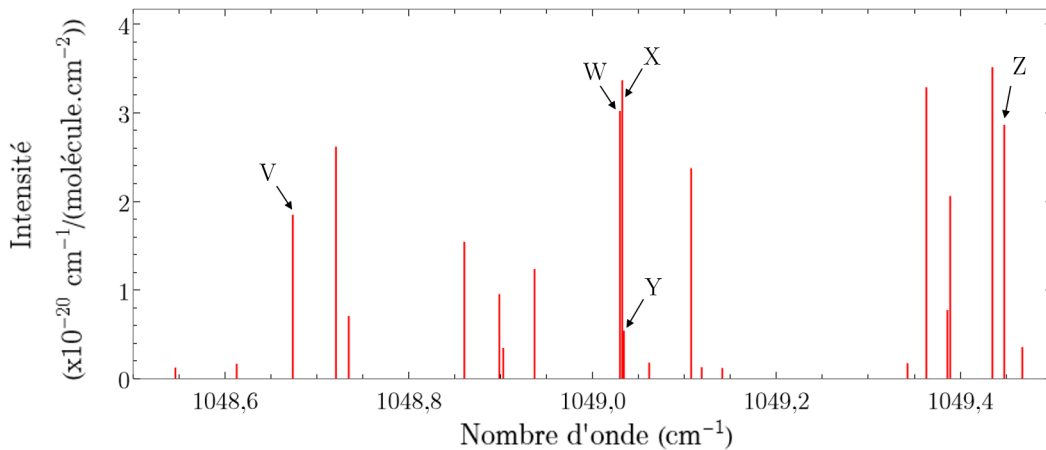


FIGURE 5.10 – Spectre de l'ozone tracé à partir de la base de données HITRAN [143] dans la région spectrale de notre QCL. Les barres rouges représentent l'intensité absolue des raies d'absorption de l'ozone. Les raies V, W, X, Y, Z sont les raies étudiées pendant cette thèse. D'autres raies moins intenses ne sont pas visibles sur cette figure.

Nous avons décidé d'étudier les raies suffisamment isolées des autres raies, et qui

présentent une grande intensité. Les fréquences et intensités des raies V à Z présentées sur la figure 5.10 et issues de HITRAN [143], sont données dans le tableau 5.4. Les fréquences respectives de ces raies sont notées de  $\nu_{V,O_3}$  à  $\nu_{Z,O_3}$ .

TABLE 5.4 – Fréquences centrales et intensités des raies V à Z (figure 5.10) issues de la base de données HITRAN.

	Nombre d'onde donné par HITRAN ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fréquence (kHz)	Intensité ( $\times 10^{-20} \text{cm}^{-1}/$ (molécule. $\text{cm}^{-2}$ ))
Raie V	1048,673642 (0,001000)	31 438 444 880 (30 000)	1,839 (0,840)
Raie W	1049,029700 (0,001000)	31 449 119 230 (30 000)	3,012 (0,301)
Raie X	1049,032171 (0,001000)	31 449 193 310 (30 000)	3,358 (0,336)
Raie Y	1049,033936 (0,001000)	31 449 246 220 (30 000)	0,5302 (0,0530)
Raie Z	1049,447882 (0,001000)	31 461 656 010 (30 000)	2,854 (0,285)

Nous avons choisi la raie notée Z, qui est la raie la plus isolée des 6 (isolée de raies peu intenses, non visibles sur la figure 5.10), pour déterminer le modèle de forme de raie et pour estimer les effets systématiques sur la fréquence centrale.

Nous commençons par présenter le protocole pour obtenir une mesure de la fréquence centrale d'une raie rovibrationnelle de l'ozone. Puis, nous déterminerons le modèle de raie le plus adapté pour ajuster nos raies. Nous évaluerons les différents effets systématiques qui décalent la fréquence centrale et estimerons les incertitudes associées. Nous déterminerons alors la fréquence centrale de la raie Z, avant de déterminer celle des 4 autres raies étudiées.

### 5.6.1 Présentation et traitement des mesures de spectroscopie

Le protocole pour la réalisation d'une mesure de la fréquence centrale d'une raie rovibrationnelle de l'ozone est décrit ci-dessous :

- L'ozone dans la cellule peut se désintégrer en oxygène, ce qui peut augmenter la pression dans la cellule (section 5.3). Pour nous assurer d'avoir uniquement de l'ozone dans la cellule lors de nos mesures, nous la repompons toutes les 15 à 30 min pour retirer les molécules d'oxygène.
- On réalise un spectre aller, puis un spectre retour pour sonder la raie. L'échelle en fréquence absolue est déterminée à partir de la méthode présentée en section 5.4.3.
- Chaque spectre aller est moyenné avec le spectre retour associé. Un tel spectre moyenné sera appelé un spectre aller-retour. Ce moyennage permet de s'affranchir du décalage de la fréquence centrale induit par l'effet de traînage (voir section 3.4.3.2).
- Chaque spectre aller-retour est ajusté par le modèle de forme de raie choisi. L'ajustement est réalisé par la procédure des moindres carrés, en minimisant la valeur du  $\chi_{\text{red}}^2$ , défini en annexe L. Nous notons cette valeur  $\chi_{\text{min}}^2$ . La barre d'erreur expérimentale associée à chaque point du spectre est supposée identique pour tous les points du spectre. Nous l'estimons en ajustant les premiers points du spectre (1/4

du balayage) par un polynôme de degré 2, et en prenant l'écart-type des résidus, de manière à éliminer toute trace de la raie moléculaire dans la détermination de cette barre d'erreur.

- L'ajustement d'un spectre aller-retour permet d'obtenir une mesure de la fréquence centrale de la raie sondée (à la différence des expériences sur le méthanol où nous avons utilisé 10 spectres allers-retours pour une mesure de la fréquence centrale, voir section 4.3).

Par la suite, sauf mention contraire, les études et les ajustements s'effectueront sur des spectres allers-retours.

Nous avons étudié les déformations des raies causées par la modulation et l'effet de traînage (comme pour le méthanol en section 4.4.2.1 et 4.4.2.2). Les conditions expérimentales typiques pour les mesures sont listées ci-dessous :

- Détection en première harmonique.
- Pression égale à  $\sim 0,26$  Pa (voir section 5.3).
- Puissance moyenne dans la cellule de  $\sim 2,8$  mW.
- Temps d'échantillonnage de 100 ms (défini comme la durée entre le changement de fréquence du laser et la mesure d'un point du spectre, voir section 4.4.2.2).
- Constante de temps de l'ADS de 100 ms.
- Durée totale d'une mesure de  $\sim 40$  s.
- Fréquence de modulation de 20 kHz et déviation de fréquence de 100 kHz.

Le SNR typique d'un spectre aller-retour pour ces mesures est de  $\sim 350$ , et les largeurs HWHM sont de  $\sim 1$  MHz. Nous effectuerons des mesures supplémentaires, dans des conditions expérimentales différentes, dans le cadre d'études sur les effets systématiques.

### 5.6.2 Sélection du modèle de forme de raie

De la même manière que pour les expériences sur le méthanol en section 4.4, nous déterminons le meilleur modèle de raie en étudiant les spectres d'une raie moléculaire bien choisie. Ici, nous étudierons 10 mesures (1 mesure = 1 spectre aller-retour) de la raie Z de l'ozone dont les SNR sont compris entre  $\sim 300$  et  $\sim 500$ . Les modèles candidats que nous considérons sont les modèles  $M_{1,r}$  et  $M_{2,r}$  pour  $r$  allant de 0 à 10 (voir section 4.4.1). Pour déterminer le meilleur modèle adapté à nos données, nous suivons les mêmes critères que ceux énoncés en section 4.4.1 que nous rappelons ici :

- La valeur du  $\chi_{\min}^2$  issue de la procédure des moindres carrés (annexe L) doit être proche de 1.
- Les résidus de l'ajustement d'un spectre de raie par le modèle, doivent présenter un bruit aléatoire et ne pas présenter de structure.
- Les centres de raie mesurés grâce à une détection réalisée à différents ordres d'harmonique (1, 2 et 3), doivent être similaires.

Intéressons-nous d'abord au  $\chi_{\min}^2$  des mesures. Pour chaque modèle, nous affichons en figure 5.11 la valeur moyenne et l'écart-type de tous les  $\chi_{\min}^2$  obtenus par les ajustements des 10 mesures.

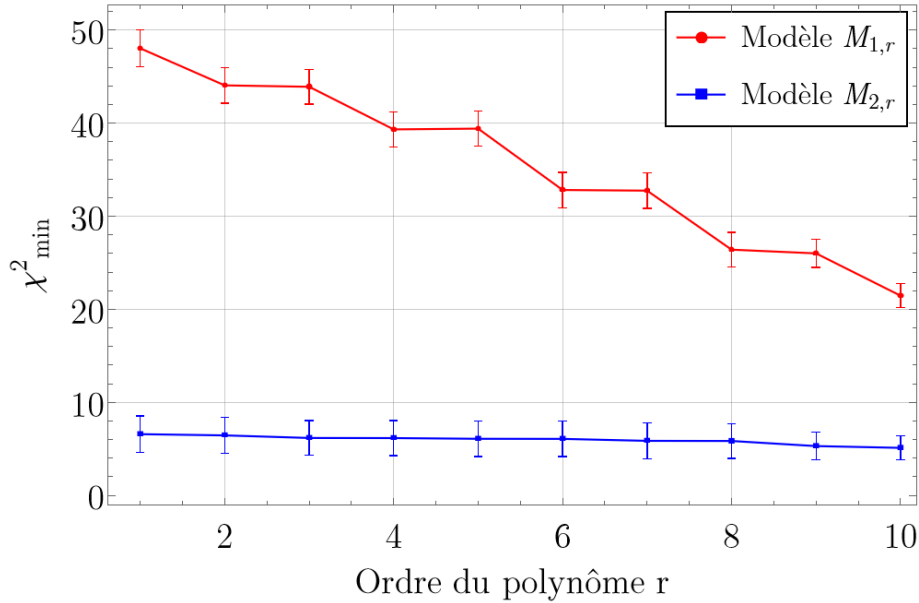


FIGURE 5.11 – Moyenne et écart-type des  $\chi_{\min}^2$  obtenus en ajustant les 10 mesures (10 spectres allers-retours) sélectionnées, en fonction du modèle utilisé. La valeur de  $\chi_{\min}^2$  à  $r = 0$  n'est pas tracée car trop élevée par rapport aux autres points ( $\chi_{\min}^2 \sim 1500$ ).

On observe que le modèle  $M_{1,r}$  donne des valeurs de  $\chi_{\min}^2$  moins proches de 1 que le modèle  $M_{2,r}$  (quel que soit  $r$ ), montrant que le paramètre d'asymétrie est nécessaire au modèle de raie. Nous avons déterminé que ce terme d'asymétrie peut varier d'un ajustement à l'autre dans un intervalle de  $-2$  à  $2 \text{ MHz}^{-1}$ , ce qui plus important que pour les travaux sur le méthanol en cavité Fabry-Perot (variations entre  $-0,4$  et  $0,4 \text{ MHz}^{-1}$ ) et en cellule multi-passages (variations entre  $0,3$  et  $-0,3 \text{ MHz}^{-1}$ ) [42].

De plus, l'ajustement des spectres allers-retours par le modèle  $M_{2,r}$  donne une valeur moyenne et une dispersion de  $\chi_{\min}^2$  quasi-identique pour  $r \geq 1$ . On pourrait donc se permettre de valider le modèle  $M_{2,r}$  pour  $r \geq 1$ . Notons que les valeurs moyennes des  $\chi_{\min}^2$  trouvées sont plus éloignées de 1, par rapport à celles de l'étude du modèle utilisé pour les raies du méthanol (figure 4.7). Il semble donc que notre modèle de raie n'est pas complètement compatible avec nos données.

On s'intéresse aux résidus de nos ajustements. La figure 5.12 présente l'ajustement d'un spectre aller-retour avec les modèles  $M_{1,1}$  et  $M_{2,1}$ . L'échelle des ordonnées est définie comme pour les spectres du méthanol, à partir de l'expression 3.29.

Nous observons que le spectre aller-retour ajusté présente une légère asymétrie. De ce fait les résidus obtenus avec le modèle  $M_{2,1}$  sont moins importants que ceux obtenus avec le modèle  $M_{1,1}$ , ce qui confirme la nécessité du terme d'asymétrie dans le modèle de raie. De plus, la ligne de base présente une tendance linéaire, ce qui explique pourquoi un polynôme de degré 0 n'est pas suffisant pour obtenir un  $\chi_{\min}^2$  proche de 1 (figure 5.11). La présence de cette pente varie d'une mesure à l'autre, et sa nature est encore à l'étude.

Nous observons tout de même des structures dans les résidus sur la figure 5.12b). Ces derniers ne diminuent quasiment pas en augmentant l'ordre du polynôme du modèle de 1 à 10. Nous avons déterminé en annexe O qu'elles n'étaient probablement pas issues

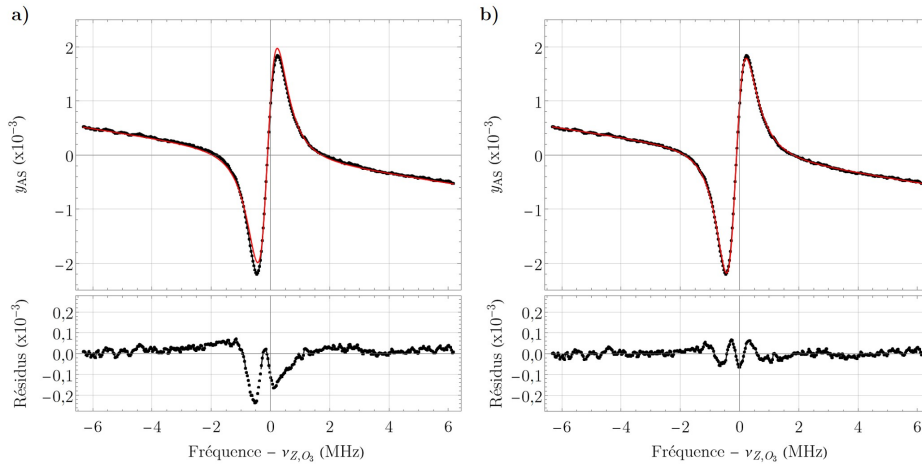


FIGURE 5.12 – Étude d'un spectre aller-retour, ajusté par les modèles (a)  $M_{1,1}$  et  $M_{2,1}$ . L'origine des abscisses correspond à la fréquence de la raie dans HITRAN  $\nu_{Z,\text{O}_3} = 31\,461\,656\,010$  (30 000) kHz. Conditions expérimentales : spectre aller-retour ; détection : harmonique 1 ; pression :  $\sim 0,26$  Pa ; puissance moyenne dans la cellule :  $\sim 2,8$  mW ; fréquence de modulation : 20 kHz ; déviation de fréquence : 100 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 31$  kHz ; constante de temps ADS : 100 ms ; temps d'échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure :  $\sim 40$  s.

des déformations causées par la modulation. De la même manière, nous avons étudié les déformations par effet de traînage en annexe P. Les déformations de nos raies par cet effet sont visibles et pourraient expliquer les structures présentes dans nos résidus. Nous avons tout de même vérifié que le décalage de la fréquence centrale causé par l'effet de traînage et le moyennage des spectres aller et retour pour constituer une mesure, peut être négligé.

En plus de l'effet de traînage, les résidus peuvent potentiellement s'expliquer par la largeur du laser importante causée par son asservissement (voir fin de section 5.4.3), qui pourrait déformer la raie avec une contribution gaussienne de plusieurs centaines de kHz de large. Un modèle plus complexe prenant en compte cette contribution, comme le modèle de Voigt, pourrait donc être plus adapté.

La présence de structures dans les résidus indiquent que le modèle  $M_{2,1}$  n'est pas adapté à nos formes de raie, mais il reste tout de même le meilleur parmi nos modèles candidats. Nous choisirons ce modèle pour ajuster nos formes de raie, et essaierons d'être conservatif pour évaluer l'incertitude sur la fréquence centrale liée au choix du modèle. Cette incohérence entre notre modèle et les raies expérimentales peuvent être une source d'un effet systématique que nous n'avons pas été en mesure d'évaluer, comme nous le verrons dans la section 5.6.3.3.

### 5.6.3 Détermination de la fréquence centrale de la raie Z

Dans cette section, nous nous consacrons à la détermination de la fréquence centrale de la raie Z. Nous commencerons par expliquer comment l'incertitude statistique sur nos mesures est estimée. Puis, nous listerons l'ensemble des effets systématiques et estimerons l'incertitude sur la fréquence centrale associée. Enfin nous déterminerons la fréquence centrale de la raie Z et son incertitude globale.



### 5.6.3.1 Incertitude statistique sur la fréquence centrale

Contrairement aux expériences de spectroscopie réalisées sur le méthanol (section 4.5.1), le bruit statistique à temps long n'a pas été évalué et l'incertitude statistique est estimée en considérant des spectres allers-retours individuels et la barre d'erreur issu de leur ajustement, au lieu de groupes de 10 spectres allers-retours. Nous évaluerons donc l'incertitude statistique en prenant la moyenne pondérée et l'erreur-type pondérée (définition en annexe L) de toutes les mesures prises dans les mêmes conditions expérimentales pour estimer la fréquence centrale de la raie.

### 5.6.3.2 Incertitudes liées aux effets systématiques

Comme en section 4.5.2, nous listons les différents effets systématiques agissant sur la fréquence centrale, et évaluons pour chacun le décalage sur la fréquence centrale et l'incertitude sur ce décalage. L'évaluation de chaque décalage nous permet de déterminer une correction à appliquer sur la fréquence centrale pour compenser le décalage concerné.

### Incertitudes liées au choix du modèle

Nous évaluons l'incertitude associée au choix sur le modèle de raie de la même manière qu'en section 4.5.2.1, en comparant la fréquence centrale de la raie Z mesurée à différentes harmoniques de détection. Nous avons réalisé 3 mesures en harmonique 1, 4 mesures en harmonique 2 et 3 mesures en harmonique 3, de manière successive pour que les conditions expérimentales soient les plus proches possibles d'une mesure à l'autre. La figure 5.13 présente un exemple typique d'un spectre aller-retour en harmonique 2 et 3. L'axe des ordonnées est établi suivant les expressions 3.30 et 3.31, déterminées en section 3.4.2.

On constate que la ligne de base des mesures en harmonique 2 peut être ajusté par un simple décalage (polynôme de degré 0) et que la ligne de base n'est plus visible en harmonique 3. Ainsi, on décide d'ajuster les mesures en harmonique 2 et 3 respectivement avec les expressions suivantes :

$$M'_{2,1}(\nu) = \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} g(\nu) + s_0 \quad (5.11)$$

avec  $s_0$  le coefficient d'un polynôme de degré 0, et

$$M''_{2,1}(\nu) = \frac{\partial^3}{\partial \nu^3} g(\nu). \quad (5.12)$$

Le SNR des spectres mesurés en harmonique 2 et 3 des figures 5.13a) et 5.13b), respectivement de  $\sim 130$  et  $\sim 40$ , sont moins bons que pour l'harmonique 1 et les structures dans les résidus sont toujours présentes.

Pour estimer l'incertitude sur la fréquence centrale liée au choix du modèle, nous calculons l'incertitude statistique (la moyenne pondérée et l'erreur-type pondérée) des 3 mesures en harmonique 1, pour obtenir une seule estimation de la fréquence centrale avec sa barre d'erreur. On fait de même pour les 4 mesures en harmonique 2 et les 3 mesures en harmonique 3 pour obtenir 2 autres estimations de la fréquence centrale. Les résultats sont présentés en figure 5.14.

La différence entre l'estimation de la fréquence centrale en harmonique 1 et celles



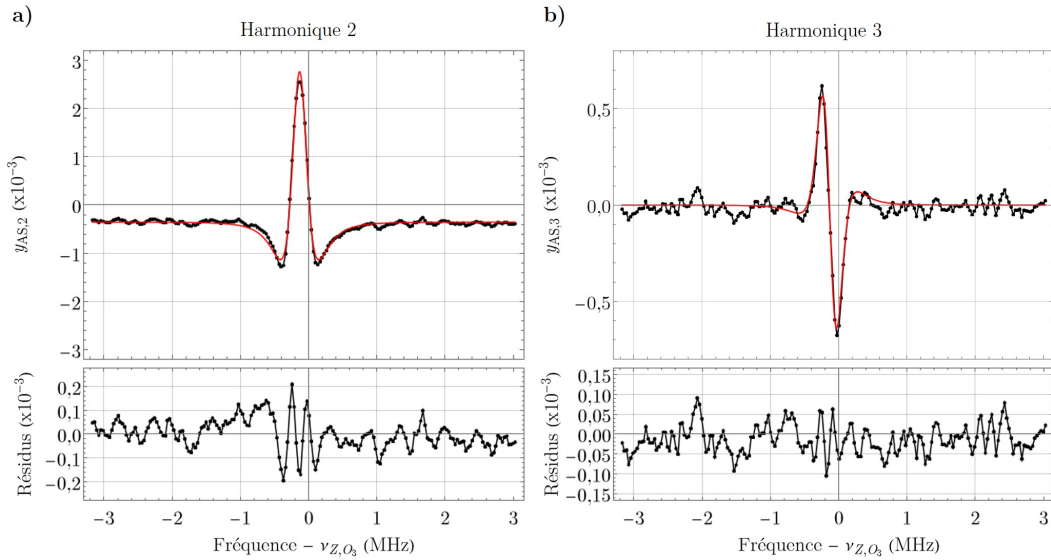


FIGURE 5.13 – Exemple de spectres allers-retours de la raie Z, mesurés en a) harmonique 2 et b) en harmonique 3, et respectivement ajustés par la dérivée première et seconde de  $M_{2,1}$ . Conditions expérimentales : une mesure (1 spectre aller-retour) ; détection : (a) harmonique 2 (b) harmonique 3 ; pression :  $\sim 0,26$  Pa ; puissance moyenne dans la cellule :  $\sim 2,8$  mW ; fréquence de modulation : 20 kHz ; déviation de fréquence : 100 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 31$  kHz ; constante de temps ADS : 100 ms ; temps d'échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure :  $\sim 40$  s.

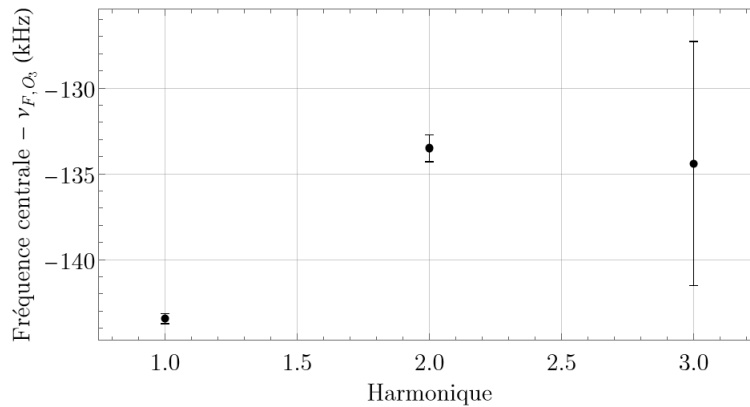


FIGURE 5.14 – Estimation de la fréquence centrale avec 3 mesures en harmonique 1, 4 mesures en harmonique 2 et 3 mesures en harmonique 3. L'origine des ordonnées correspond à la fréquence de la raie dans HITRAN  $\nu_{Z,O_3} = 31\,461\,656\,010$  (30 000) kHz.

en harmonique 2 et 3 est de  $\sim 10$  kHz. Nous choisissons de rester conservatif étant donné que notre modèle peut être amélioré, et nous n'appliquons aucune correction pour l'effet systématique associé au choix du modèle, mais l'associons avec une incertitude de 20 kHz. Cette incertitude peut potentiellement être encore réduite en prenant davantage de mesures en harmonique 1, 2 et 3 dans les mêmes conditions expérimentales.

### Décalage avec la pression d'O<sub>3</sub>

Le décalage de la fréquence centrale des raies avec la pression d'ozone n'a pas pu être estimé, faute de jauge adaptée, à cause de la nature instable de l'ozone (voir section 5.3). Néanmoins, la pression de vapeur saturante de l'ozone à la température de l'azote liquide nous permet d'estimer la pression d'ozone dans la cellule à  $\sim 0,26$  Pa. Nos estimations sur la fréquence centrale des raies de l'ozone sont toutes réalisées à cette pression.

Par ailleurs, la dégradation de l'ozone en oxygène peut induire des dérives de pression associées (section 5.3). Pour évaluer à quel point la décomposition de l'ozone, et donc les fluctuations de pression dans la cellule impactent la fréquence centrale, nous avons mesuré celle de la raie Z sur une durée de 4 h sans repompage. Ainsi, le décalage de la fréquence centrale avec la variation de pression causée par la désintégration de l'ozone dans la cellule n'est pas perceptible sur ces mesures. Nous considérerons donc le décalage avec la pression comme étant inclus dans l'incertitude statistique et ne le prendrons pas en compte dans notre budget d'incertitude.

Il existe peu d'informations dans la littérature sur le décalage par pression de l'ozone. Effectivement, aucune étude sur cet effet systématique pour les transitions rovibrationnelles de l'ozone n'a été menée [187, 188]. Par contre, il a été montré que le décalage par collision de O<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> est  $< 0,7$  kHz/Pa pour  $J < 24$  [179]. On peut comparer l'ozone à l'eau, molécule triatomique de même symétrie que l'ozone et d'un moment dipolaire important, dont le décalage causé par les collisions H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O est 2 à 3 fois plus important que le décalage causé par les collisions H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> [189]. Ainsi, en supposant que le décalage en pression par les collisions O<sub>3</sub>-O<sub>3</sub> sont 3 fois plus importants que pour des décalages produits par les collisions O<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>, nous estimons donc que nos raies sont décalées par pression au maximum d'un kHz. Notons que les décalages par collision peuvent être positifs ou négatifs, nous préférons négliger cet effet.

### Décalage avec la puissance

Comme en section 4.5.2.2, nous évaluons le décalage de la fréquence centrale causée par la puissance moyenne dans la cellule, définie en section 5.5.2. Pour cela, nous avons placé un polariseur en entrée de cellule pour modifier la puissance dans celle-ci, et réalisé 3 mesures de la fréquence centrale, et ce pour 4 puissances différentes, et à une pression de  $\sim 0,26$  Pa. Les résultats sont présentés en figure 5.15.

Nous avons ajusté l'ensemble des mesures par une fonction affine, le décalage obtenu avec la puissance moyenne dans la cellule est de  $-4,9$  (1,3) kHz/mW. Ce dernier est de même signe que celui observé en cellule multi-passages pour l'étude du méthanol, de  $-15,4$  (1,3) kHz/mW. Nous appliquerons donc une correction de  $+4,9$  kHz/mW à nos mesures de fréquence centrale, avec une incertitude associée de 1,3 kHz/mW.

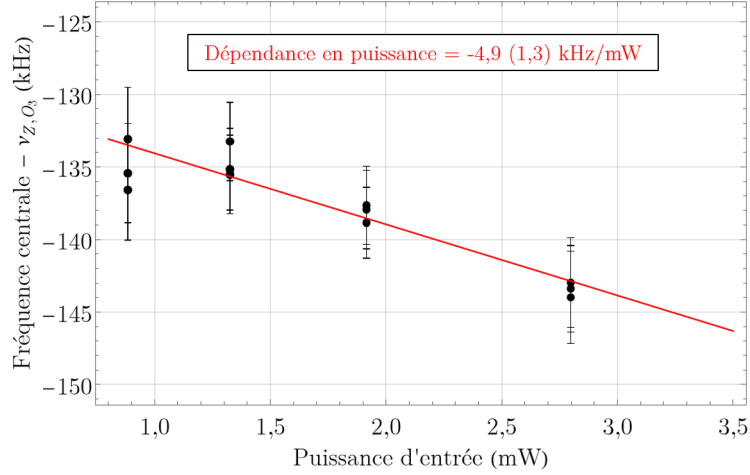


FIGURE 5.15 – Décalage de la fréquence centrale avec la puissance moyenne dans la cellule. La courbe en rouge est l'ajustement de l'ensemble des données. L'origine des ordonnées correspond à la fréquence de la raie dans HITRAN  $\nu_{z, O_3} = 31\,461\,656\,010$  (30 000) kHz.

### Courbure du front d'onde

Nous nous intéressons dans cette section au décalage de la fréquence centrale induit par la courbure du front d'onde, déjà décrit en section 4.5.2.4. Il existe un décalage de la fréquence centrale causé par la courbure du front d'onde (wave-front curvature), dont l'expression dans une cellule est donnée par [150]

$$\delta_{\text{wfc}} = \frac{1}{2\pi} \frac{u}{w_0} \frac{2,5}{\eta} K_D (1 - \text{TOS}) \quad (5.13)$$

avec

$$K_D = 2b^2 \frac{z_2^2 - z_1^2}{(b^2 + 4z_1^2)(b^2 + 4z_2^2)} \left[ \arctan\left(\frac{2z_2}{b}\right) - \arctan\left(\frac{2z_1}{b}\right) \right]^{-1} \quad (5.14)$$

où  $z_1 = 110$  cm et  $z_2 = 30$  cm sont les positions de la fenêtre d'entrée et de sortie par rapport au col du faisceau,  $b = w_0^2 2\pi/\lambda$  est le paramètre confocal,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $w_0$  le col du faisceau, TOS le taux d'onde stationnaire qui en prenant en compte la transmission des fenêtres de la cellule et la réflectivité du miroir en or ( $> 0,97$  %) vaut  $\sim 75$  %, et  $\eta$  un paramètre qui, lorsqu'il vaut  $\sim 2$ , maximise le décalage par effet de courbure du front d'onde, nous permettant d'obtenir une majoration de cet effet [117, 150]. Finalement, nous trouvons un décalage induit par cet effet inférieur à  $+2,4$  kHz. Nous choisissons de ne pas corriger cet effet systématique, et de lui attribuer une incertitude de 2,4 kHz.

De plus, nous avons tenté de mesurer ce décalage, en amplifiant cet effet systématique, en plaçant en sortie de cellule une atténuateur de transmission 30 % pour accentuer la différence de puissance entre le faisceau pompe et le faisceau sonde. Le décalage théorique est alors de 7,0 kHz d'après la formule 5.13. En comparant ces données avec d'autres mesures non atténuées, nous n'avons pas pu mettre en évidence le décalage de la fréquence centrale induit par cet effet, ce qui peut s'expliquer par le choix du paramètre  $\eta$  choisi

de manière conservative.

### Effet de lentille gazeuse

Le décalage de la fréquence centrale induit par l'effet de lentille gazeuse (décrit en section 4.5.2.5), dans le cas d'une cellule, s'exprime différemment que dans le cas d'une cavité Fabry-Perot (voir section 4.5.2.5). En effet, dans une cellule, le décalage induit par une iris centrée sur le faisceau et placée en sortie de cellule, peut s'écrire de la manière suivante [150] :

$$\Delta\nu_{\text{gl}} = \gamma \frac{2L}{b} \frac{\frac{R^2}{w^2}}{\exp\left(\frac{2R^2}{w^2}\right) - \left(1 - \frac{2R^2}{w^2}\right)}, \quad (5.15)$$

avec  $\gamma$  la largeur HWHM de la raie moléculaire,  $b = w_0^2 2\pi/\lambda$  le paramètre confocal ( $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau et  $w_0$  le rayon de son col),  $L$  la longueur d'absorption,  $R$  le rayon de l'iris coupant le faisceau et  $w$  le rayon du faisceau au niveau de la coupure.

Nous ne connaissons pas l'optique coupant notre faisceau, mais nous avons pu estimer le décalage induit par l'effet de lentille gazeuse en plaçant une iris devant le photodétecteur (avant la lentille), dont on fait varier le rayon d'ouverture, de la même manière qu'en section 4.5.2.5. À ce niveau, le faisceau a un rayon de  $\sim 2,7$  mm, et son col situé sur le miroir de rétro-réflexion mesure  $\sim 2,3$  mm. Pour la longueur, on choisit  $L = 160$  cm, correspondant à un aller-retour dans la cellule, ce qui est approximatif étant donné que le faisceau traverse une partie en espace libre entre la cellule et le miroir de rétro-réflexion sur une longueur de  $\sim 60$  cm. Les résultats sont présentés en figure 5.16.

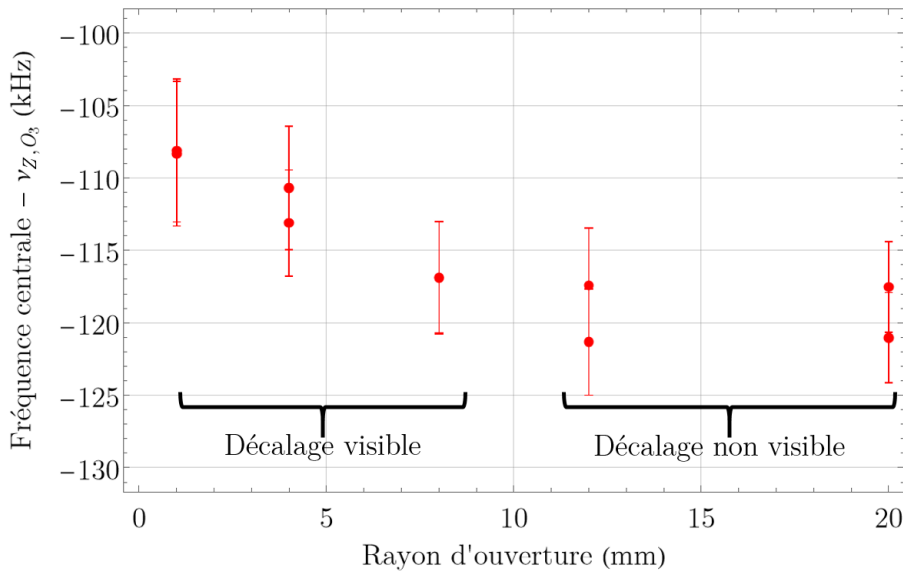


FIGURE 5.16 – Décalage de la fréquence centrale de la raie Z de l'ozone avec l'effet de lentille gazeuse. Une iris centrée sur le faisceau est placée devant le photodétecteur (avant la lentille). On mesure la fréquence centrale lorsqu'on varie le rayon d'ouverture de cette iris. L'origine des ordonnées correspond à la fréquence de la raie dans HITRAN  $\nu_{Z,O_3} = 31\,461\,656\,010$  (30 000) kHz.

On distingue un décalage lié à l'effet de lentille gazeuse dès que le rayon d'ouverture

de l'iris est en dessous de  $\sim 8$  mm. Toutefois au delà, le décalage n'est pas perceptible sur nos mesures. Sans iris, le faisceau est probablement coupé par la séparatrice  $S_2$  (voir figure 5.9), inclinée de  $45^\circ$  par rapport au faisceau, et coupant le faisceau avec une ouverture de  $\sim 17$  mm. On observe en figure 5.16 qu'à cette taille de coupure, le décalage n'est pas perceptible<sup>1</sup>. De plus, la valeur théorique donnée par la formule 5.15 nous donne une valeur de décalage complètement négligeable devant les autres incertitudes (voir section 5.6.3.3). Nous calculons aussi un effet négligeable en prenant en compte le trajet en espace libre, en posant  $L = 220$  cm. On en déduit que cet effet systématique peut être négligé.

### Autres effets systématiques

Les autres effets systématiques, déjà présentés en section 4.5.2.6, sont listés ci-dessous pour les mesures sur l'ozone :

- **Calibration de la fréquence du QCL** : l'erreur sur la calibration du QCL, meilleure que  $5 \times 10^{-13}$  pour une mesure à 1 s, donne une incertitude sur la fréquence absolue  $< 6$  Hz. De plus, comme vu en section 1.2, le décalage de la référence CSO/H-Maser sur la période avril-mai 2023 correspondant à nos mesures sur l'ozone est d'environ  $-1.6 \times 10^{-13}$ , correspondant à -5 Hz sur la fréquence de l'ozone. Ce décalage étant négligeable à notre niveau d'incertitude globale, nous n'appliquerons pas de correction, mais ajouterons cette contribution de 5 Hz à l'incertitude sur la calibration en fréquence du QCL. Il en résulte une incertitude  $< 11$  Hz.
- **Effet Doppler du second ordre** : Pour l'ozone, à température ambiante et à  $9,5 \mu\text{m}$ , ce décalage est calculé à environ -18 Hz, avec une variation de  $\sim 1$  Hz de 290 à 300 K.
- **Doublet de recul** : Cet effet n'induit pas de décalage sur la fréquence centrale, nous négligerons donc cet effet systématique dans notre budget d'incertitude.
- **Effet Zeeman** : pour notre expérience, le champ magnétique le plus intense est celui de la terre qui vaut  $\sim 0,5$  Gauss. D'après de précédentes études sur la molécule d' $\text{OsO}_4$ , ce décalage est estimé à  $\sim 1 \times 10^{-12}$  Gauss $^{-1}$  [8], ce qui correspond dans notre cas à un décalage de  $\sim 15$  Hz, qui est négligeable par rapport aux autres effets systématiques.
- **Rayonnement du corps noir** : négligeable.

#### 5.6.3.3 Détermination de la fréquence centrale de la raie Z

Nous présentons en figure 5.17 l'estimation de la fréquence centrale de la raie Z à l'aide de 19 mesures effectuées avec notre spectromètre le 28 avril et le 2 mai 2023, à une pression de  $\sim 0,26$  Pa. Chaque mesure a été corrigée du décalage causé par la puissance. On peut écrire  $\nu$  la fréquence centrale corrigée de ces décalages de la manière suivante (en Hz) :

$$\nu = \nu_0 + \alpha \times P, \quad (5.16)$$

avec  $\alpha = +4,9$  kHz/mW,  $P$  la puissance moyenne dans la cellule et  $\nu_0$  la fréquence non corrigée. Les incertitudes sur les corrections seront incluses dans notre budget d'incerti-

---

1. Même si la coupure du faisceau par la séparatrice est elliptique à cause de l'orientation de celle-ci, le décalage est complètement négligeable en utilisant la formule avec le petit rayon (17 mm) ou le grand rayon (24 mm) de la coupure.

tudes. Comme les mesures sont toutes réalisées à une puissance de  $\sim 2,8$  mW, la correction est de  $+13,7$  kHz. On en déduit une incertitude de  $3,7$  kHz associée au décalage avec la puissance (incertitude de  $1,3$  kHz/mW, voir section 5.6.3.2).

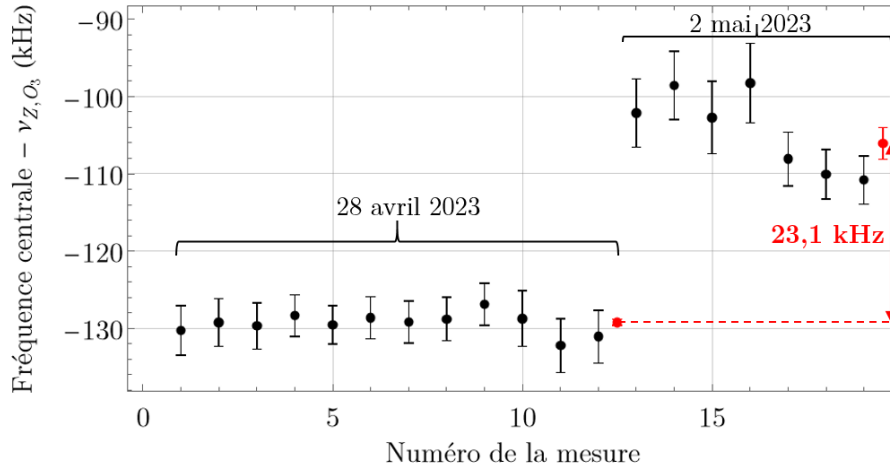


FIGURE 5.17 – Détermination de la fréquence centrale de la raie Z à une pression de  $\sim 0,26$  Pa, avec 19 mesures réalisées le 28 avril 2023 et le 2 mai 2023). Les points rouges représentent la moyenne pondérée et l'erreur-type respectivement pour les données du 28 avril 2023 et celles du 2 mai 2023. Un écart de  $23,1$  kHz est observé entre ces deux points. L'origine des ordonnées correspond à la fréquence de la raie dans HITRAN  $\nu_{Z,O_3} = 31\,461\,656\,010$  (30 000) kHz.

Après correction, on observe un décalage d'origine inconnu d'un jour à l'autre. Les mesures réalisées le 28 avril sont décalées de  $-23,1$  kHz par rapport à celles prises le 2 mai. Nous associons ce décalage à un nouvel effet systématique d'origine inconnue, mais qui peut venir d'un potentiel problème d'asservissement du laser, du bruit du laser ou de retours optiques. Une étude doit être menée pour estimer plus précisément l'origine de cet effet.

Pour prendre en compte ce nouvel effet systématique dans nos mesures, nous mesurons d'abord l'incertitude statistique d'une part sur les données du 28 avril et d'autre part sur les données du 2 mai (calcul de la moyenne pondérée et de l'erreur-type pondérée des deux jeux de données, voir section 5.6.3.1). Les résultats sont présentés en rouge sur la figure 5.17. On trouve respectivement une erreur statistique de  $400$  Hz et  $2,1$  kHz, et un écart entre les points de  $23,1$  kHz.

Pour la détermination de la fréquence centrale de la raie Z, nous considérerons la moyenne des deux estimations. L'incertitude statistique est choisie de manière conservative comme la plus grande des 2 jeux de données (soit  $2,1$  kHz). Concernant l'effet systématique d'origine inconnue, nous n'effectuons aucune correction, mais prenons une incertitude associée égale au double du décalage observé, soit  $46,2$  kHz.

On peut finalement établir le budget d'incertitudes sur l'estimation de la fréquence centrale de la raie Z, estimée à une pression de  $\sim 0,26$  Pa. Ce budget est présenté au tableau 5.5. L'incertitude globale sur le pointé de raie correspond à la racine carrée de la somme quadratique de l'incertitude statistique de nos mesures et des incertitudes asso-

ciées aux effets systématiques. L'incertitude globale sur la détermination de la fréquence centrale de la raie V avec notre spectromètre est donc de 52 kHz.

TABLE 5.5 – Budget d'incertitudes pour la détermination de la fréquence centrale de la raie Z de l'ozone.

<b>Effets systématiques</b>	Décalage (kHz)	Incrtitude (kHz)
Calibration du laser	-0,005	négligeable
Décalage en puissance	-13,7	< 3,7
Courbure du front d'onde	< 2,4	< 2,4
Effet de lentille gazeuse	négligeable	négligeable
Incrtitude sur le modèle	0	20
Effet systématique inconnu	0	46,2
Autres effets systématiques	négligeable	négligeable
<b>Incrtitudes systématiques globales</b>	-11,3 à -13,7	<b>51</b>
<b>Incrtitude statistique</b>		<b>2,1</b>
<b>INCERTITUDE GLOBALE</b>		<b>52</b>

La fréquence obtenue pour la raie Z ainsi que celle fournie par HITRAN [143] avec leurs barres d'erreur respectives sont présentées dans le tableau 5.6.

TABLE 5.6 – Estimation de la fréquence centrale de la raie Z de l'ozone et la valeur d'HITRAN. Les valeurs entre parenthèses sont les incrtitudes globales

LERMA (kHz)	HITRAN (kHz)	Différence LERMA-HITRAN (kHz)
31 461 655 891 (52)	31 461 656 010 (30 000)	-119 kHz

Notre estimation est inférieure de 119 kHz à celle reportée dans HITRAN, et ces estimations sont compatibles entre elles. Finalement, notre spectromètre permet d'améliorer l'incrtitude sur la fréquence centrale de la raie Z de 3 ordres de grandeur par rapport à la valeur dans HITRAN.

Pour améliorer l'incrtitude sur nos pointés de raie, nous pouvons chercher à com-

prendre l'origine du décalage observé. Nous pourrions aussi chercher un modèle de raie plus adapté pour réduire l'incertitude associée au modèle. Les résidus importants issus de l'ajustement de nos spectres montrent qu'il est important de comprendre cette incohérence entre notre modèle et les données, car elle peut potentiellement être une source d'effets systématiques que nous n'avons pas été en mesure d'évaluer.

#### 5.6.4 Détermination de la fréquence centrale de 4 autres raies de l'ozone

Les différentes études menées sur la raie Z (choix du modèle, effets systématiques) vont nous permettre d'estimer plus rapidement la fréquence centrale d'autres raies ro-vibrationnelles de l'ozone. Nous décrivons dans cette section les résultats obtenus sur 4 autres raies de l'ozone présentées en introduction de cette section.

##### 5.6.4.1 Raie V

Nous avons réalisé 8 mesures (1 spectre aller-retour par mesure) de la fréquence centrale de la raie V le 28 avril 2023, à une pression de  $\sim 0,26$  Pa et pour une puissance moyenne dans la cellule de  $\sim 2,8$  mW. Le SNR d'un spectre aller-retour pour ces mesures est de  $\sim 350$ , et les largeurs HWHM sont  $\sim 1$  MHz.

Comme pour la raie Z, nous ajustons ces mesures avec le modèle  $M_{2,1}$  pour obtenir 8 estimations de la fréquence centrale. Le budget d'incertitude est le même que pour la raie Z listés au tableau 5.5, sauf pour l'incertitude statistique que nous évaluons avec les 8 mesures. Ainsi, nous appliquons une correction sur les 8 estimations de la fréquence centrale pour compenser le décalage lié à la puissance moyenne dans la cellule comme exprimé par la formule 5.16. Nous utilisons enfin les 8 mesures corrigées pour estimer la fréquence centrale de la raie B en prenant leur moyenne pondérée, comme présenté en figure 5.18.

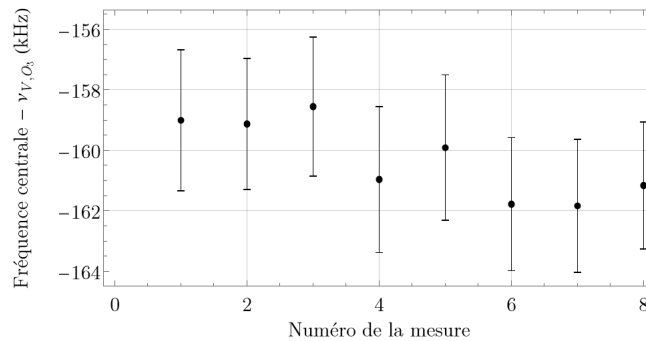


FIGURE 5.18 – Fréquence centrale de la raie V estimée avec notre nouveau spectromètre : 8 mesures (1 spectre aller-retour par mesure) à une pression de  $\sim 0,26$  Pa et une puissance moyenne dans la cellule de  $\sim 2,8$  mW, réalisées le 28 avril 2023. Les mesures sont corrigées du décalage lié à la puissance moyenne dans la cellule.  $\nu_{V,0_3}$  est la fréquence centrale de la raie reportée dans HITRAN,  $\nu_{V,0_3} = 31\,438\,444\,880$  (30 000) kHz [143].

L'estimation de la fréquence centrale de la raie V est alors  $\nu_{V,0_3} = 31\,438\,444\,717$  kHz avec une incertitude statistique de 1,3 kHz. L'incertitude systématique globale est estimée à 51 kHz. On peut alors déterminer l'incertitude globale sur la fréquence de la raie V en calculant la racine carrée de la somme quadratique de l'incertitude statistique et de l'incertitude systématique. On obtient alors une estimation de la fréquence centrale de la



raie V de 31 438 444 717 (52) kHz. Cette estimation peut être comparée avec la valeur d'HITRAN, comme présentée dans le tableau 5.7.

TABLE 5.7 – Fréquence centrale de la raie V mesurée avec le nouveau spectromètre du LERMA et la valeur d'HITRAN. Les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes globales.

LERMA (kHz)	HITRAN (kHz)	Différence LERMA-HITRAN (kHz)
31 438 444 717 (52)	31 438 444 880 (30 000)	-163

De la même manière que pour la raie Z, notre estimation est décalée vers le rouge par rapport à la valeur dans HITRAN, avec un écart de -163 kHz. La valeur dans HITRAN et celle estimée avec notre spectromètre sont compatibles entre elles. Ainsi, notre spectromètre a permis de réduire de 3 ordres de grandeurs l'incertitude sur la fréquence centrale de la raie V.

#### 5.6.4.2 Raies W, X, Y

Dans cette section nous étudions 3 raies de l'ozone autour de  $1049,0\text{ cm}^{-1}$ , qui ne sont pas complètement résolues. Ces raies sont notées W,X,Y et sont montrées sur la figure 5.10. Pour chacune de ces raies, nous avons réalisé 4 mesures (1 spectre aller-retour par mesure) de la fréquence centrale, le 28 avril 2023, à une pression de  $\sim 0,26\text{ Pa}$  et pour une puissance moyenne dans la cellule de  $\sim 2,8\text{ mW}$ . Le SNR d'un spectre aller-retour pour ces mesures est de  $\sim 350$ , et les largeurs HWHM sont  $\sim 1\text{ MHz}$ .

Comme pour la raie Z, nous ajustons ces mesures avec le modèle  $M_{2,1}$  pour obtenir 4 estimations de la fréquence centrale pour chacune de ces raies. On suppose que les effets systématiques observés sur la raie Z sont identiques pour ces raies. Ainsi, nous appliquons une correction sur ces mesures de la fréquence centrale pour compenser le décalage lié à la puissance moyenne dans la cellule comme exprimé par la formule 5.16. Nous utilisons enfin les mesures corrigées pour estimer la fréquence centrale des raies W, X et Y en prenant leur moyenne pondérée, comme présenté en figure 5.19.

L'estimation des fréquences centrales de ces raies sont résumés dans le tableau 5.8. Pour chacune, l'incertitude statistique pour la raie W, X, Y vaut respectivement 1,7 kHz, 2,4 kHz, 1,2 kHz. Les corrections et les incertitudes associées aux systématiques pour cette raie sont les mêmes que pour la raie Z, listés au tableau 5.5. Pour chaque raie, l'incertitude systématique globale est alors estimée à 51 kHz. On peut alors calculer l'incertitude globale sur la fréquence des raies W, X et Y en calculant la racine carrée de la somme quadratique de l'incertitude statistique et de l'incertitude systématique. L'estimation de la fréquence centrale de ces raies, avec leurs barres d'erreur, est résumée dans le tableau 5.8, et comparée avec les valeurs reportées dans HITRAN.

De la même manière que pour la raie Z, nos estimations sont compatibles avec les valeurs d'HITRAN, et sont légèrement décalées vers le rouge par rapport à HITRAN. Ainsi, notre spectromètre a permis de réduire de près de 3 ordres de grandeurs les incertitudes sur la fréquence centrale des raies W, X et Y, par rapport à la valeur dans HITRAN. De plus grâce à nos mesures d'absorption saturée, nous avons résolu pour la première fois la raie Y, qui n'a jamais été résolue avec les spectromètres FTIR en raison

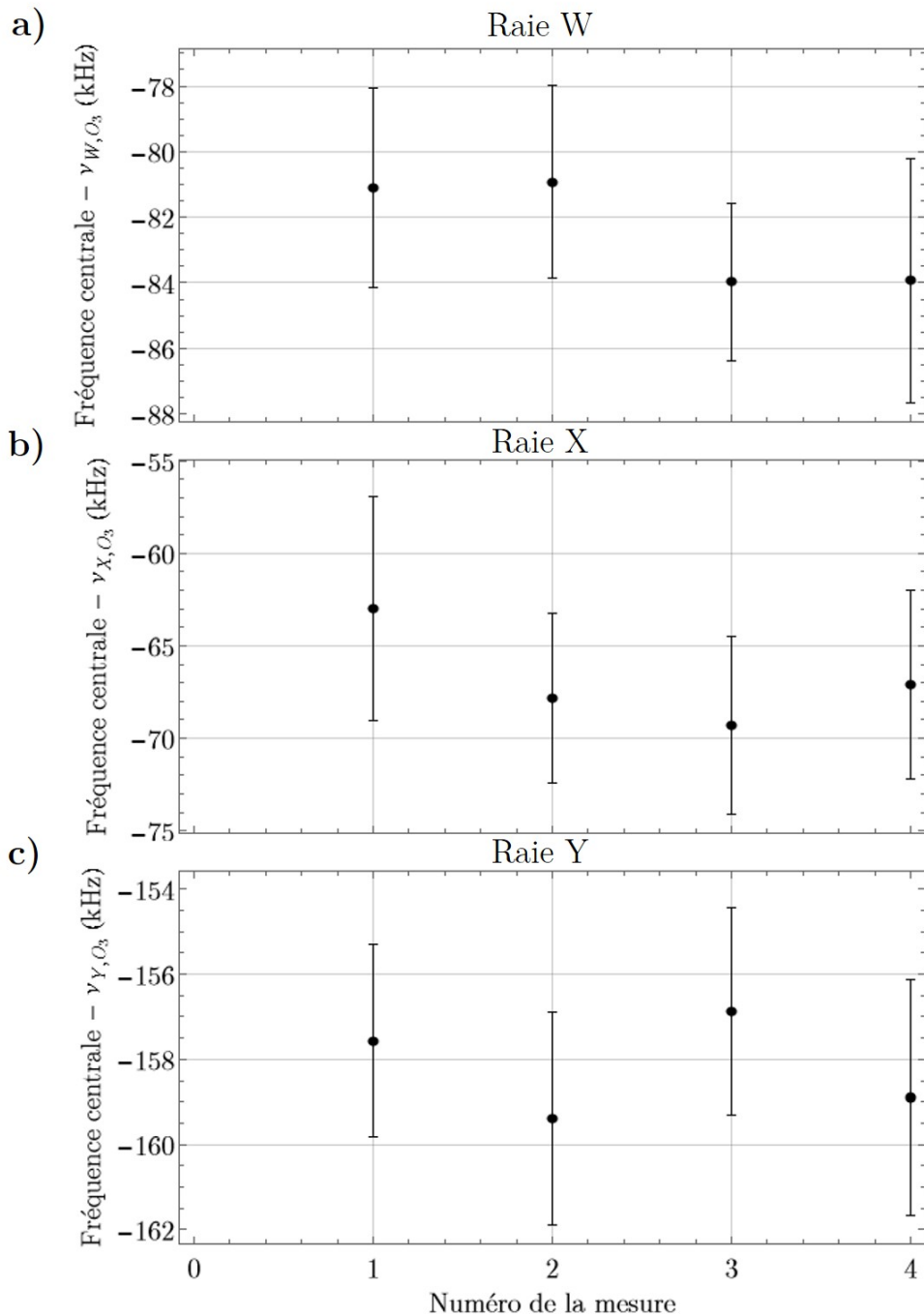


FIGURE 5.19 – Détermination de la fréquence centrale (a) de la raie W, (b) de la raie X, (c) de la raie Y, estimée avec notre spectromètre, avec 4 mesures pour chaque raie. Ces mesures sont réalisées à une pression de  $\sim 0,26$  Pa et une puissance moyenne dans la cellule de  $\sim 2,8$  mW. Les mesures sont corrigées du décalage liée à la puissance moyenne dans la cellule. L'origine de l'axe des ordonnées pour chaque figure correspond à leur fréquence centrale associée reportée dans HITRAN :  $\nu_{W,O_3} = 31\,449\,119\,230$  (30 000) kHz,  $\nu_{X,O_3} = 31\,449\,193\,310$  (30 000) kHz et  $\nu_{Y,O_3} = 31\,449\,246\,220$  (30 000) kHz [143].

TABLE 5.8 – Fréquence centrale des raies W, X, Y mesurée avec le nouveau spectromètre du LERMA et la valeur d’HITRAN. Les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes globales.

	LERMA (kHz)	HITRAN (kHz)	Différence LERMA-HITRAN (kHz)
Raie W	31 449 119 145 (52)	31 449 119 230 (30 000)	-85
Raie X	31 449 193 254 (52)	31 449 193 310 (30 000)	-56
Raie Y	31 449 246 076 (52)	31 449 246 220 (30 000)	-144

de leur résolution trop faible.

## 5.7 Conclusion

Nous avons mis en place au LERMA un spectromètre de haute précision similaire à celui développé au LPL, dédié à des mesures de spectroscopie d’absorption saturée de l’ozone. La chaîne d’asservissement décrite en section 5.4 permet, en théorie, de calibrer un QCL à 9,5  $\mu\text{m}$  sur une référence de 10 MHz issue du LNE-SYRTE (tableau 1.4.4.2) et de lui offrir une accordabilité de  $\sim 1$  GHz. Un travail de caractérisation sur le processus de somme de fréquences a été réalisé, et une comparaison entre l’efficacité de SFG du LERMA (quasi-accord de phase) et celle du LPL (accord de phase par biréfringence) a pu être menée (section 5.4.2.4).

Par ailleurs, nous avons réalisé les toutes premières mesures absolues de transitions rovibrationnelles (5 raies) de l’isotopologue principal de l’ozone obtenues par absorption saturée. Les fréquences centrales de ces raies, estimées à une pression de  $\sim 0,26$  Pa, sont compatibles avec les fréquences de HITRAN. Les incertitudes sur nos estimations de 52 kHz sont près de 3 ordres de grandeur meilleurs que les estimations d’HITRAN. Par ailleurs, les résolutions obtenues constituent un record pour cet isotopologue, de l’ordre de  $\sim 1$  MHz (largeur HWHM).

Toutefois, la stabilité de notre QCL n’est pas assurée à cause de la méthode d’asservissement du taux de répétition du peigne à l’aide d’une référence RF (voir section 5.4.3), qui conduit à un élargissement potentiel des raies mesurées, et qui pourrait expliquer l’incompatibilité du modèle de forme de raie avec nos mesures, et l’effet systématique inconnu observé en section 5.6.3.3. Ainsi, les performances de la chaîne d’asservissement reste encore à caractériser au niveau métrologique pour vérifier le bon transfert de ces performances, comme cela a été fait au LPL (section 2.4).



## Conclusion générale et perspectives

Nous avons développé au LPL un spectromètre moléculaire moyen infrarouge d'ultra-haute précision largement accordable, utilisant un QCL asservi sur le signal d'une référence ultra-stable (référence NIR) constituée d'un laser à  $1,55\ \mu\text{m}$  lui-même asservi sur une cavité ultra-stable, et calibré sur les étalons primaires du LNE-SYRTE qui confèrent la traçabilité au SI. Un lien fibré à compensation du bruit de phase permet de transférer les performances de la référence de fréquence ultra-stable du LNE-SYRTE jusqu'au LPL sans dégradation de ses performances spectrales (chapitre 1). Ce lien fait parti de l'infrastructure REFIMEVE qui dissémine cette référence de fréquence ultra-stable à l'échelle nationale vers quelques dizaines de laboratoires. Une chaîne d'asservissement développée au LPL permet alors de transférer les performances de la référence à notre QCL (chapitre 2).

Cette chaîne d'asservissement est composée d'un oscillateur local (OLO) accordable sur 9 GHz et stabilisé sur la référence NIR traçable au SI issue du LNE-SYRTE. L'OLO est utilisé pour stabiliser le taux de répétition d'un peigne de fréquences à  $1,5\ \mu\text{m}$ , avec une extension jusque  $1,8\ \mu\text{m}$  dans une fibre non-linéaire, qui permet ensuite de transférer les performances spectrales de la référence NIR du proche infrarouge vers le moyen infrarouge à l'aide d'un étage d'optique non-linéaire : un nouveau peigne à  $1,5\ \mu\text{m}$  est généré par somme de fréquences entre le QCL et la sortie à  $1,8\ \mu\text{m}$  du peigne de fréquences original. Le battement  $\Delta_3$  entre le peigne généré par SFG et le peigne original permet enfin de stabiliser le QCL via une boucle à verrouillage de phase. Nous résumons les travaux réalisés sur cette chaîne d'asservissement durant cette thèse (détaillés en section 2.5) :

- Caractérisation de chaque composant et de chaque étape de la chaîne.
- Optimisation du processus de SFG (théorie et montage expérimental) : puissance 4 fois meilleure comparée à l'ancien spectromètre.
- Identification et réduction de 9 dB d'un excès de bruit de fréquence limitant les mesures de spectroscopie.
- Étude et compréhension du SNR du battement  $\Delta_3$ , une fois l'excès de bruit corrigé. C'est aujourd'hui le SNR de ce battement qui limite la qualité de l'asservissement du QCL. En effet, à cause du SNR limité de ce battement, le bruit de fréquence du QCL à haute fréquence est dégradé par le bruit de détection du battement  $\Delta_3$ .

Cet asservissement offre à notre QCL une accordabilité de 1,3 GHz, une stabilité meilleure que  $10^{-15}$  entre 0,1 et 10 s et meilleure que  $2 \times 10^{-15}$  entre 10 et  $10^4$  s, et une incertitude relative sur la fréquence absolue de  $\sim 10^{-14}$  pour 1 s de mesure et quelques  $10^{-15}$  pour 1000 s de mesure. Cet asservissement permet d'obtenir un QCL dont la largeur est de 0,1 Hz. À notre connaissance, le niveau de stabilité et d'incertitude obtenu sur la

fréquence d'un QCL est le meilleur qui ait jamais été reporté.

Comme décrit au chapitre 3 à l'aide de ce QCL ultra-stable, nous avons développé un spectromètre de haute précision en cavité Fabry-Perot, dans le but d'améliorer les performances de l'ancien spectromètre constitué d'une cellule multi-passages [42] :

- Les effets systématiques issus de la cellule multi-passages sont fortement réduits en cavité Fabry-Perot (exactitude de la fréquence centrale améliorée).
- En améliorant l'élargissement par temps de transit en utilisant un faisceau plus large (résolution améliorée).
- En augmentant la longueur d'absorption (sensibilité améliorée).
- En utilisant l'effet de surtension de la cavité. La puissance instantanée vue par les molécules est donc accrue dans une cavité par rapport à une cellule. On peut alors saturer des molécules de plus faibles intensités, ce qui est intéressant pour étudier des molécules plus complexes.

Nous avons caractérisé notre spectromètre (bruit, sensibilité) et observé un bruit de mesure  $\sim 3$  fois supérieur à celui de la cellule multi-passages, ce qui ne nous permet d'améliorer la sensibilité de l'ancien spectromètre que d'un facteur  $\sim 3$  (au lieu d'un facteur 10). La compréhension et la réduction de ce bruit est encore à l'étude, mais nous pensons qu'il provient du bruit de fréquence du QCL (limité par le bruit de détection du battement  $\Delta_3$ , comme vu précédemment) converti en bruit d'intensité par le mode de cavité. L'amélioration de la chaîne d'asservissement est alors déterminante pour réduire ce bruit.

Pour améliorer davantage les performances de notre spectromètre, il est donc important d'améliorer le SNR du battement  $\Delta_3$ . Pour cela, il est possible d'améliorer la puissance de SFG, en travaillant sur les pertes en puissance du montage expérimental (figure 2.4.2.4) et en améliorant encore l'efficacité de la SFG en travaillant sur la mise en forme des faisceaux de manière à limiter les aberrations qui affectent la focalisation dans le cristal. De plus, une méthode de détection balancée [111] couplée à la méthode "track-and-hold" [112–114] pourrait permettre d'améliorer le SNR de plusieurs dizaines de dB et permettre au QCL de complètement recopier le bruit de fréquence de la référence NIR du LNE-SYRTE. Le bruit de mesure du spectromètre serait alors réduit, permettant d'améliorer sa sensibilité. Une autre solution pourrait être de choisir des miroirs de cavité de plus grande réflectivité pour augmenter sa finesse et ainsi la sensibilité du spectromètre.

Ce spectromètre nous a permis de sonder 3 raies rovibrationnelles du méthanol à 10,3  $\mu\text{m}$  (chapitre 4) à des résolutions de quelques dizaines de kHz soit une amélioration de plus d'un ordre de grandeur par rapport à l'ancien spectromètre. En conséquence, l'incertitude sur le pointé de raie a été améliorée de plus d'un ordre de grandeur par rapport à l'ancien spectromètre, au niveau de quelques centaines de Hz, ce qui est à l'état de l'art pour le méthanol. Par ailleurs, nous avons étudié les élargissements en fréquence avec la pression, la puissance et la modulation, ce qui nous a permis d'estimer le moment dipolaire d'une raie du méthanol (raie A).

Enfin, dans le chapitre 5, nous avons développé au LERMA un spectromètre moléculaire de haute précision pour des applications en physique atmosphérique. Ce spectromètre basé sur un QCL à 9,6  $\mu\text{m}$  stabilisé sur une référence RF calibrée sur celle du

LNE-SYRTE et une cellule simple passage, s'inspire du spectromètre développé au LPL. À notre connaissance, nous avons réalisé les premières mesures absolues sur 5 transitions de l'isotopologue principal de l'ozone, à des résolutions de l'ordre du MHz, et des incertitudes sur le pointé de raie de quelques dizaines de kHz, près de 3 ordres de grandeur meilleures que dans les bases de données [143].

Le développement de ces spectromètres, en particulier les mesures de haute précision sur le méthanol, ouvre de nouvelles perspectives avec des applications dans le domaine de la physique fondamentale. La détection des variations temporelles ou spatiales de la masse de l'électron sur la masse du proton, notée  $\mu = m_e/m_p$ , permettrait de mettre en évidence une nouvelle physique et de sonder les limites du modèle standard [190]. La comparaison entre des transitions moléculaires issues de sources cosmiques, allant du domaine RF à l'infrarouge lointain, et les mêmes transitions mesurées en laboratoire, pourrait permettre de détecter la variation de  $\mu$ . La spectroscopie du méthanol et de l'ammoniac, dont les dynamiques internes (mouvement de torsion du méthanol et inversion de l'ammoniac) les rendent particulièrement sensibles à  $\mu$ , donne aujourd'hui les limites les plus strictes sur  $\mu$ . Plus précisément, des comparaisons entre les expériences en laboratoire et des mesures astronomiques menées sur des sources lumineuses émises à la moitié de l'âge de l'univers (plusieurs milliards d'années), menées sur des raies du méthanol et de l'ammoniac, ont respectivement permis de poser une limite sur les variations temporelles  $\Delta\mu/\mu = 3.6 \times 10^{-7}$  et  $1 \times 10^{-6}$  [191]. Par ailleurs, d'autres mesures astronomiques issues de sources au centre de notre galaxie, là où la densité d'énergie et de matière est importante, ont permis de poser une limite sur la variation spatiale de  $\mu$  avec des raies du méthanol  $\Delta\mu/\mu < 6 \times 10^{-8}$  [136], et une limite avec des raies d'ammoniac  $\Delta\mu/\mu < 2 \times 10^{-8}$  [192] qui constituent à ce jour la contrainte la plus forte sur les variations de  $\mu$ .

Cette sensibilité sur la variation de  $\mu$  est limitée par les mesures en laboratoire. Les nouveaux spectromètres de haute précision dans le moyen infrarouge, comme celui développé au LPL, peuvent alors jouer un rôle majeur pour dépasser cette limite et atteindre une sensibilité sur la variation de  $\mu < 10^{-8}$ . Il est en effet possible de mesurer une transition micro-onde, par exemple en mesurant la différence entre deux transitions moyen infrarouges. Notre spectromètre, capable de réaliser la spectroscopie du méthanol avec des résolutions et des incertitudes sur le pointé de raie meilleures d'un ordre de grandeur par rapport à la littérature, pourrait améliorer la précision des mesures en laboratoires et atteindre le niveau  $\Delta\mu/\mu < 10^{-8}$ . De plus, notre spectromètre pourrait permettre de sonder à des précisions records des molécules prometteuses, dont les transitions sont sensibles à  $\Delta\mu/\mu$ , afin de mieux caractériser leurs spectres rovibrationnels, améliorer leur modèle moléculaire, et pour aider les astronomes à régler leurs télescopes plus précisément à leurs fréquences d'absorption.

À plus long terme, le groupe MMTF du LPL cherche à diversifier l'utilisation de ses spectromètres de haute précision, pour des applications en physique fondamentale, atmosphérique et en astrophysique. En particulier, un objectif du groupe est de concevoir un spectromètre capable de tester la symétrie de parité et de détecter sa violation prédite par le modèle standard à cause de l'interaction faible [193, 194]. Une future expérience utilisant une cellule cryogénique et un jet moléculaire pour effectuer une expérience d'interférométrie de Ramsey est actuellement en développement au LPL [195, 196], et pourrait permettre de détecter la violation de parité pour les molécules chirales [31, 33, 197]. Des molécules candidates pour cette expérience sont des complexes de rhénium [198, 199], ru-

thénium  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  et d'osmium  $\text{Os}(\text{acac})_3$ , avec (acac) le ligand acétylacétonate [32,200]. Ces molécules sont en effet particulièrement sensibles à la violation de la parité. Une précision sur le pointé de raie respectives de 0,1 Hz et 1 Hz permettrait de détecter la violation de la parité. Néanmoins, les transitions rovibrationnelles intéressantes de ces molécules ne se trouvent pas toute autour de 10  $\mu\text{m}$ . Les complexes de ruthenium(III) acétylacétonate et  $\text{Os}(\text{acac})_3$  ont par exemple des signatures intenses autour de 6  $\mu\text{m}$ . L'équipe MMTF développe ainsi des outils pour étendre le domaine spectral d'application de ses spectromètres avec des premiers résultats préliminaires autour de 6  $\mu\text{m}$  et de 17  $\mu\text{m}$ .

Le développement du spectromètre moyen infrarouge calibré sur les étalons primaires temps/fréquence a aussi des applications métrologiques. La constante de Boltzmann étant fixée dans le nouveau SI, le dispositif développé par l'équipe dédié à mesurer la constante de Boltzmann a été utilisé pour des expériences de thermométrie par élargissement Doppler, qui réalisent le nouveau kelvin et qui pourrait constituer dans le futur une référence primaire de température. Le dispositif de calibration au SI présenté dans ce manuscrit a notamment permis de réaliser des campagnes de mesures (auxquelles j'ai participé) de thermométrie Doppler avec un lien direct aux standards de fréquence primaires du LNE-SYRTE [201].

Par ailleurs, ces expériences pourraient permettre de mieux déterminer les paramètres moléculaires (fréquence centrale, décalage et élargissement par pression) d'espèces atmosphériques comme l'ozone, le méthanol permettant ainsi une meilleure identification des modèles de forme de raie, et mieux ajuster les spectres atmosphériques et de réduire l'incertitude sur les mesures de concentrations. L'amélioration de mesures d'abondances moléculaires pourrait contribuer à mieux comprendre la contribution de l'ozone au réchauffement climatique [163,164] et éventuellement aider à résoudre le désaccord observé entre les mesures dans l'UV et le moyen infrarouge [171–173] ainsi que les tendances opposées sur l'ozone troposphérique observées par les instruments satellitaires UV par rapport aux instruments infrarouge [202]. Les spectromètres développés durant la thèse peuvent aussi permettre de faire de la spectroscopie d'absorption directe de très haute précision du fait des performances métrologiques des sources lasers utilisées, afin de mieux déterminer les profils de raie et les intensités de raie.

Les débouchés en physique atmosphérique et en astrophysique sont envisagés au LPL avec l'idée plus spécifique de s'attaquer à étudier des molécules d'intérêt atmosphérique et astrophysique dont le spectre est particulièrement dense et riche et qui ne peut pas être résolu à température ambiante par la spectroscopie FTIR ou Doppler. En particulier, le sulfure de diméthyle (DMS), le composé soufré d'origine biogénique le plus abondant dans l'atmosphère, n'a pas pu être saturé avec le spectromètre à cellule multi-passages. L'effet de surtension de la cavité Fabry-Perot du spectromètre développé durant cette thèse pourrait permettre de sonder des molécules difficilement saturable comme le DMS.

Finalement, la réalisation de ces spectromètres démontre le transfert de technologie issue de la métrologie vers le domaine atmosphérique, et l'extension des méthodes de métrologie des fréquences aux molécules d'intérêt atmosphérique.



# ANNEXE A

## Mesure auto-hétérodyne

Le principe de la mesure auto-hétérodyne consiste à diviser le faisceau d'un laser en deux et d'induire un retard temporel dans un des bras en ajoutant de la longueur de fibre. On les recombine ensuite pour obtenir un battement qui nous permet de mesurer le bruit de fréquence du laser initial. Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter un second laser plus stable que celui étudié. Le principe de la mesure auto-hétérodyne est illustré sur la figure A.1 avec un laser NIR à  $1,54 \mu\text{m}$ .

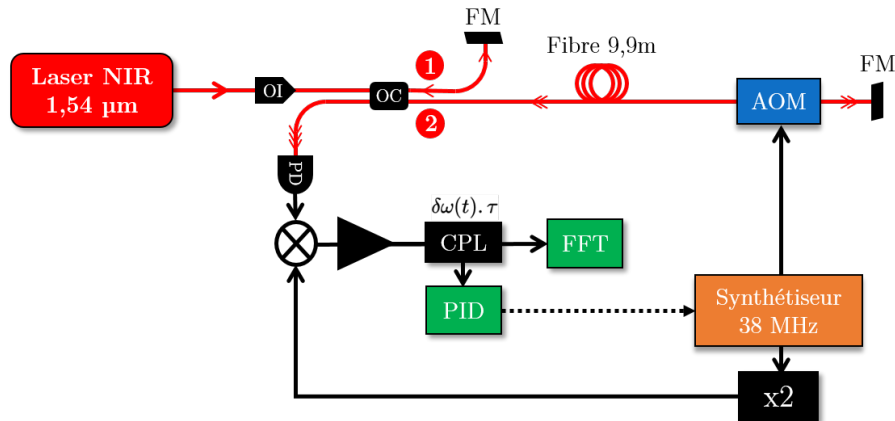


FIGURE A.1 – Détection auto-hétérodyne pour mesurer la densité spectrale de puissance du bruit de fréquence d'un laser NIR à  $1,54 \mu\text{m}$ . AOM : modulateur acousto-optique; CPL : coupleur RF; FFT : analyseur de spectre à transformée de Fourier; FM : miroir de Faraday; OC : coupleur fibre; OI : isolateur optique; PD : photo-détecteur; PID : régulateur Proportionnel-Intégral-Dérivé.

L'expérience s'apparente à un interféromètre de Michelson déséquilibré, avec un bras court et un bras long, notés respectivement 1 et 2 sur la figure A.1. Tout d'abord, le laser à analyser passe par un isolateur optique, puis est séparé en deux par un coupleur. Dans le bras court, le laser est directement rétro-réfléchi par un miroir de Faraday, tandis que le faisceau traversant le bras long est aussi réfléchi et renvoyé dans le coupleur, mais en ayant traversé une distance fibrée supplémentaire  $L = 18,8 \text{ m}$  par rapport au premier trajet. Ce rajout de fibre crée un retard  $\tau$  entre les deux voies. De plus, le deuxième faisceau traverse en double passage un AOM piloté par un synthétiseur à  $38 \text{ MHz}$ , créant ainsi un décalage en fréquence de  $76 \text{ MHz}$  entre les deux voies.

On s'intéresse au bruit de phase du champ électrique du laser dans chaque bras. On note  $\delta\varphi(t)$  le bruit de phase du laser à l'instant  $t$  en entrée de photodiode. Le champ électrique de chaque bras est soumis à des fluctuations de phase lentes, d'origine thermique, mécanique et acoustique, notées respectivement  $\delta\varphi_{e1}$  et  $\delta\varphi_{e2}$ . Enfin, on note  $\varphi_{AOM}$  le déphasage accumulé par le trajet dans l'AOM sur le bras 2. On peut ainsi exprimer le champ électrique provenant des deux bras de l'interféromètre  $\mathcal{E}_1(t)$  et  $\mathcal{E}_2(t)$  de la manière suivante :

$$\mathcal{E}_1(t) = E_1 \cos(\omega t + \delta\varphi(t) + \delta\varphi_{e1}(t)), \quad (\text{A.1})$$

$$\mathcal{E}_2(t) = E_2 \cos((\omega + 2\omega_{AOM})t + \delta\varphi(t - \tau) + \delta\varphi_{e2}(t) + 2\varphi_{AOM}), \quad (\text{A.2})$$

avec  $E_1$  et  $E_2$  les amplitudes des champs électriques,  $\omega$  la fréquence du laser et  $\omega_{AOM}$  la fréquence du synthétiseur pilotant l'AOM. Le battement entre ces 2 faisceaux est détecté par une photodiode, dont le signal de sortie est mixé électroniquement avec la fréquence doublée du synthétiseur, soit 76 MHz. On en déduit une tension  $V_{\text{mix}}$  en sortie de mixeur :

$$V_{\text{mix}}(t) = V_0 \cos((\delta\varphi(t - \tau) - \delta\varphi(t)) + (\delta\varphi_{e2}(t) - \delta\varphi_{e1}(t)) - \varphi_{\text{synth}} + 2\varphi_{AOM}), \quad (\text{A.3})$$

avec  $V_0$  l'amplitude de la tension en sortie de mixeur et  $\varphi_{\text{synth}}$  le déphasage induit par le synthétiseur. Le signal en sortie de mixeur est ensuite amplifié, et une partie de sa puissance est prélevée par un coupleur RF pour mesurer la DSP de son bruit de fréquence avec un analyseur de spectre à transformée de Fourier. L'autre partie de sa puissance est utilisée pour asservir la puissance électrique envoyée par le synthétiseur à l'AOM pour détecter les variations de phase du signal  $V_{\text{mix}}(t)$ . En effet, en agissant sur la puissance envoyée dans l'AOM, on modifie  $\varphi_{AOM}$ , probablement par des effets thermiques. On rétroagit mollement sur le synthétiseur avec un contrôleur PID de manière à ce que la phase de l'AOM compense les variations de phase causées par l'environnement, soit :

$$(\delta\varphi_{e2}(t) - \delta\varphi_{e1}(t)) - \varphi_{\text{synth}} + 2\varphi_{AOM}(t) = \frac{\pi}{2}. \quad (\text{A.4})$$

De cette manière, on corrige les fluctuations lentes de phases dues aux effets thermiques, mécaniques et acoustiques, afin de rester autour d'un zéro de tension pour que la tension  $V_{\text{mix}}$  soit égale à l'expression suivante (pour un bruit de phase  $\delta\varphi(t)$  de faible amplitude) :

$$V_{\text{mix}}(t) = V_0 \sin(\delta\varphi(t) - \delta\varphi(t - \tau)) \simeq V_0 \frac{1}{r} (\delta\varphi(t) - \delta\varphi(t - \tau)). \quad (\text{A.5})$$

La tension  $V_{\text{mix}}$  est proportionnelle à une différence de bruit de phase du laser. Le mixeur et les amplitudes des signaux donnent un coefficient de conversion  $r=0.36 \text{ rad/V}=1/V_0$ . Notons que la rétroaction sur l'AOM s'effectue avec une bande passante limitée, et ne permet pas de corriger les fluctuations de phase rapides de l'environnement  $\delta\varphi_{e1}$  et  $\delta\varphi_{e2}$ . On ne peut donc mesurer le bruit de phase du laser qu'à partir d'une fréquence suffisamment élevée pour ne plus voir ces fluctuations d'origine thermique, mécanique et acoustique, soit typiquement à partir de quelques kHz pour nos mesures.

Le signal  $V_{\text{mix}}(t)$  est mesuré par un analyseur de spectre à transformée de Fourier, noté FFT sur la figure A.1. En réalisant la transformée de Fourier de l'autocorrélation

de l'expression A.5, on trouve l'expression de cette mesure en  $V^2/\text{Hz}$  :

$$S_V(f) = 2[1 - \cos(2\pi f\tau)]S_{\delta\varphi}(f)V_0^2, \quad (\text{A.6})$$

avec  $S_{\delta\varphi}(f)$  la DSP du bruit de phase du laser en  $\text{rad}^2/\text{Hz}$ . On peut alors exprimer le signal mesuré en fonction de la densité spectrale de puissance du bruit de fréquence du laser, notée  $S_\nu(f)$ , à partir de l'expression A.6 par :

$$S_V(f) = \frac{2[1 - \cos(2\pi f\tau)]}{r^2 f^2} \cdot S_\nu(f) \simeq \left(\frac{2\pi\tau}{r}\right)^2 S_\nu(f) \quad \text{si } f \ll \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (\text{A.7})$$

En figure A.2, on trace le terme oscillant de l'expression A.7 en fonction de la fréquence.

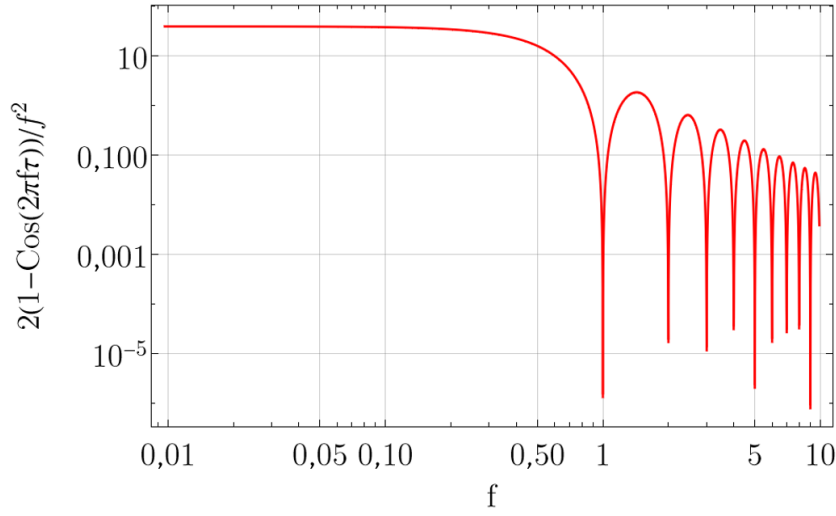


FIGURE A.2 – Fonction oscillante de l'expression A.7 avec la fréquence, choisie avec  $\tau = 1$ .

Finalement, lorsque  $f \ll \frac{1}{2\pi\tau}$ , on obtient la DSP du bruit de fréquence du laser multiplié par un facteur  $\alpha_{\text{auto}} = \frac{(2\pi\tau)^2}{r}$  (issu de la mesure auto-hétérodyne). Cette condition est valide si  $f$  est suffisamment loin du premier zéro, dont la valeur est à  $f = \frac{1}{\tau}$ .

Pour retrouver le bruit de fréquence du laser analysé, il suffit enfin de calculer  $\alpha_{\text{auto}}$  et de diviser  $S_V(f)$  par ce dernier. Le retard  $\tau$  s'exprime de la manière suivante :

$$\tau = \frac{nL}{c}, \quad (\text{A.8})$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière,  $n = 1.4494$  l'indice de réfraction du cœur d'une fibre SMF-28 à  $1,5 \mu\text{m}$  et  $L = 18,8\text{m}$  la distance supplémentaire parcourue dans la fibre par le faisceau du bras 2. On trouve alors un retard  $\tau = 90,9 \text{ ns}$ . Finalement, la méthode de détection auto-hétérodyne nous permet de mesurer directement le bruit de fréquence d'un laser NIR, dans la mesure où la fréquence de Fourier étudiée est suffisamment élevée pour ne pas mesurer le bruit de phase lié aux fluctuations thermiques, mécaniques et acoustiques, et où elle est suffisamment faible pour que la condition en formule A.7 soit respectée.

Nous pouvons illustrer ce principe avec la mesure de la DSP du bruit de fréquence du laser de la station multi-branches au LPL en section 1.4.3.2. Cette mesure est représentée en figure A.3.

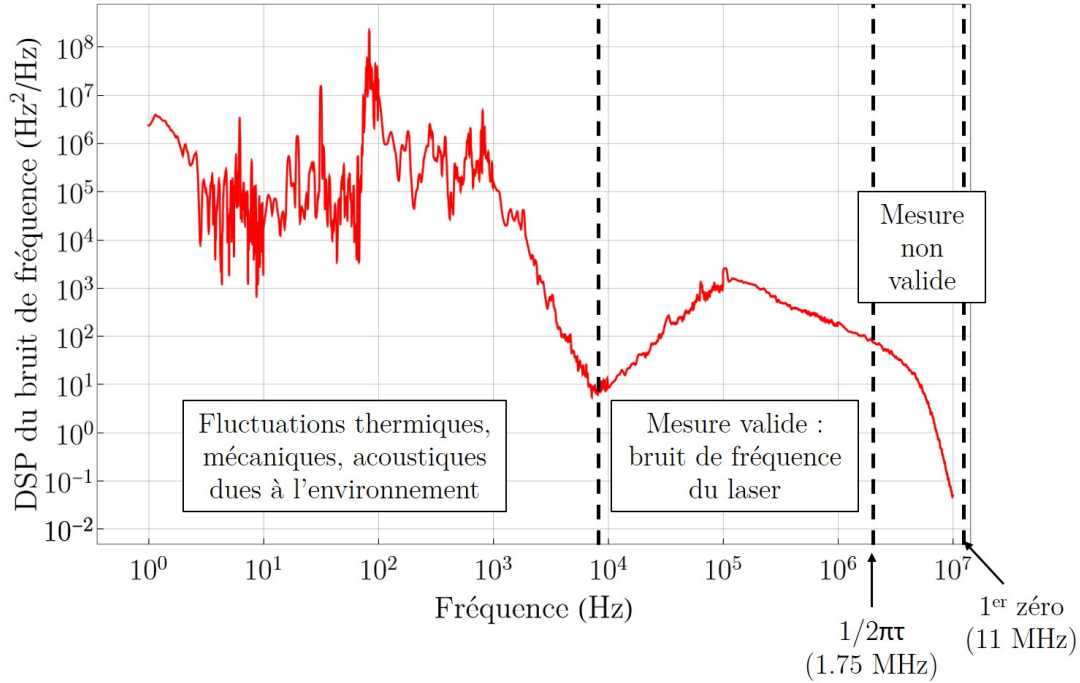


FIGURE A.3 – DSP du bruit de fréquence du laser de la station multi-branches au LPL, mesurée par détection auto-hétérodyne.

Le bruit de fréquence mesuré jusqu'à  $\sim 10^4$  Hz est limité par les fluctuations thermiques, mécaniques et acoustiques. De  $\sim 10^4$  à  $\sim 10^6$  Hz, on mesure bien le bruit de fréquence du laser. Puis pour  $f > 1/(2\pi\tau)$ , la condition de la formule A.7 n'est plus respectée et la DSP diminue jusqu'au premier zéro de la fonction oscillante (figure A.2) à  $\sim 11$  MHz.

## ANNEXE B

### Mesure de la DSP du bruit de fréquence d'un signal RF

Le principe de la mesure de la DSP du bruit de fréquence d'un signal RF est présenté à la figure B.1.

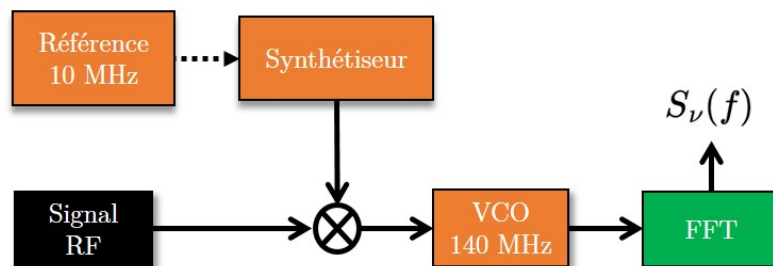


FIGURE B.1 – Mesure de la DSP de bruit de fréquence d'un signal RF. FFT : analyseur de spectre à transformée de Fourier ; RF : radio-fréquence ; TO : oscillateur de suivi.

Le signal RF est mixé avec un synthétiseur (calibré sur une référence RF à 10 MHz issue du LPL ou du LNE-SYRTE) de manière à le décaler à 140 MHz. Ce signal mixé sert ensuite à asservir un oscillateur de suivi (TO : Tracking Oscillator) qui convertit le bruit de fréquence du signal d'entrée en bruit de tension, avec un facteur de conversion de 8,4 MHz/V. La DSP du bruit en tension est enfin mesurée par un analyseur de spectre à transformée de Fourier, que l'on convertit numériquement après la mesure en DSP de bruit de fréquence, notée  $S_{\nu}(f)$ , grâce au facteur de conversion du VCO. Les DSP obtenues sont unilatérales.



## ANNEXE C

### Performances de la référence RF à 10 MHz locale du LPL

Au LPL, nous possédons une référence locale à 10 MHz générée par un quartz ultra-stable, dont les dérives à long terme sont corrigées par le signal provenant du système mondial de positionnement (GPS). Ce système que nous appellerons quartz/GPS, est utilisé pour calibrer et synchroniser nos appareils. La figure C.1 présente la stabilité en fréquence de la référence quartz/GPS à 10 MHz, mesurée grâce à la référence 10 MHz produite à partir du signal à 200 MHz du SYRTE.

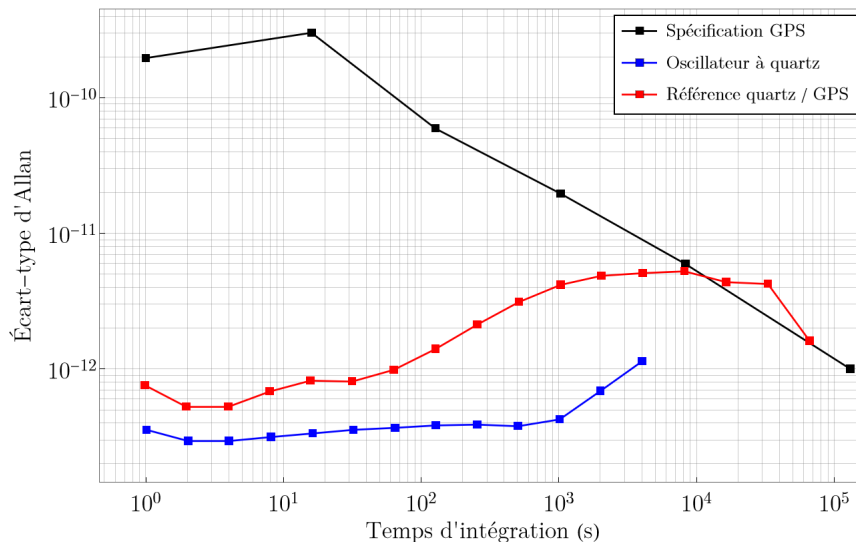


FIGURE C.1 – Stabilité (écart-type d'Allan) de la référence RF locale du LPL, dont la stabilité à  $\tau < 1000$  s est assurée par un oscillateur à quartz, et par le signal GPS à  $\tau > 1000$  s. L'incertitude sur la fréquence de cette référence est de  $10^{-11}$ .

La stabilité relative du système quartz/GPS recopie celle de l'oscillateur à quartz libre et reste en dessous de  $5 \times 10^{-12}$  pour des temps d'intégration compris entre 1 et 1000 s. La fréquence de l'oscillateur à quartz dérive à cause d'effets thermiques et mécaniques. Pour les corriger, on asservit l'oscillateur à quartz sur le signal GPS. Finalement, notre référence locale à 10 MHz possède une stabilité relative inférieure à  $5 \times 10^{-12}$  entre 1 et  $10^5$  s. Notons que sa stabilité n'est pas altérée par la fibre de 10 m de long non-

compensée (figure 1.13). L'incertitude sur la fréquence absolue de cette référence a été évaluée  $\lesssim 10^{-11}$  lors de précédents travaux en la comparant avec la référence du LNE-SYRTE de 200 MHz..



## ANNEXE D

### Bruit d'intensité du peigne à 1.5 $\mu\text{m}$ (sortie K) après changement des alimentations de courant des modules 1 et 3

Pour évaluer l'effet du changement d'alimentations de courant de l'amplificateur fibré EDFA du module 3, nous mesurons le RIN du peigne en sortie K du module 3 (section 2.3.1.4). Nous traçons en figure D.1 le RIN du peigne en sortie K, avec les anciennes alimentations (courbe noire), avec les nouvelles alimentations du module 1 (courbe rouge) et avec les nouvelles alimentations des modules 1 et 3 (courbe verte).

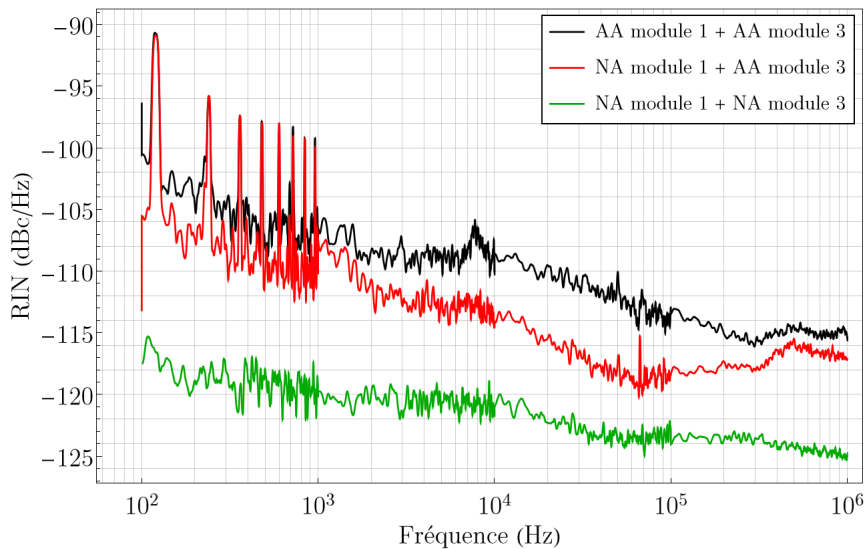


FIGURE D.1 – RIN du peigne en sortie K du module 3 avec les anciennes alimentations (noir), avec les nouvelles alimentations du module 1 (rouge) et avec les nouvelles alimentations du module 1 et 3 (vert).

On observe d'abord que le RIN en sortie K est plus important que celui observé directement en sortie B pour les courbes noire et rouge (voir figure 2.29). L'EDFA a augmenté le RIN du peigne de 5 dB pour la courbe noire et de 20 dB pour la courbe rouge. En rajoutant les nouvelles alimentations de courant du module 3, on arrive à réduire le RIN de plus de 10 dB.

Le peigne en sortie K a un bruit d'intensité équivalent à celui en entrée de la fibre non-linéaire. On en déduit qu'en changeant les alimentations du module 3, la conversion du RIN en bruit de fréquence par la fibre non-linéaire est encore diminuée (section [2.3.3.3](#)).

# ANNEXE E

## Caractéristiques des QCL du LPL et du LERMA

### E.1 Courbes caractéristiques du QCL du LPL

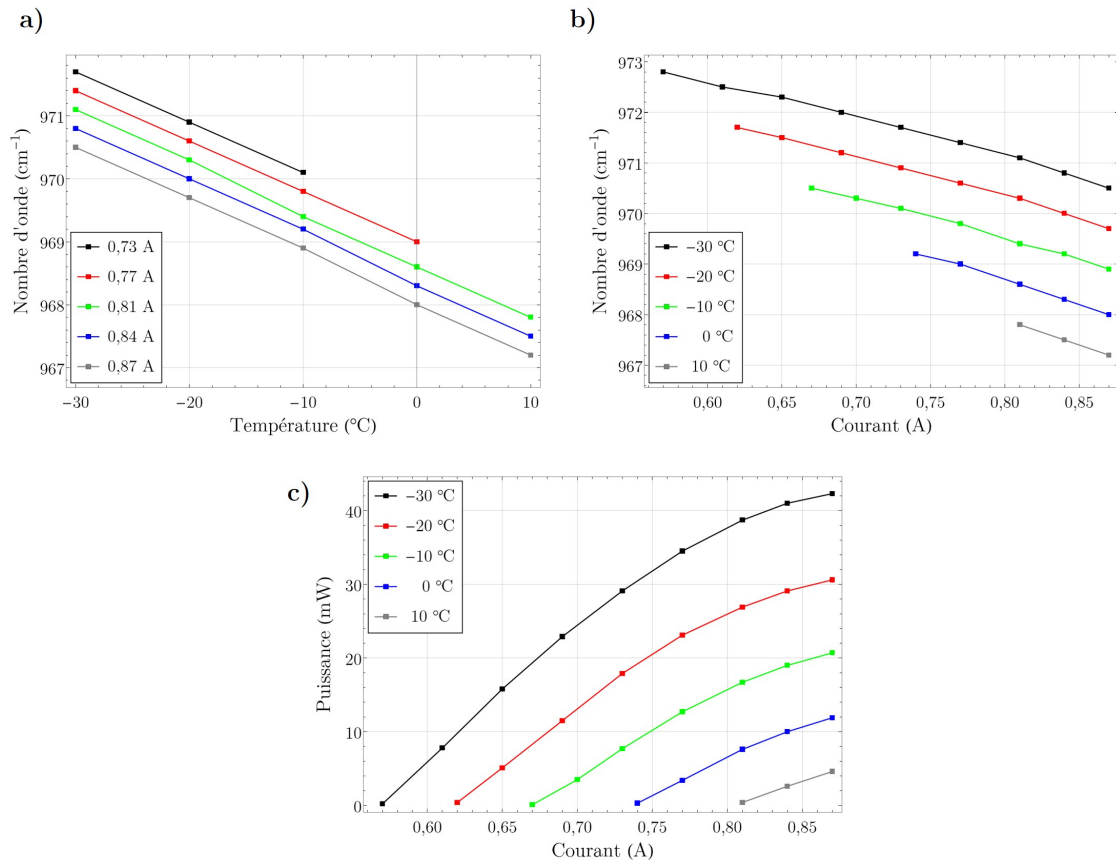


FIGURE E.1 – a) Fréquence du QCL en fonction de la température, pour différents courants. b) Fréquence du QCL en fonction du courant, pour différentes températures. c) Puissance optique en sortie du QCL en fonction du courant, pour différentes températures. Données constructeur.

Les figures E.1a) et E.1b) montrent la dépendance de la fréquence du laser en fonction de la température de sa température et de son courant d'alimentation. On peut déterminer un facteur de conversion température-à-fréquence de  $-0,082 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$

(soit  $2,46 \pm 0,06$  MHz/mK) et une conversion courant-à-fréquence de  $-8,59 \pm 1,1 \text{ cm}^{-1}/\text{A}$  (soit  $-257 \pm 33$  MHz/mA) [42]. Les barres d'erreur incluent les variations de ces facteurs sur toute la gamme de courant et de température accessibles.

Le QCL sera typiquement utilisé à  $-27^\circ\text{C}$ , température à laquelle la puissance de seuil typique est de  $\sim 0,6$  A d'après la figure E.1c). La puissance maximum du laser peut atteindre 40 mW et le courant maximum de fonctionnement pour toutes les températures est de 870 mA.

## E.2 Courbes caractéristiques et fonctionnement du QCL du LERMA

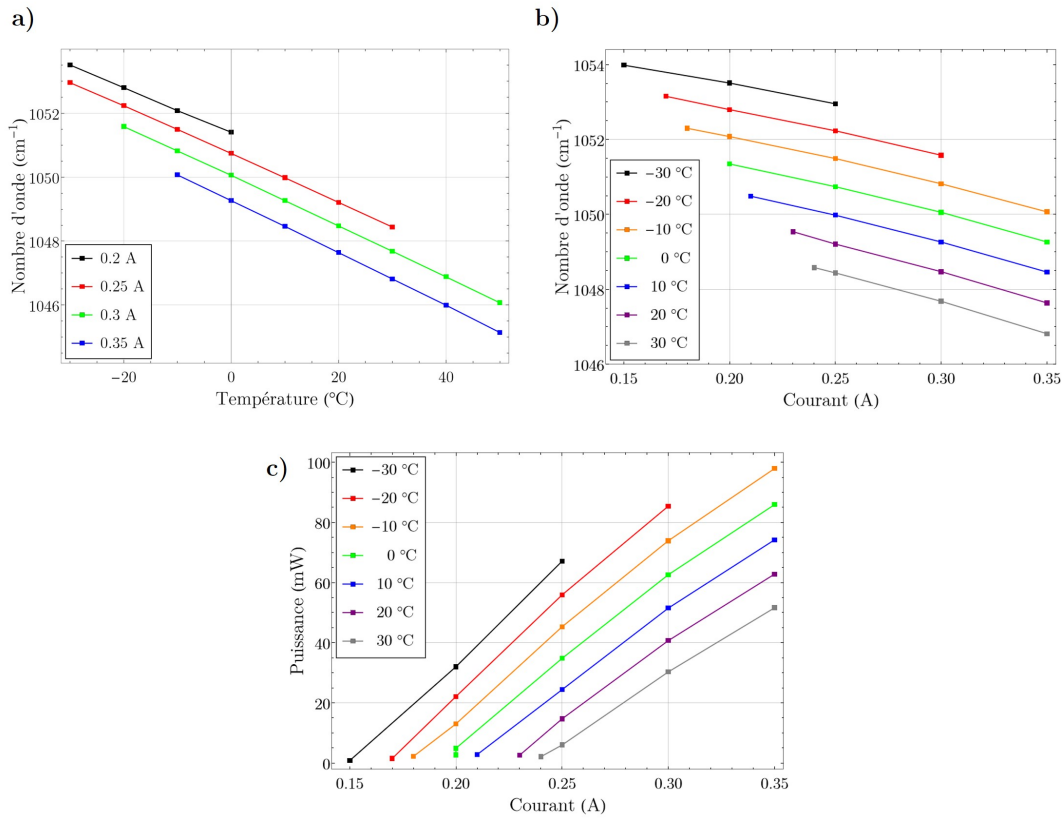


FIGURE E.2 – Courbes caractéristiques de la fréquence du QCL du LERMA avec la température et le courant (données constructeur) ; a) fréquence du QCL en fonction de la température, pour différents courants ; b) fréquence du QCL en fonction du courant, pour différentes températures ; c) Puissance optique en sortie du QCL en fonction du courant, pour différentes températures.

On peut déterminer un facteur de conversion température-fréquence de  $(-0,076 \pm 0,003) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  (soit  $(2,28 \pm 0,09) \text{ MHz/mK}$ ) et une conversion courant-fréquence de  $(-12,77 \pm 1,7) \text{ cm}^{-1}/\text{A}$  (soit  $(-383 \pm 51) \text{ MHz/mA}$ ). Les barres d'erreur incluent les variations de ces facteurs sur toute la gamme de courants et de températures. La puissance maximum du laser peut atteindre 98 mW et le courant maximum de fonctionnement pour toutes les températures est de 350 mA, d'après la figure E.2c).

## ANNEXE **F**

### Accord de phase par biréfringence dans un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>

#### F.1 Théorie sur la condition d'accord de phase

Dans cette section, nous déterminons les conditions nécessaires à la réalisation de l'accord de phase en fonction des paramètres de notre cristal et des ondes impliquées dans la SFG. Nous considérons dans cette annexe que les deux ondes incidentes sont monochromatiques de pulsations notées  $\omega_1$  et  $\omega_2$  pour générer une onde à  $\omega_3$ . En supposant par convention que  $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ , on commence par réécrire le terme d'accord de phase à partir de la formule 2.21, de la manière suivante :

$$\Delta k = \frac{1}{c} [\omega_3 n_3 - \omega_1 n_1 - \omega_2 n_2]. \quad (\text{F.1})$$

Ici, on fait intervenir les indices de réfraction des 3 ondes impliquées dans la SFG au sein du cristal. On remarque que dans le cas d'un milieu non dispersif, c'est-à-dire où  $n_1 = n_2 = n_3$ , alors la condition  $\Delta k = 0$  est toujours remplie. En réalité, un milieu est toujours dispersif. La condition d'accord de phase  $\Delta k = 0$  peut donc se réécrire à partir de la formule F.1, de la manière suivante :

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{n_3 - n_2}{n_1 - n_3}. \quad (\text{F.2})$$

Comme cette expression est toujours positive, on peut établir 2 relations d'ordre entre les indices de réfraction :

$$\text{soit } n_1 < n_3 < n_2, \quad (\text{F.3})$$

$$\text{soit } n_2 < n_3 < n_1. \quad (\text{F.4})$$

Notre cristal d'AgGaSe<sub>2</sub> est biréfringent, c'est-à-dire que l'indice de réfraction d'une onde de vecteur d'onde  $\vec{k}$  peut prendre deux valeurs possibles suivant la polarisation du champ électrique de l'onde. Ces indices sont notés  $n_o$  et  $n_e$ , et sont respectivement appelés indices de réfraction ordinaire et extraordinaire et dépendent de la longueur d'onde. De plus, la valeur de l'indice extraordinaire dépend de la direction de propagation

de l'onde, contrairement à l'indice ordinaire. On appelle axe optique une direction dans le cristal sans biréfringence, pour laquelle  $n_o = n_e$ . Notre cristal est de type uniaxe négatif. On dit qu'un cristal est uniaxe lorsqu'il ne possède qu'un seul axe optique (axe  $z$  sur la figure F.2), et on dit qu'il est de type négatif lorsque  $n_o \geq n_e$ . Nous nous restreignons donc à ce cas pour la suite et nous noterons  $z$  et  $\theta$ , respectivement l'axe optique et l'angle entre  $\vec{k}$  et l'axe optique.

Les indices de réfraction sont associés à des plans orthogonaux appelés plans de vibration et représentés à la figure F.1. La projection de la polarisation du champ électrique de l'onde dans chacun de ces plans permet de définir un vecteur de Poynting ordinaire et extraordinaire, respectivement associés à ces plans, et déterminer la répartition de puissance de l'onde suivant l'indice  $n_o$  ou  $n_e$ .

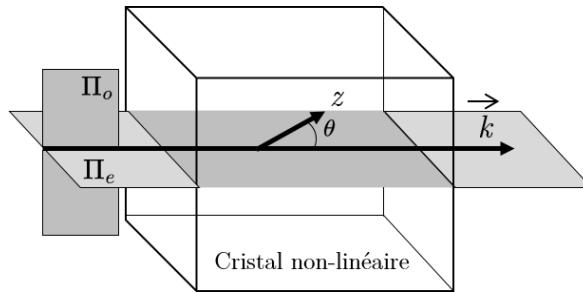


FIGURE F.1 – Représentation des plans de vibration ordinaire et extraordinaire du cristal, notés respectivement  $\Pi_o$  et  $\Pi_e$ .

Le plan de vibration extraordinaire  $\Pi_e$  correspond au plan  $(\vec{z}, \vec{k})$ , et le plan ordinaire  $\Pi_o$  est le plan perpendiculaire à  $\Pi_e$  passant par  $\vec{k}$ .

Pour représenter la biréfringence d'un cristal, on peut tracer la surface des indices de notre cristal, qui permet de visualiser la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la direction de propagation d'une onde (figure F.2). Le repère  $(Oxyz)$  est appelé repère du diélectrique, et dépend de la géométrie de notre cristal [104]. Pour une longueur d'onde donnée, la surface des indices de notre cristal, de type uniaxe négatif, est présentée en 3D à la figure F.2a) et en 2D sur la figure F.2b).

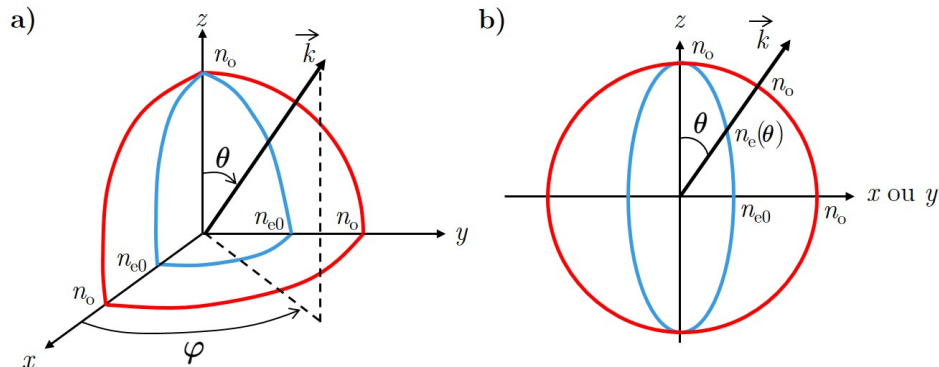


FIGURE F.2 – Surface des indices de réfraction du cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>, dans sa représentation a) en 3D et b) en 2D.

Sur la figure F.2a), on distingue deux surfaces, une surface sphérique en rouge de

rayon  $n_o$  (surface ordinaire), et une surface ellipsoïde en bleu de demi-axes  $n_o$  et  $n_{e0}$  (surface extraordinaire). Ces surfaces se croisent 2 fois sur l'axe  $z$  aux points  $n_o$  et  $-n_o$  et l'axe qui relie ces deux points est l'axe optique du cristal.

On considère maintenant une onde de vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans le repère diélectrique. Ce vecteur forme un angle  $\phi$  avec l'axe  $x$ , et un angle  $\theta$  avec l'axe optique  $z$ , comme montré à la figure F.2a). Ce vecteur  $\vec{k}$  croise la surface ordinaire et extraordinaire, aux indices de réfraction respectifs  $n_o$  et  $n_e(\theta)$ , comme montré à la figure F.2b). Dans le cas d'un cristal uniaxe négatif [104] :

$$n_e(\theta) = \frac{n_o n_{e0}}{(n_{e0}^2 \cos^2(\theta) + n_o^2 \sin^2(\theta))^{1/2}}. \quad (\text{F.5})$$

Notons d'après cette formule que  $n_{e0} \leq n_e(\theta) \leq n_o$  quel que soit  $\theta$ . Chacune des ondes à  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ , a deux indices de réfraction possibles (ordinaire ou extraordinaire) avec l'indice de réfraction extraordinaire qui dépend de la direction de l'onde dans le cristal. On peut alors trouver des combinaisons d'indices telles que l'une des conditions F.3 ou F.4 est respectée. Dans le cas d'un cristal uniaxe négatif, les combinaisons possibles sont présentées dans le tableau suivant F.1.

TABLE F.1 – Jeu des indices de réfractions possibles des ondes incidentes et de l'onde de SFG pour vérifier l'accord de phase dans le cas d'un cristal uniaxe négatif.

	$n_1$	$n_2$	$n_3$
Type I	o	o	e
Type II	e	o	e
Type III	o	e	e

Avec "o" et "e" qui désignent respectivement l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire. Pour réaliser l'accord de phase, nous devons déterminer l'angle  $\theta$  pour lequel la condition F.2 est remplie. En utilisant les formules F.2 et F.5, on peut exprimer l'angle d'accord de phase (Phase-Matching)  $\theta_{\text{PM}}$  grâce à l'expression suivante :

$$\theta_{\text{PM}} = \arctan \left( \sqrt{\frac{1-U}{W-1}} \right), \quad (\text{F.6})$$

avec  $U = \left(\frac{A+B}{C}\right)^2$ ,  $W = \left(\frac{A+B}{F}\right)^2$ ,  $A = n_o(\lambda_1)/\lambda_1$ ,  $B = n_o(\lambda_2)/\lambda_2$ ,  $C = n_o(\lambda_3)/\lambda_3$ ,  $F = n_{e0}(\lambda_3)/\lambda_3$ .

Par ailleurs, à cause de la biréfringence du cristal, il existe un angle de déplacement spatial  $\rho$  (walk-off) entre le vecteur d'onde et le vecteur de Poynting des ondes dont l'indice de réfraction est extraordinaire. La valeur de cet angle pour un cristal uniaxe est donnée par l'expression suivante [104] :

$$\rho(\theta) = \arccos \left[ (n_o^{-2} \cos^2(\theta) + n_e^{-2} \sin^2(\theta))(n_o^{-4} \cos^2(\theta) + n_e^{-4} \sin^2(\theta))^{-1/2} \right]. \quad (\text{F.7})$$

## F.2 Accord de phase dans un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>

Nous présentons dans cette section les conditions d'accord de phase pour une SFG entre les ondes monochromatiques  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  dans un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>. Nous choisissons de réaliser une SFG de type I, dite "ooe", pour que nous n'ayons pas à prendre en compte un angle de déplacement spatial (walk-off) pour nos ondes incidentes. On détermine les indices de réfraction  $n_o$  et  $n_{e0}$  de l'AgGaSe<sub>2</sub>, à l'aide d'équations de Sellmeier dont les coefficients sont donnés par les travaux de David A. Roberts [203]. On trace ces indices en fonction de la longueur d'onde sur la figure F.3.

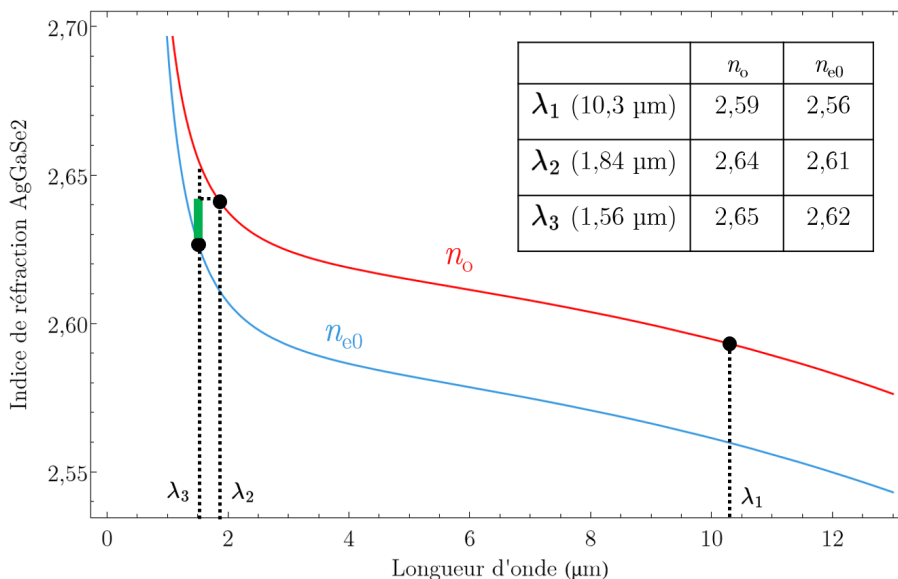


FIGURE F.3 – Indices de réfraction ordinaire et extraordinaire d'un cristal AgGaSe<sub>2</sub>, en fonction de la longueur d'onde. Les points et le tableau indiquent une combinaison d'indices possible pour remplir la condition d'accord de phase. La barre verte représente la plage de  $n_e(\lambda_3, \theta)$  telle que  $n_o(\lambda_1) < n_e(\lambda_3, \theta) < n_o(\lambda_2)$  (voir texte).

Pour une SFG de type "ooe", on considère les indices ordinaires pour les ondes à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , donnés respectivement par  $n_1 = n_o(\lambda_1) = 2.59$  et  $n_2 = n_o(\lambda_2) = 2.64$ . La condition d'accord de phase impose un angle  $\theta = 52^\circ$  et un indice de réfraction pour l'onde de SFG,  $n_3 = n_e(\lambda_3, \theta_{\text{pm}}) = 2.632$ . On retrouve les résultats des travaux précédents [42, 204]. En pratique, pour trouver cet angle d'accord de phase, on fait pivoter le cristal par rapport à l'axe de propagation jusqu'à observer un maximum de puissance de l'onde de SFG.

Notre cristal d'AgGaSe<sub>2</sub> a été taillé et positionné de telle manière que les ondes incidentes polarisées verticalement (horizontalement) suivent un indice de réfraction ordinaire (extraordinaire). De plus, le cristal est taillé pour que la normale au plan d'incidence des ondes, forme un angle  $\theta_{\text{pm}}$  avec l'axe  $z$  du repère du diélectrique, comme montré à la figure F.4. Ainsi, la condition d'accord de phase de type I est respectée et une nouvelle onde de fréquence  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  et de polarisation horizontale apparaît.

Comme l'onde de SFG est produite dans le plan extraordinaire, on calcule à partir de la formule F.7 un angle de décalage  $\rho = 0.62^\circ$  entre le vecteur d'onde et le vecteur de Poynting de l'onde à  $\omega_3$ , noté  $\vec{S}$ .



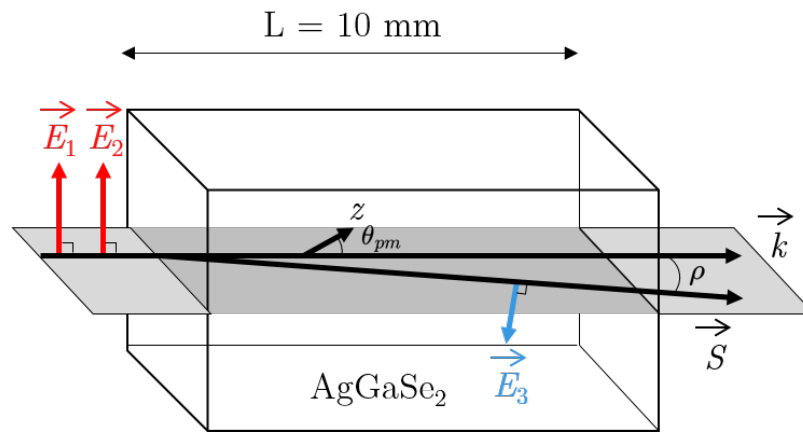


FIGURE F.4 – Géométrie des faisceaux impliqués dans le processus de SFG, dans le cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>. Les faisceaux incidents polarisés verticalement voient un indice de réfraction ordinaire. Le cristal est taillé de telle sorte que la normale à la surface d'entrée forme un angle  $\theta_{pm}$  avec l'axe  $z$  du repère du diélectrique, qui se trouve dans le plan extraordinaire. Une nouvelle onde  $\vec{E}_3$  est générée par SFG. Son vecteur de Poynting  $\vec{S}$  présente un angle de décalage  $\rho$  avec sa direction de propagation  $\vec{k}$ .



## ANNEXE G

### Caractérisation de la photodiode mesurant le battement $\Delta_3$ et des amplificateurs à transimpédance

#### G.1 Réponse de la photodiode

La réponse de notre photodiode a été mesurée à l'aide du montage présenté en figure G.1.

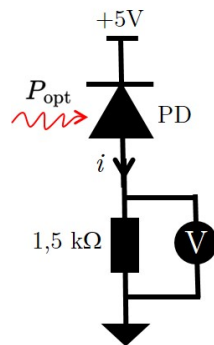


FIGURE G.1 – Montage pour la mesure de la réponse de la photodiode. PD : Photodiode ; V : Voltmètre.

Nous éclairons la photodiode, polarisée par une tension de +5V, avec un laser RIO à  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  avec une puissance  $P_{opt} = 500\text{ }\mu\text{W}$ , mesurée par un puissance-mètre fibré. Le courant électrique produit par la photodiode, noté  $i$ , est ensuite converti en tension par une résistance de  $1,5\text{ k}\Omega$ . Cette tension est mesurée à  $700\text{ mV}$  par un voltmètre. Finalement, la réponse de notre photodiode, notée  $S$ , est de  $0,93\text{ A/W}$ , ce qui correspond bien aux données du constructeur.

#### G.2 NEP de la configuration $50\text{ }\Omega$

Mesurons d'abord la puissance équivalente de bruit (NEP) de notre photodiode utilisée avec une résistance  $50\text{ }\Omega$ , à l'aide du schéma en figure G.2.

On souhaite mesurer le bruit de courant noté  $i$  traversant la photodiode, en l'absence de lumière à son entrée, provoqué par le bruit thermique (bruit Johnson) de la résistance

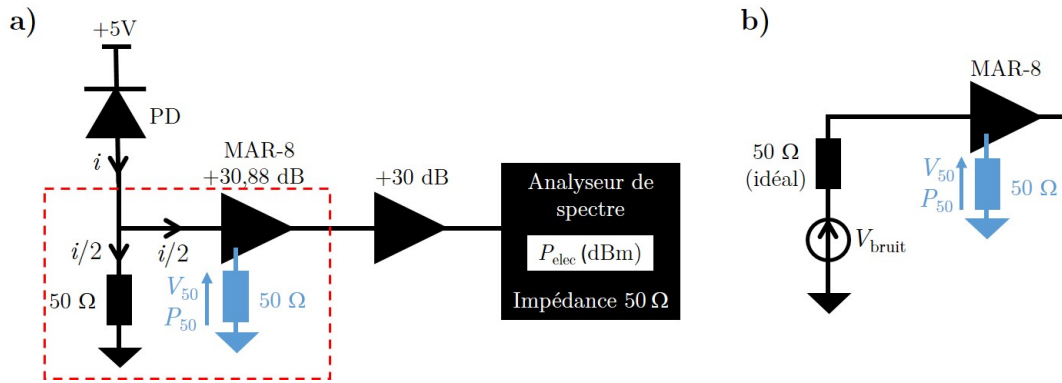


FIGURE G.2 – Mesure du NEP lorsque la photodiode est utilisée avec une résistance de  $50 \Omega$ . La figure a) présente le montage de la mesure et la figure b) représente le montage équivalent de l'encadré rouge de la figure a), où la résistance de  $50 \Omega$  est remplacée par un générateur de tension et une résistance de  $50 \Omega$  sans bruit (idéale).

de  $50 \Omega$ . Ce courant est divisé en deux, en effet, l'impédance d'entrée de l'amplificateur MAR-8 a une résistance égale à  $50 \Omega$ , ce qui crée une résistance équivalente de  $25 \Omega$  pour la conversion courant-tension. La tension en entrée de MAR-8 est amplifiée de  $+30,88 \text{ dB}$  avant d'être une nouvelle fois amplifiée de  $+30 \text{ dB}$  pour ensuite être mesurée à l'analyseur de spectre. Notons que les gains des amplis sont mesurés par nos soins. La puissance du bruit mesurée par l'analyseur de spectre est de  $-61,79 \text{ dBm}$  avec une bande passante (RBW : Resolution Bandwidth) de  $100 \text{ kHz}$ , ce qui correspond à une puissance de bruit de  $-111,79 \text{ dBm}$  pour  $1 \text{ Hz}$  de RBW. À partir des gains des amplificateurs utilisés, on en déduit la puissance du signal du bruit en entrée de MAR-8, notée  $P_{50}$ , à une valeur de  $-172,67 \text{ dBm}$  pour  $1 \text{ Hz}$  de RBW, soit  $5,41 \times 10^{-21} \text{ W/Hz}$ .

Comparons cette puissance du bruit thermique à sa valeur théorique. Comme présenté en figure G.2b), on peut représenter la résistance de  $50 \Omega$  par un schéma équivalent composé d'un générateur de bruit de tension  $V_{\text{bruit}}$  et d'une résistance sans bruit. L'expression du bruit de tension  $V_{\text{bruit}}$  issu du bruit thermique de la résistance  $R$  est donné par l'expression suivante :

$$V_{\text{bruit}} = \sqrt{4k_{\text{B}}TR}, \quad (\text{G.1})$$

avec  $k_{\text{B}}$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température de la résistance. D'après le schéma en figure G.2b), le bruit de tension en entrée de MAR-8, noté  $V_e$ , est égal à la moitié de  $V_{\text{bruit}}$  (pont diviseur de tension). On en déduit finalement la puissance théorique du bruit thermique en entrée de MAR-8 :

$$P_{50} = k_{\text{B}}T. \quad (\text{G.2})$$

Finalement, la puissance du bruit théorique en entrée de MAR-8 est égale à  $-174 \text{ dBm}$  dans une bande de  $1 \text{ Hz}$ , soit  $1,33 \text{ dB}$  inférieur à la valeur mesurée. On peut expliquer cette différence par l'incertitude sur les mesures et par le facteur de bruit (noise factor) du MAR-8 spécifiée à  $2,1 \text{ dB}$ .

Le courant en entrée de MAR-8 est de  $i/2$  et son impédance d'entrée est de  $50 \Omega$ , on en

déduit donc, à partir de l'expression  $P_{50} = (i/2)^2 R$  avec  $R = 50 \Omega$  l'impédance d'entrée du MAR-8, que le bruit de courant traversant la photodiode est de  $i = 20,8 \text{ pA}/\sqrt{\text{Hz}}$ . En divisant le bruit de courant par la réponse  $S$  de la photodiode, on trouve la NEP de la photodiode égale à  $22,36 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ .

### G.3 NEP de la configuration amplificateur ERA-3

On considère un amplificateur ERA-3, utilisé dans un montage à transimpédance pour convertir le courant produit par notre photodiode en tension. Une première étape consiste à mesurer la résistance effective de ce montage. Pour cela, nous réalisons 2 mesures avec les montages expérimentaux présentés en figure G.3.

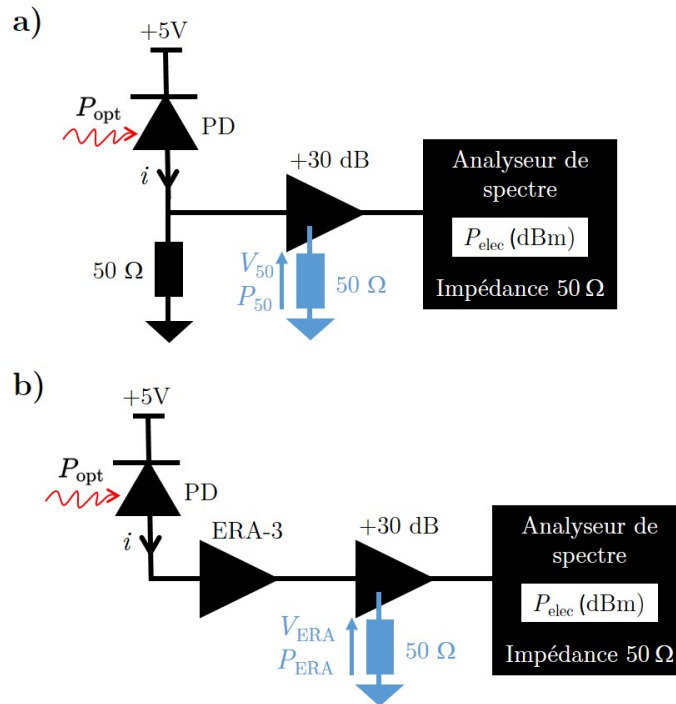


FIGURE G.3 – Mesure de la puissance du signal électrique en sortie de montage à transimpédance dans la configuration a) avec la résistance de  $50 \Omega$  et b) avec l'amplificateur ERA-3.

Dans les deux configurations, la puissance optique en entrée de photodiode  $P_{\text{opt}}$  est la même, fournie par un laser RIO continu à  $1,5 \mu\text{m}$ . On mesure ensuite en figure G.3a) la puissance  $P_{50}$  en entrée d'un amplificateur à  $30 \text{ dB}$  situé derrière la résistance  $50 \Omega$ , et on mesure en figure G.3b) la puissance  $P_{\text{ERA}}$  en sortie d'ERA-3. On obtient respectivement les puissances  $P_{50} = -77,45 \text{ dBm}$  et  $P_{\text{ERA}} = -47,70 \text{ dBm}$ . On déduit de ces puissances les tensions à l'entrée des amplificateurs de  $30 \text{ dB}$ , telles que  $V_{50} = 30 \mu\text{V}$  et  $V_{\text{ERA}} = 921 \mu\text{V}$  (on rappelle que l'impédance d'entrée des amplificateurs est de  $50 \Omega$ ). Les résistances effectives de ces 2 montages de conversion courant-tension sont définies par  $T_{50} = V_{50}/i$  et  $T_{\text{ERA}} = V_{\text{ERA}}/i$ , on en déduit donc :

$$T_{\text{ERA}} = \frac{V_{\text{ERA}}}{V_{50}} T_{50}. \quad (\text{G.3})$$

Comme  $T_{50} = 25 \Omega$  (le montage de la figure G.3a) étant équivalent à celui de la figure

G.2a)), on en déduit  $T_{\text{ERA}} = 768 \Omega$ .

Nous pouvons maintenant mesurer la NEP de la photodiode avec la configuration transimpédance. En reprenant le montage de la figure G.3b), mais sans lumière incidente, on mesure un bruit à l'analyseur de spectre égal à -72 dBm pour une bande passante de 100 kHz, ce qui correspond à une puissance de bruit  $P_{\text{ERA}}$  de -152 dBm pour une RBW de 1 Hz en sortie d'ERA-3, correspondant à  $6,31 \times 10^{-19}$  W/Hz. Ainsi, en entrée de l'amplificateur à 30 dB dont l'impédance d'entrée est de  $50 \Omega$ , le bruit de tension est de  $V_{\text{ERA}} = 5,62 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ . On en déduit finalement le bruit de courant au niveau de la photodiode en divisant le bruit de tension par le gain  $T_{\text{ERA}}$ , soit  $i = 7,31 \text{ pA}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Finalement, en divisant ce courant par la réponse  $S$ , on obtient la NEP de la photodiode dans cette configuration égale à  $7,86 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ , soit une amélioration d'un facteur  $\sim 3$  de la NEP par rapport à la configuration avec la résistance de  $50 \Omega$ .

# ANNEXE H

## Calcul analytique du signal de battement entre 2 peignes de fréquences

### H.1 Calcul simple du battement entre 2 peignes de fréquences sans dispersion

L'objectif de cette annexe est de déterminer la tension effective issue du battement entre 2 peignes détectés sur une photodiode et dont le courant est converti en tension par un montage à transimpédance.

Considérons 2 peignes de fréquences optiques qui possèdent le même taux de répétition  $f_{\text{rep}}$  et la même fréquence de décalage  $f_0$ . On suppose que les peignes sont obtenus à partir d'un même peigne initial, et on s'arrange pour que la phase accumulée au cours de la propagation soit la même, en supposant que les peignes passent par un même chemin optique. On suppose de plus que ces peignes sont décalés d'une fréquence  $\Delta_3 < f_{\text{rep}}/2$  l'un par rapport à l'autre et qu'on les combine à l'aide d'un coupleur optique. On peut alors noter le champ électrique de ces peignes de la manière suivante :

$$\mathcal{E}_1(t') = \sqrt{t} \times \sum_{i=m_1}^{n_1} E_{1,i} \cdot \cos(2\pi[i \cdot f_{\text{rep}} + f_0]t'), \quad (\text{H.1})$$

$$\mathcal{E}_2(t') = \sqrt{1-t} \times \sum_{i=m_2}^{n_2} E_{2,i} \cdot \cos(2\pi[i \cdot f_{\text{rep}} + f_0 + \Delta_3]t'), \quad (\text{H.2})$$

avec les  $E_{1,i}$  et les  $E_{2,i}$  les amplitudes respectives des dents des peignes et les numéros des premières et des dernières dents de chaque peigne, notés  $[m_1, n_1]$  et  $[m_2, n_2]$ , et  $t'$  le temps. On note l'intersection de ces intervalles  $[a, b]$ , soit  $a = \max(m_1, m_2)$  et  $b = \min(n_1, n_2)$ . La transmission de puissance du peigne 1 et 2 par le coupleur est respectivement notée  $t$  et  $1-t$ . La puissance lumineuse détectée par une photodiode vérifie la relation suivante :

$$P(t') \propto \langle (\mathcal{E}_1(t') + \mathcal{E}_2(t'))^2 \rangle, \quad (\text{H.3})$$

avec  $\langle . \rangle$  la moyenne temporelle pour les signaux oscillant au-delà de la fréquence de

coupure de la photodiode, notée  $f_d$ . On définit alors  $N_d$  tel que

$$(N_d) \cdot f_{\text{rep}} < f_d \leq (N_d + 1) \cdot f_{\text{rep}}, \quad (\text{H.4})$$

c'est-à-dire que la photodiode ne détecte que les harmoniques jusque  $N_d$ .

À partir des expressions H.1 et H.2 (la photodiode coupe les fréquences optiques), on peut exprimer la puissance lumineuse mesurée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} P(t') = & \frac{t}{2} \left( \sum_{i=m_1}^{n_1} P_{1,i} + 2 \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=m_1}^{n_1-N} \sqrt{P_{1,i+N} \cdot P_{1,i}} \cdot \cos(2\pi \cdot N \cdot f_{\text{rep}} \cdot t') \right) \\ & + \frac{(1-t)}{2} \left( \sum_{i=m_2}^{n_2} P_{2,i} + 2 \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=m_2}^{n_2-N} \sqrt{P_{2,i+N} \cdot P_{2,i}} \cdot \cos(2\pi \cdot N \cdot f_{\text{rep}} \cdot t') \right) \\ & + \sqrt{t(1-t)} \left( \sum_{i=a}^b \sqrt{P_{1,i} \cdot P_{2,i}} \cdot \cos(2\pi \Delta_3 t') \right. \\ & \quad + \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=c^+}^{d^+} \sqrt{P_{1,i} \cdot P_{2,i+N}} \cdot \cos(2\pi [N \cdot f_{\text{rep}} + \Delta_3] t') \\ & \quad \left. + \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=c^-}^{d^-} \sqrt{P_{2,i} \cdot P_{1,i+N}} \cdot \cos(2\pi [N \cdot f_{\text{rep}} - \Delta_3] t') \right), \end{aligned} \quad (\text{H.5})$$

avec  $P_{1,i} \propto E_{1,i}^2$  et  $P_{2,i} \propto E_{2,i}^2$  les puissances de chaque dent des 2 peignes, et  $c^+ = \max(a - N, m_1)$ ,  $d^+ = \min(b, n_2 - N)$ ,  $c^- = \max(a - N, m_2)$  et  $d^- = \min(b, n_1 - N)$ . Cette formule exprime les différentes composantes spectrales du signal lumineux issu du battement entre 2 peignes. Le premier et le deuxième terme de la somme constituent la puissance des battements entre les dents d'un même peigne, avec une composante DC pour les battements entre les dents à la même position, et une composante à la fréquence  $N \cdot f_{\text{rep}}$  pour les battements entre les dents dont les positions sont séparées d'une grandeur  $N$ , avec  $N$  un entier inférieur à  $N_d$  (les battements à hautes fréquences sont coupées par la photodiode). Le troisième terme contient les battements entre une dent d'un peigne et une dent de l'autre. Il présente une composante à la fréquence  $\Delta_3$  (battements entre dents de même position) et 2 autres termes comprenant les battements entre les dents des deux peignes ne se trouvant pas à la même position.

On souhaite maintenant connaître la puissance électrique mesurée à l'analyseur de spectre pour chacune de ces composantes. La photodiode convertit cette puissance lumineuse en courant avec une réponse  $S$ , qui est ensuite converti en tension via un montage à transimpédance de résistance effective notée  $T_z$ . L'amplitude de la tension en sortie de montage à transimpédance est donnée par :

$$V_{\text{elec}}(t') = T_z \cdot S \cdot P(t'). \quad (\text{H.6})$$

En calculant la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de l'expression H.6, on peut déterminer la puissance électrique en sortie de montage à transimpédance de chaque composante spectrales du battement entre 2 peignes, mesurée par un analyseur



de spectre dont l'impédance d'entrée est notée  $Z_e = 50 \Omega$  :

$$P_{\text{elec}}^{\text{DC}} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{Z_e} \cdot \left( t \sum_{i=m_1}^{n_1} P_{1,i} + (1-t) \sum_{i=m_2}^{n_2} P_{2,i} \right)^2, \quad (\text{H.7})$$

$$P_{\text{elec}}^{\Delta_3} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{2Z_e} \cdot \left( \sum_{i=a}^b \sqrt{t \cdot P_{1,i} \cdot (1-t) \cdot P_{2,i}} \right)^2, \quad (\text{H.8})$$

$$P_{\text{elec}}^{N.f_{\text{rep}}} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{2Z_e} \cdot \left( t \sum_{i=m_1}^{n_1-N} \sqrt{P_{1,i+N} \cdot P_{1,i}} + (1-t) \sum_{i=m_2}^{n_2-N} \sqrt{P_{2,i+N} \cdot P_{2,i}} \right)^2, \quad (\text{H.9})$$

$$P_{\text{elec}}^{N.f_{\text{rep}}-\Delta_3} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{2Z_e} \cdot \left( \sum_{i=c^-}^{d^-} \sqrt{t \cdot P_{1,i} \cdot (1-t) \cdot P_{2,i+N}} \right)^2, \quad (\text{H.10})$$

$$P_{\text{elec}}^{N.f_{\text{rep}}+\Delta_3} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{2Z_e} \cdot \left( \sum_{i=c^+}^{d^+} \sqrt{t \cdot P_{2,i} \cdot (1-t) \cdot P_{1,i+N}} \right)^2, \quad (\text{H.11})$$

avec  $N$  compris entre 1 et  $N_d$ .

## H.2 Effet de la dispersion chromatique sur le signal de battement entre 2 peignes de fréquences

On souhaite prendre en compte la dispersion chromatique dans le signal de battement entre nos peignes. On suppose en effet que ces peignes ont parcouru des trajets optiques différents, dont l'indice effectif pour chacun peut être noté  $n_1(\nu)$  et  $n_2(\nu)$ , avec  $\nu$  la fréquence. En reprenant les notations de la section précédente, on peut réécrire les champs électriques de nos peignes en sortie d'un coupleur optique de la manière suivante :

$$\mathcal{E}_1(t') = \sqrt{t} \times \sum_{i=m_1}^{n_1} E_{1,i} \cdot \cos(2\pi[i \cdot f_{\text{rep}} + f_0]t' - k_{1,i} \cdot L_1), \quad (\text{H.12})$$

$$\mathcal{E}_2(t') = \sqrt{1-t} \times \sum_{i=m_2}^{n_2} E_{2,i} \cdot \cos(2\pi[i \cdot f_{\text{rep}} + f_0 + \Delta_3]t' - k_{2,i} \cdot L_2), \quad (\text{H.13})$$

avec les  $k_{1,i}$  et les  $k_{2,i}$  les vecteurs d'onde pour chaque dent des deux peignes, et  $L_1$  et  $L_2$  les longueurs respectives des trajets optiques des peignes 1 et 2. On note aussi  $\nu_{1,i} = i \cdot f_{\text{rep}} + f_0$  et  $\nu_{2,i} = i \cdot f_{\text{rep}} + f_0 + \Delta_3$  les fréquences respectives des dents du peigne 1 et du peigne 2. Ainsi, on peut exprimer les vecteurs d'onde des dents du peigne de la manière suivante :

$$k_{1,i} = \frac{2\pi \cdot \nu_{1,i} \cdot n_1(\nu_{1,i})}{c}, \quad (\text{H.14})$$

$$k_{2,i} = \frac{2\pi \cdot \nu_{2,i} \cdot n_2(\nu_{2,i})}{c}. \quad (\text{H.15})$$

On peut réécrire la puissance lumineuse de la formule H.5 de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 P(t') = & \frac{t}{2} \left( \sum_{i=m_1}^{n_1} P_{1,i} + 2 \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=m_1}^{n_1-N} \sqrt{P_{1,i+N} \cdot P_{1,i}} \cdot \cos(2\pi \cdot N \cdot f_{\text{rep}} \cdot t' - (k_{1,i+N} - k_{1,i}) \cdot L_1) \right) \\
 & + \frac{(1-t)}{2} \left( \sum_{i=m_2}^{n_2} P_{2,i} + 2 \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=m_2}^{n_2-N} \sqrt{P_{2,i+N} \cdot P_{2,i}} \cdot \cos(2\pi \cdot N \cdot f_{\text{rep}} \cdot t' - (k_{2,i+N} - k_{2,i}) \cdot L_2) \right) \\
 & + \sqrt{t(1-t)} \left( \sum_{i=a}^b \sqrt{P_{1,i} \cdot P_{2,i}} \cdot \cos(2\pi \Delta_3 t' - (k_{2,i} \cdot L_2 - k_{1,i} \cdot L_1)) \right. \\
 & \quad + \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=c^+}^{d^+} \sqrt{P_{1,i} \cdot P_{2,i+N}} \cdot \cos(2\pi [N \cdot f_{\text{rep}} + \Delta_3] t' - (k_{2,i+N} \cdot L_2 - k_{1,i} \cdot L_1)) \\
 & \quad \left. + \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=c^-}^{d^-} \sqrt{P_{2,i} \cdot P_{1,i+N}} \cdot \cos(2\pi [N \cdot f_{\text{rep}} - \Delta_3] t' - (k_{1,i+N} \cdot L_1 - k_{2,i} \cdot L_2)) \right), \tag{H.16}
 \end{aligned}$$

De la même manière qu'en section précédente, on peut en déduire la puissance électrique mesurée à l'analyseur de spectre pour chaque composante spectrale du battement en calculant la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la tension d'entrée, soit :

$$P_{\text{elec}}^{\text{DC}} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{Z_e} \cdot \left( t \sum_{i=m_1}^{n_1} P_{1,i} + (1-t) \sum_{i=m_2}^{n_2} P_{2,i} \right)^2, \quad (\text{H.17})$$

$$P_{\text{elec}}^{\Delta_3} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{2Z_e} \cdot t(1-t) \times \left( \sum_{i=a}^b \sum_{j=a}^b \sqrt{P_{1,i} \cdot P_{1,j} \cdot P_{2,i} \cdot P_{2,j}} \cdot \cos[(k_{1,i} - k_{1,j}) \cdot L_1 - (k_{2,i} - k_{2,j}) \cdot L_2] \right), \quad (\text{H.18})$$

$$P_{\text{elec}}^{N.f_{\text{rep}}} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{2Z_e} \times \left( t \times \sum_{i=m_1}^{n_1-N} \sum_{j=m_1}^{n_1-N} \sqrt{P_{1,i+N} \cdot P_{1,i} \cdot P_{1,j+N} \cdot P_{1,j}} \cdot \cos[(k_{1,i+N} - k_{1,i}) - (k_{1,j+N} - k_{1,j})] \cdot L_1 \right) \quad (\text{H.19})$$

$$+ (1-t) \times \sum_{i=m_2}^{n_2-N} \sum_{j=m_2}^{n_2-N} \sqrt{P_{2,i+N} \cdot P_{2,i} \cdot P_{2,j+N} \cdot P_{2,j}} \cdot \cos[(k_{2,i+N} - k_{2,i}) - (k_{2,j+N} - k_{2,j})] \cdot L_2] \\ + 2\sqrt{t(1-t)} \\ \times \sum_{i=m_1}^{n_1-N} \sum_{j=m_2}^{n_2-N} \sqrt{P_{1,i+N} \cdot P_{1,i} \cdot P_{2,j+N} \cdot P_{2,j}} \cdot \cos[(k_{1,i+N} - k_{1,i}) \cdot L_1 - (k_{2,j+N} - k_{2,j}) \cdot L_2] \Big),$$

$$P_{\text{elec}}^{N.f_{\text{rep}}-\Delta_3} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{2Z_e} (t(1-t)) \quad (\text{H.20})$$

$$\times \left( \sum_{i=c^-}^{d^-} \sum_{j=c^-}^{d^-} \sqrt{P_{1,i+N} \cdot P_{2,i} \cdot P_{1,j+N} \cdot P_{2,j}} \cdot \cos[(k_{1,i+N} - k_{1,j+N}) \cdot L_1 - (k_{2,i} - k_{2,j}) \cdot L_2] \right),$$

$$P_{\text{elec}}^{N.f_{\text{rep}}+\Delta_3} = \frac{T_z^2 \cdot S^2}{2Z_e} t(1-t) \quad (\text{H.21})$$

$$\times \left( \sum_{i=c^+}^{d^+} \sum_{j=c^+}^{d^+} \sqrt{P_{1,i} \cdot P_{2,i+N} \cdot P_{1,j} \cdot P_{2,j+N}} \cdot \cos[(k_{1,i} - k_{1,j}) \cdot L_1 - (k_{2,i+N} - k_{2,j+N}) \cdot L_2] \right).$$

On peut développer les vecteurs d'onde  $k_1$  et  $k_2$  en série de Taylor de la manière suivante :

$$k(\omega) = \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \beta_2 \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2 + o((\omega - \omega_0)^2), \quad (\text{H.22})$$

avec  $\beta_0$  un terme constant,  $\beta_1 = 1/v_g$  où  $v_g$  est la vitesse de groupe du peigne, et  $\beta_2 = \frac{\lambda^2 \cdot D}{2\pi c}$  avec  $D$  le terme de dispersion chromatique, dont la valeur est de -17 ps/nm/km à 1550 nm pour une fibre SMF-28. En utilisant la formule H.22 avec les expressions des puissances électriques mesurées, on peut lister les observations suivantes :

- Si on néglige  $\beta_2$  on retrouve les expressions sans dispersion chromatique de la section H.1.
- Plus le nombre de dents et la largeur des peignes sont élevés, plus la perte de puissance relative causée par la dispersion sera importante, car plus les dents ont des fréquences différentes, plus la différence de trajet optique sera importante (indice

de réfraction différents).

- La puissance des battements aux harmoniques de  $N.f_{\text{rep}}$  sont beaucoup moins sensibles à la dispersion chromatiques que pour  $\Delta_3$ , car ces battements sont produits entre les dents d'un même peigne : le trajet optique suivi par les dents de ces battements est donc le même.

### H.3 Bruit d'intensité du battement entre 2 peignes de fréquences

On souhaite étudier l'influence du bruit d'intensité sur le battement entre 2 peignes de fréquences. On reprend les expressions H.1 et H.2 auxquelles on ajoute une contribution de bruit dans l'amplitude, que l'on suppose lente par rapport à l'impulsion temporelle [205]. On peut donc écrire :

$$\mathcal{E}_1(t') = \sqrt{t} \cdot (1 + \delta_1(t')) \sum_{i=m_1}^{n_1} E_{1,i} \cdot \cos(2\pi[i \cdot f_{\text{rep}} + f_0]t'), \quad (\text{H.23})$$

$$\mathcal{E}_2(t') = \sqrt{1-t} \cdot (1 + \delta_2(t')) \sum_{i=m_2}^{n_2} E_{2,i} \cdot \cos(2\pi[i \cdot f_{\text{rep}} + f_0 + \Delta_3]t'), \quad (\text{H.24})$$

avec  $\delta_1(t')$  et  $\delta_2(t')$  les fluctuations relatives d'amplitude des champs respectifs des deux peignes. En supposant que ces fluctuations relatives sont petites devant 1, le calcul de la puissance optique de chaque peigne nous permet d'exprimer le RIN (variation relative d'intensité, définie en formule 2.18) de chaque peigne de la manière suivante :

$$\text{RIN}_1(f) = 8 \cdot \text{TF}[\text{ACorr}(\delta_1(t'))](f), \quad (\text{H.25})$$

$$\text{RIN}_2(f) = 8 \cdot \text{TF}[\text{ACorr}(\delta_2(t'))](f), \quad (\text{H.26})$$

avec TF la transformée de Fourier et ACorr la fonction d'autocorrélation. Notons que ces expressions sont définies pour  $f \geq 0$  (DSP unilatérale). On considère la DSP nulle lorsque  $f < 0$ . Comme pour l'expression H.5, on peut exprimer la puissance lumineuse du battement des peignes en fonction du temps :

$$\begin{aligned}
P(t') = & \frac{t}{2}(1 + \delta_1(t'))^2 \left( \sum_{i=m_1}^{n_1} P_{1,i} + 2 \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=m_1}^{n_1-N} \sqrt{P_{1,i+N} \cdot P_{1,i}} \cdot \cos(2\pi \cdot N \cdot f_{\text{rep}} \cdot t') \right) \\
& + \frac{(1-t)}{2}(1 + \delta_2(t'))^2 \left( \sum_{i=m_2}^{n_2} P_{2,i} + 2 \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=m_2}^{n_2-N} \sqrt{P_{2,i+N} \cdot P_{2,i}} \cdot \cos(2\pi \cdot N \cdot f_{\text{rep}} \cdot t') \right) \\
& + \sqrt{t(1-t)}(1 + \delta_1(t'))(1 + \delta_2(t')) \left( \sum_{i=a}^b \sqrt{P_{1,i} \cdot P_{2,i}} \cdot \cos(2\pi \Delta_3 t') \right. \\
& \quad + \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=c^+}^{d^+} \sqrt{P_{1,i} \cdot P_{2,i+N}} \cdot \cos(2\pi [N \cdot f_{\text{rep}} + \Delta_3] t') \\
& \quad \left. + \sum_{N=1}^{N_d} \sum_{i=c^-}^{d^-} \sqrt{P_{2,i} \cdot P_{1,i+N}} \cdot \cos(2\pi [N \cdot f_{\text{rep}} - \Delta_3] t') \right),
\end{aligned} \tag{H.27}$$

Cette puissance optique peut se décomposer comme  $P(t') = \bar{P} + \delta P(t')$  où  $\bar{P}$  est la somme des composantes de l'expression H.27 non affectées par le RIN des peignes,  $\bar{P}$  est donc donnée par l'expression H.5. D'autre part,  $\delta P(t')$  est la somme des composantes de l'expression H.27 affectées par le RIN des peignes. Nous choisissons de définir le RIN du battement entre les peignes comme une densité spectrale de puissance unilatérale :

$$\text{RIN}_{\text{tot}}(f) = \frac{2}{P_{\text{DC}}} \text{TF}[\text{ACorr}(\delta P)](f) \tag{H.28}$$

avec  $P_{\text{DC}}$  la puissance moyenne du battement (moyenne temporelle de  $\bar{P}$ ). En calculant l'expression H.28 et en supposant que les RIN des 2 peignes sont complètement non corrélés, nous pouvons décomposer le RIN du battement en plusieurs termes comme la somme de plusieurs termes ( $f$  est positif) :

$$\text{RIN}_{\text{DC}}(f) = \frac{1}{4} \frac{1}{P_{\text{DC}}^2} \left[ t^2 \left( \sum_{i=m_1}^{n_1} P_{1,i} \right)^2 \text{RIN}_1(f) + (1-t)^2 \left( \sum_{i=m_2}^{n_2} P_{2,i} \right)^2 \text{RIN}_2(f) \right]$$

(H.29)

$$\begin{aligned} \text{RIN}_{\Delta_3}(f) &= \frac{1}{16} \frac{1}{P_{\text{DC}}^2} t(1-t) \left( \sum_{i=a}^b \sqrt{P_{1,i} P_{2,i}} \right)^2 \\ &\times \left[ \text{RIN}_1(f - \Delta_3) + \text{RIN}_1(\Delta_3 - f) + \text{RIN}_2(f - \Delta_3) + \text{RIN}_2(\Delta_3 - f) \right] \end{aligned}$$

(H.30)

$$\begin{aligned} \text{RIN}_{N.f_{\text{rep}}}(f) &= \frac{1}{4} \frac{1}{P_{\text{DC}}^2} \left[ t^2 \left( \sum_{i=m_1}^{n_1-N} \sqrt{P_{1,i+N} P_{1,i}} \right)^2 \times (\text{RIN}_1(f - N.f_{\text{rep}}) + \text{RIN}_1(N.f_{\text{rep}} - f)) \right. \\ &\left. + (1-t)^2 \left( \sum_{i=m_2}^{n_2-N} \sqrt{P_{2,i+N} P_{2,i}} \right)^2 \times (\text{RIN}_2(f - N.f_{\text{rep}}) + \text{RIN}_2(N.f_{\text{rep}} - f)) \right] \end{aligned}$$

(H.31)

$$\begin{aligned} \text{RIN}_{N.f_{\text{rep}}-\Delta_3}(f) &= \frac{1}{16} \frac{1}{P_{\text{DC}}^2} t(1-t) \left( \sum_{i=c^-}^{d^-} \sqrt{P_{2,i} P_{1,i+N}} \right)^2 \\ &\times \left[ \text{RIN}_1(f - N.f_{\text{rep}} + \Delta_3) + \text{RIN}_1(N.f_{\text{rep}} - \Delta_3 - f) \right. \\ &\left. + \text{RIN}_2(f - N.f_{\text{rep}} + \Delta_3) + \text{RIN}_2(N.f_{\text{rep}} - \Delta_3 - f) \right] \end{aligned}$$

(H.32)

$$\begin{aligned} \text{RIN}_{N.f_{\text{rep}}+\Delta_3}(f) &= \frac{1}{16} \frac{1}{P_{\text{DC}}^2} t(1-t) \left( \sum_{i=c^+}^{d^+} \sqrt{P_{1,i} P_{2,i+N}} \right)^2 \\ &\times \left[ \text{RIN}_1(f - N.f_{\text{rep}} - \Delta_3) + \text{RIN}_1(N.f_{\text{rep}} + \Delta_3 - f) \right. \\ &\left. + \text{RIN}_2(f - N.f_{\text{rep}} - \Delta_3) + \text{RIN}_2(N.f_{\text{rep}} + \Delta_3 - f) \right] \end{aligned}$$

(H.33)

Nous observons que les composantes du RIN du battement des 2 peignes dépend du RIN de chaque peigne. À la fréquence du battement  $\Delta_3$ , le RIN du battement est dominé par  $\text{RIN}_{\text{DC}}$  et  $\text{RIN}_{\Delta_3}$ .

Considérons notre expérience telle que le peigne original et de SFG sont respectivement le peigne 1 et 2. En faisant varier la puissance du peigne de SFG (et donc la puissance des dents  $P_{2,i}$ ), le RIN du battement ne change pas, montrant d'après la for-

mule [H.30](#) que  $RIN_{\Delta_3}$  est négligeable devant  $RIN_{DC}$ . Par ailleurs, comme la puissance du peigne de SFG est négligeable devant celle du peigne original, nous pouvons conclure d'après la formule [H.29](#) que le RIN du battement des 2 peignes est uniquement limité par le RIN du peigne original.





# ANNEXE I

## Isolateur optique et retours optiques

Pour évaluer l'efficacité de notre isolateur sur les retours, nous avons mesuré la puissance du QCL transmise par la cavité avec et sans l'isolateur, en fonction de la fréquence. Les résultats sont présentés en figure I.1.

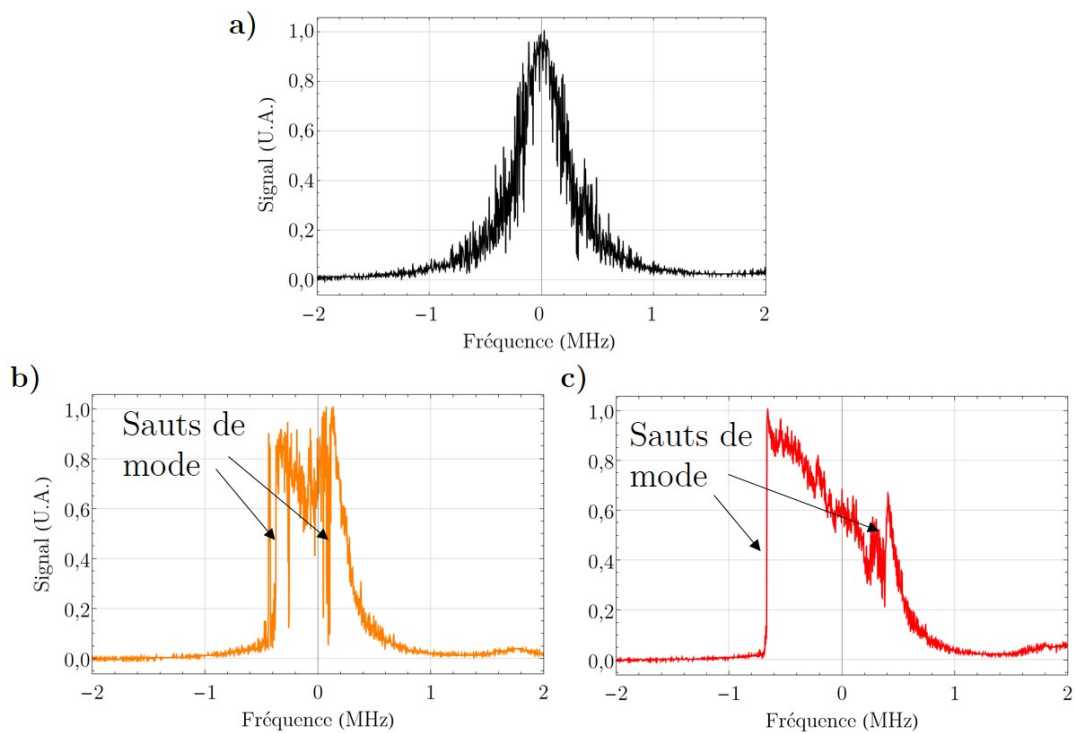


FIGURE I.1 – Sur la figure a), on enregistre correctement la résonance de la cavité. Sur la figure b) et c), le signal est fortement affecté par les retours, la résonance de la cavité est très déformée.

Le signal de transmission de la figure I.1a) a été mesuré avec un isolateur optique, tandis que les signaux des figures I.1b) et I.1c) sont mesurés sans système anti-retours, respectivement avec une puissance de QCL faible et élevée. Plus la puissance du QCL est élevée, plus les retours sont importants. Notre isolateur optique est donc bien efficace pour supprimer les retours optiques.



## ANNEXE J

### Focalisation du faisceau QCL sur un photodétecteur MIR en sortie de cavité

Pour limiter la détection du rayonnement du corps noir de la pièce, un cylindre placé devant la puce semi-conductrice du photodétecteur permet de limiter l'ouverture du détecteur à  $34^\circ$ , comme illustré sur la figure J.1.

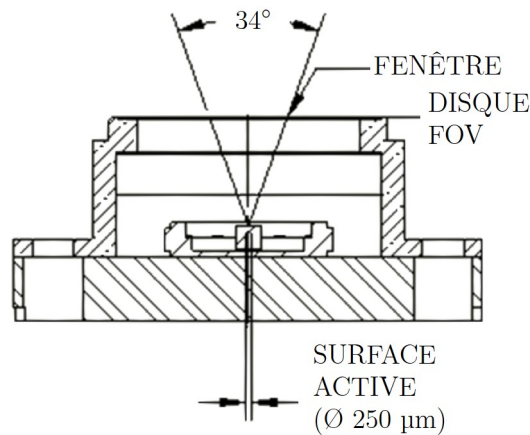


FIGURE J.1 – Entrée du détecteur d'après la notice du constructeur. FOV : Field-of-view.

Pour collecter toute la puissance optique collectée par notre photodétecteur, le col du faisceau incident doit être plus petit que la puce semi-conductrice, dont la surface active a un diamètre de  $250\ \mu\text{m}$ , mais pas trop divergent pour ne pas être coupé par l'ouverture du photodétecteur. Le demi-angle de divergence d'un faisceau gaussien est donnée par :

$$\theta = M^2 \frac{\lambda}{\pi w_a}. \quad (\text{J.1})$$

On détermine alors que le col du faisceau doit être compris entre  $10\ \mu\text{m}$  (limité par l'angle de divergence) et  $250\ \mu\text{m}$  (limité par la taille du capteur) pour être entièrement collecté par le détecteur. En simulant numériquement le faisceau en sortie de cavité, on détermine que la lentille  $L_4$  de la figure 3.5 nous permet de produire un col de  $\sim 50\ \mu\text{m}$  sur la puce du détecteur. D'après la figure 3.7, on mesure effectivement un col d'une largeur de  $\sim 60\ \mu\text{m}$ , proche de notre valeur simulée, et qui est comprise dans l'intervalle défini

précédemment. Nous avons de plus vérifié expérimentalement que le faisceau n'est pas coupé par le détecteur en vérifiant que de légères translations du faisceau sur le capteur ne diminuent pas le signal.

## ANNEXE K

### Calcul de la sensibilité du spectromètre à cavité Fabry-Perot

La sensibilité du spectromètre pour une molécule est l'intensité de raie la plus petite détectable ( $\text{SNR} = 1$ ). Considérons une raie d'absorption de fréquence centrale  $\omega_0$ . Le contraste entre l'amplitude du pic d'absorption saturée, noté  $\Delta V_{\text{AS}}$ , et l'amplitude de la raie d'absorption directe,  $V_{\text{D}}$ , dépend de la pression et de la puissance intra-cavité, et sa valeur maximale est d'environ 5 % (section 3.2.2.2), comme montré sur la figure K.1.

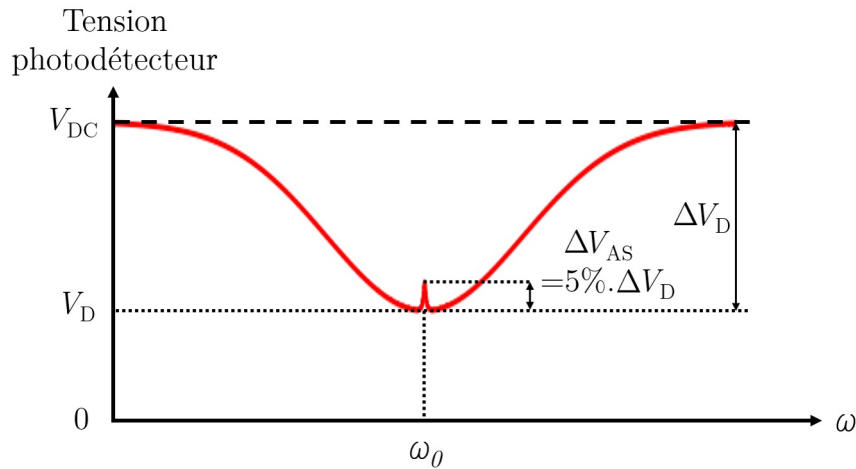


FIGURE K.1 – Raie d'absorption moléculaire à la fréquence centrale  $\omega_0$ . La puissance intra-cavité est choisie de manière à maximiser le signal d'absorption saturée (paramètre de saturation proche de 1), qui dans ce cas vaut  $\Delta V_{\text{AS}} = 5\% \cdot V_{\text{D}}$ , avec  $V_{\text{D}}$  l'amplitude de la raie Doppler.

On suppose alors que la puissance intra-cavité est choisie de manière à ce que le paramètre de saturation soit toujours proche de 1, afin de maximiser la sensibilité de notre spectromètre. On peut alors exprimer l'amplitude de la raie d'absorption saturée en fonction de l'absorbance du milieu gazeux à l'aide de la formule 3.1 telle que

$$\frac{\Delta V_{\text{AS}}}{V_{\text{DC}}} = 5\% \cdot \frac{V_{\text{DC}} - V_{\text{D}}(\omega_0)}{V_{\text{DC}}} = 5\% \cdot (1 - e^{-\alpha(\omega_0)}), \quad (\text{K.1})$$

avec  $V_{DC}$  la tension DC mesurée par le photodétecteur sans absorption directe. En supposant que la raie d'absorption saturée a un profil lorentzien, on peut exprimer le rapport entre l'amplitude du signal d'absorption saturée  $\Delta V_{AS}$  et celle de sa dérivée notée  $\Delta V'_{AS}$ , tel que

$$\frac{\Delta V'_{AS}}{\Delta V_{AS}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\gamma}, \quad (\text{K.2})$$

avec  $\gamma$  la largeur de la raie. On prend  $f_{dev} \sim 2\gamma$  de manière à maximiser l'amplitude du signal et donc la sensibilité tout en sachant que l'on déforme la raie. Finalement, en utilisant les formules 3.28, 3.29, K.1 et K.2, on peut exprimer le SNR théorique du signal d'absorption saturée mesuré en sortie d'ADS :

$$\text{SNR} \simeq 5\% \frac{(1 - \exp(-\alpha(\omega_0)))}{\sqrt{S_{PD} \cdot B}}. \quad (\text{K.3})$$

Par ailleurs, comme exprimé par la formule 3.2, l'absorbance du milieu gazeux pour le QCL est proportionnelle à l'intensité de la raie  $S_0$ . Comme nous travaillerons à des pressions inférieures au Pa et comme le coefficient d'élargissement collisionnel  $B_p$  est typiquement de l'ordre de 100 kHz/Pa, on peut considérer que l'élargissement collisionnel HWHM de nos raies d'absorption directe, donné par la formule 3.7, est négligeable devant l'élargissement Doppler HWHM égal à 32 MHz à 20°C (formule 3.5). Ainsi, le profil de nos raies d'absorption directe est assimilable au profil gaussien donné par la formule 3.4, et l'absorbance est donnée à la fréquence de résonance de la raie par la formule suivante :

$$\alpha(\omega_0) = \frac{c}{\sqrt{2\pi}(k_B \cdot T)^{3/2} \cdot \omega_0} \cdot S_0 \cdot L_{\text{eff}} \cdot p \cdot \sqrt{m}, \quad (\text{K.4})$$

où  $L_{\text{eff}}$  est la longueur effective d'absorption,  $c$  la vitesse de la lumière,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $m$  est la masse de la molécule. Finalement, en utilisant les expressions K.3, K.4, et 3.29, on peut exprimer le SNR du signal mesuré en fonction de l'intensité de la raie sondée, de la manière suivante :

$$\text{SNR} \simeq \frac{1}{\sqrt{S_{PD} \times B}} 5\% \left( 1 - \exp \left( - \frac{c}{\sqrt{2\pi}(k_B \cdot T)^{3/2} \cdot \omega_0} \cdot S_0 \cdot L_{\text{eff}} \cdot p \cdot \sqrt{m} \right) \right). \quad (\text{K.5})$$

Enfin, en imposant un SNR égal à 1 et en supposant que l'absorbance est faible, on peut calculer le produit  $p \cdot S_0$  minimal que notre spectromètre peut sonder, telle que :

$$(p \cdot S_0)_{\text{min}} = \frac{\frac{1}{5\%} \sqrt{S_{PD} \times B} \cdot \sqrt{2\pi}(k_B \cdot T)^{3/2} \cdot \omega_0}{c \cdot L_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{m}} = \frac{C}{\sqrt{m \tau_D}}, \quad (\text{K.6})$$

avec  $\tau_D$  la constante de temps de l'ADS et  $C$  est une constante qui dépend des autres paramètres de l'expression K.6. Enfin, en supposant que l'on moyenne un nombre  $N_{\text{scan}}$  de mesure de raie et que le bruit de ces mesures est similaire, alors le bruit mesuré sur le spectre moyenné diminue en  $1/\sqrt{N_{\text{scan}}}$ , tel que

$$(p \cdot S_0)_{\text{min}} = \frac{C}{\sqrt{m \tau_D N_{\text{scan}}}} \quad (\text{K.7})$$

---

Cette expression nous permet de calculer pour une intensité de raie donnée, la pression minimale à laquelle cette raie peut être détectée. D'un autre côté, à une pression donnée, on peut déterminer l'intensité minimale détectable que peut détecter le système. Enfin, la sensibilité peut être accrue en augmentant le temps d'intégration pour diminuer  $B$ , mais cela allonge la durée de la mesure. Les différentes hypothèses pour obtenir l'expression [K.6](#) sont listées ci dessous.

- À pression fixe, la puissance intra-cavité est choisie pour optimiser le signal d'absorption saturée et obtenir un contraste maximum de 5 % entre l'amplitude du pic d'absorption saturée et celle de la raie Doppler, permettant ainsi de maximiser la sensibilité du spectromètre.
- Le SNR mesuré est fixé à 1. Cette condition permet d'obtenir l'intensité de raie la plus petite possible détectable par notre spectromètre.
- La raie d'absorption saturée est de forme lorentzienne.
- $\gamma = 2f_{\text{dev}}$  permet de maximiser la sensibilité du spectromètre, mais la raie est alors partiellement déformée.
- L'élargissement collisionnel de la raie d'absorption directe est négligeable devant l'élargissement Doppler.
- Pour un spectre issu de la moyenne de  $N_{\text{scan}}$ , le bruit mesuré est similaire pour les  $N_{\text{scan}}$ .





# ANNEXE L

## Outils de traitement statistique

Considérons un spectre composé de  $m$  points notés  $(x_i, y_i)$ , que l'on souhaite ajuster avec un modèle qui dépend de  $r$  paramètres  $p_1 \dots p_r$ , et que l'on note  $y(x, p_1 \dots p_r)$ . La méthode des moindres carrés permet d'ajuster le spectre avec le modèle en minimisant la valeur notée  $\chi^2$ , en faisant varier les paramètres du modèle. Cette quantité est définie par [206] :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \left( \frac{y_i - y(x_i, p_1 \dots p_r)}{\sigma_i} \right)^2. \quad (\text{L.1})$$

On peut aussi définir la valeur  $\chi_{\text{red}}^2$  par :

$$\chi_{\text{red}}^2 = \chi^2/d, \quad (\text{L.2})$$

avec  $d = m - r$  le nombre de degrés de liberté. Les valeurs des  $\sigma_i$  sont à déterminer expérimentalement. Appliquer la méthode des moindres carrés revient donc aussi à minimiser  $\chi_{\text{red}}^2$ , on définit alors :

$$\chi_{\text{min}}^2 = \min_{p_1 \dots p_r} \chi_{\text{red}}^2. \quad (\text{L.3})$$

Lorsque  $\chi_{\text{min}}^2$  est trop grand devant 1, cela indique que le bruit résiduel de l'ajustement ne suit pas une loi normale et contient trop de mesures aberrantes. Notre modèle est donc rejetable. Si à l'inverse  $\chi_{\text{red}}^2$  est trop petit devant 1, alors cela indique que nos barres d'erreur  $\sigma_i$  sont trop conservatives [206].

Considérons  $n$  spectres ajustés à l'aide de la méthode des moindres carrés par un modèle qui dépend d'un paramètre  $p$ . Les valeurs et les incertitudes de ce paramètre, déterminées en ajustant les  $n$  spectres avec le modèle par la méthode des moindres carrés, sont notées respectivement  $q_1 \dots q_n$  et  $e_1 \dots e_n$ . On peut alors définir pour chaque estimation de  $p$  un poids  $w_i$ , tel que :

$$w_i = \frac{1/e_i^2}{\sum_{j=1}^n 1/e_j^2}. \quad (\text{L.4})$$

On en déduit la moyenne pondérée  $\overline{q_w}$  et l'écart-type pondéré  $\sigma_w$  de l'estimation du paramètre  $p$  par les  $n$  mesures, respectivement

$$\bar{q}_w = \sum_{i=1}^n w_i q_i, \quad (\text{L.5})$$

et

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{n'}{n' - 1} \sum_{i=1}^n w_i (q_i - \bar{q}_w)^2}, \quad (\text{L.6})$$

avec  $n'$  le nombre de poids  $w_i$  non nul. On peut enfin exprimer l'erreur-type pondérée d'un échantillon de  $n$  spectres tel que :

$$\text{se}_w = \sigma_w \sqrt{\sum_{i=1}^n w_i^2}. \quad (\text{L.7})$$

## ANNEXE M

### Sources de décalage de la fréquence centrale par effet de lentille gazeuse

Considérons en sortie de cavité la coupure d'un faisceau par une optique. On note  $W$  le rayon du faisceau au niveau de la coupure. Nous listons ci-dessous les expressions des différents décalages possibles de la fréquence centrale d'une raie moléculaire induits par l'effet de lentille gazeuse. Toutes ces expressions sont extraites de [153].

- **Coupure iris centrée** : dans le cas d'une coupure par une iris de rayon  $R$ , centrée sur l'axe optique du faisceau, le décalage sur la fréquence centrale induit par effet de lentille gazeuse est donné par

$$\Delta\nu_{\text{gl},1} = \Omega \frac{1}{2} \frac{1}{e^x - 1} \int_0^1 \frac{dy}{y(1+y)} (1 - e^{-xy}), \quad (\text{M.1})$$

avec

$$\Omega = -\frac{\gamma}{2} \frac{T}{\sqrt{2L/R}} \quad (\text{M.2})$$

et

$$x = \left( \frac{D}{2W} \right)^2, \quad (\text{M.3})$$

avec  $T = 0.02$  la transmission des miroirs,  $L = 3$  m la longueur de cavité,  $R = 100$  m le rayon de courbure du miroir de sortie,  $D$  le diamètre de l'ouverture coupant le faisceau en sortie de cavité,  $W \sim 1$  cm le rayon du faisceau au niveau de la coupure et  $\gamma$  la largeur homogène.

- **Largeur du faisceau et du mode de cavité non adapté** : en l'absence de diaphragme, si la largeur du faisceau  $W$  n'est pas adapté à la largeur du mode de cavité notée  $W_0$ , alors un décalage apparaît, donné par [153]

$$\Delta\nu_{\text{gl},2} = \frac{\Omega}{2} \ln \left( \frac{2(x+1)}{3x+1} \right), \quad (\text{M.4})$$

avec

$$x = (W_0/W)^2, \quad (\text{M.5})$$

- **Faisceau décentré par rapport au mode de cavité** : si le centre du faisceau est décalé d'une distance  $r_0$  par rapport au centre du mode de cavité, un décalage de la fréquence centrale apparaît, et est donné par

$$\Delta\nu_{\text{gl},3} = -\frac{\Omega}{16} \frac{r_0^2}{W^2}, \quad (\text{M.6})$$

- **Coupure diaphragme demi-plan** : on suppose que la moitié du faisceau est coupé par un diaphragme demi-plan, tournant autour de l'axe optique du faisceau (comme décrit dans [152,153]). Pour calculer ce décalage, on suppose que le faisceau a une forme gaussienne, que sa largeur est adaptée à celle du mode de cavité, mais que le faisceau est décentré par rapport au mode, d'une distance  $r_0$ . Le décalage de la fréquence centrale induit par cet effet est donné par

$$\Delta\nu_{\text{gl},4} = -\Omega \left[ \left( \frac{r_0}{4W} \right)^2 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{r_0}{W} \sin(\Delta\varphi) \right], \quad (\text{M.7})$$

avec  $\Delta\varphi$  terme décrit dans [153].

## ANNEXE N

### Dépendance de l'incertitude statistique sur la mesure de la fréquence centrale avec le SNR et la largeur de raie.

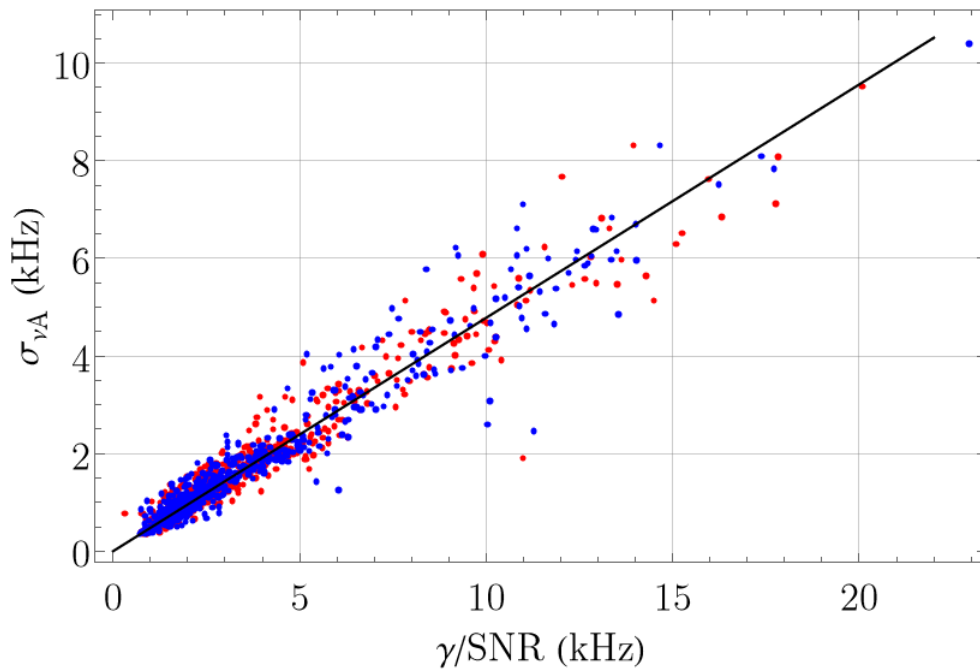


FIGURE N.1 – Incertitude statistique sur la fréquence centrale en fonction du rapport de la largeur de raie sur le SNR. Nous considérons les spectres aller et les spectres retour individuellement pour avoir la meilleure estimation sur la largeur contrairement au spectres allers-retours qui accentuent la déformation par échantillonnage à cause du moyennage du spectre aller et du spectre retour. Les données utilisées sont les spectres aller et les spectres retours des 57 mesures utilisées pour déterminées la fréquence centrale de la raie A (section 4.5.3). Il y a au total  $57 \times 10$  spectres allers (points rouges) et  $57 \times 10$  spectres retours (points bleus). La ligne noire correspond à l'ajustement par une fonction linéaire de tous les points. Sa pente est de 0,478 (0,002).



## ANNEXE O

### Étude de la déformation des spectres de l’ozone par modulation

Nous avons ajusté un spectre aller-retour d’ozone sondé avec le spectromètre du LERMA, à l’aide du modèle d’Arndt [124] défini comme dans [42] et sommé avec un polynôme d’ordre 1. Ce modèle permet de prendre en compte les déformations d’une lorentzienne par modulation. Nous comparons cet ajustement avec le modèle  $M_{2,1}$ . Les résultats sont présentés en figure O.1.

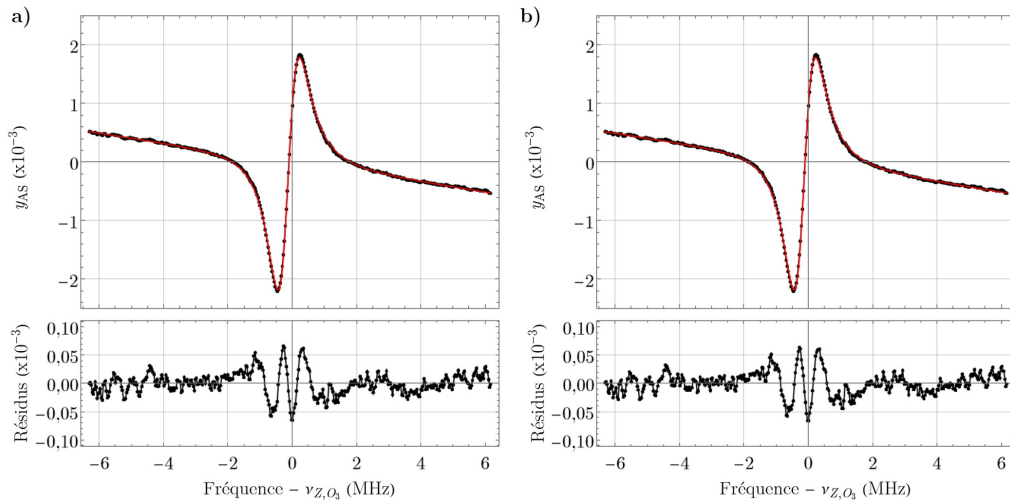


FIGURE O.1 – Étude d’un spectre aller-retour, ajusté par les modèles (a)  $M_{1,1}$  et (b) la somme du modèle d’Arndt comme défini dans [42] et d’un polynôme d’ordre 1. Conditions expérimentales : spectres allers-retours ; détection : harmonique 1 ; pression :  $\sim 0,26$  Pa ; puissance moyenne dans la cellule :  $\sim 2,8$  mW ; fréquence de modulation : 20 kHz ; déviation de fréquence : 100 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 31$  kHz ; Constante de temps ADS : 100 ms ; temps d’échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure :  $\sim 40$  s.

Les résidus obtenus sont quasiment identiques et des structures sont toujours présentes dans les résidus, malgré l’utilisation du modèle d’Arndt. Cela s’explique par une largeur HWHM typique de nos raies supérieures à 700 kHz, importantes devant la fréquence de déviation de 100 kHz. La déformation liée à la modulation peut donc être négligée.





## ANNEXE P

### Étude de la déformation par effet de traînage des spectres de l’ozone

Nous avons mené une étude pour évaluer l’effet de traînage décrit en section 3.4.3.2 (comme pour les spectres du méthanol en section 4.4.2.2). Pour cela, nous mesurons la raie Z en faisant varier la constante de temps de l’ADS de 3 ms à 10 s pour un temps d’échantillonnage fixé à 100 ms. Nous présentons en figure P.1 les largeurs HWHM et les fréquences centrales, issues de l’ajustement de différents spectres allers-retours ajustés avec le modèle  $M_{2,1}$ , en fonction du rapport entre la constante de temps de l’ADS  $\tau_D$  et le temps d’échantillonnage  $\Delta t$ . Les barres d’erreur correspondent à l’incertitude donnée par l’ajustement.

Les largeurs estimées montrées en figure P.1a) sont compatibles entre elles pour  $\tau_D/\Delta t_1 \lesssim 0,3$ , mais est légèrement plus importante lorsque  $\tau_D/\Delta t_1 \sim 1$ , indiquant que la déformation de nos raies liée à l’effet de traînage est visible sur nos mesures. Le pas en fréquence typique pour nos mesures est de  $\sim 31$  kHz, ce qui correspond à un décalage du spectre aller ou du spectre retour par effet de traînage de  $\sim 15$  kHz et à un élargissement du spectre aller ou retour de  $\sim 40$  kHz. On s’attend donc à ce que l’élargissement de la raie par effet de traînage soit compris entre plusieurs dizaines de kHz et la centaine de kHz, ce qui est comparable avec nos largeurs de raie non déformée par effet de traînage, de plusieurs centaines de kHz, lorsque  $\tau_D/\Delta t_1 \lesssim 0,3$  (voir figure P.1a)).

Nous avons tout de même vérifié que l’estimation de la fréquence centrale n’était pas impactée par l’effet de traînage. La figure P.1b) montre en effet que les fréquences centrales sont compatibles lorsque  $\tau_D/\Delta t_1 \leq 1$ . Le moyennage d’un spectre aller et d’un spectre retour devrait donc nous permettre de nous affranchir de cet effet. À partir de  $\tau_D/\Delta t_1 = 3$ , la raie est trop déformée pour pouvoir ajuster correctement la fréquence.

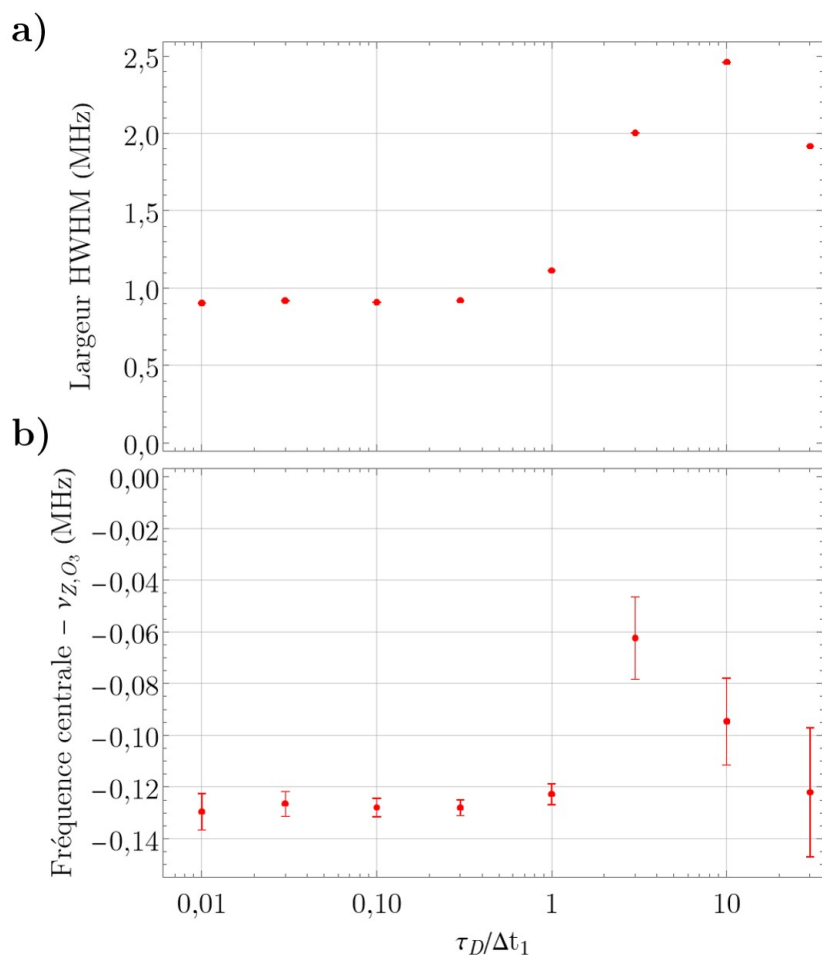


FIGURE P.1 – Étude de l'effet de traînage sur les raies moléculaires. Les largeurs de raie sont tracées en fonction du rapport de la constante de temps de l'ADS  $\tau_D$  et du temps d'échantillonnage  $\Delta t_1 = 100$  ms. Conditions expérimentales pour chaque mesure : 1 mesure (1 spectre aller-retour) ; détection : harmonique 1 ; pression :  $\sim 0,26$  Pa ; puissance moyenne dans la cellule :  $\sim 3$  mW ; fréquence de modulation : 20 kHz ; déviation de fréquence : 100 kHz ; pas en fréquence :  $\sim 31$  kHz ; Constante de temps ADS : 3 ms à 10 s ; temps d'échantillonnage : 100 ms ; durée totale de la mesure :  $\sim 40$  s.

## Bibliographie

- [1] S. Patra, M. Germann, J.-P. Karr, M. Haidar, L. Hilico, V. I. Korobov, F. M. J. Cozijn, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, and J. C. J. Koelemeij, “Proton-electron mass ratio from laser spectroscopy of  $\text{HD}^+$  at the part-per-trillion level,” *Science* **369**, 1238–1241 (2020).
- [2] H. L. Bethlem, M. Kajita, B. Sartakov, G. Meijer, and W. Ubachs, “Prospects for precision measurements on ammonia molecules in a fountain,” *The European Physical Journal Special Topics* **163**, 55–69 (2008).
- [3] A. Shelkownikov, R. J. Butcher, C. Chardonnet, and A. Amy-Klein, “Stability of the Proton-to-Electron Mass Ratio,” *Physical Review Letters* **100**, 150801 (2008).
- [4] G. Barontini, L. Blackburn, V. Boyer, F. Butuc-Mayer, X. Calmet, J. C. López-Urrutia, E. Curtis, B. Darquié, J. Dunningham, N. Fitch *et al.*, “Measuring the stability of fundamental constants with a network of clocks,” *EPJ Quantum Technology* **9**, 12 (2022).
- [5] E. Hinds, “Testing time reversal symmetry using molecules,” *Physica Scripta* **1997**, 34 (1997).
- [6] T. S. Roussy, L. Caldwell, T. Wright, W. B. Cairncross, Y. Shagam, K. B. Ng, N. Schlossberger, S. Y. Park, A. Wang, J. Ye *et al.*, “A new bound on the electron’s electric dipole moment,” arXiv preprint arXiv :2212.11841 (2022).
- [7] S. Albert, K. K. Albert, P. Lerch, and M. Quack, “Synchrotron-based highest resolution fourier transform infrared spectroscopy of naphthalene ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) and indole ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ ) and its application to astrophysical problems,” *Faraday discussions* **150**, 71–99 (2011).
- [8] O. Acef, “Metrological properties of  $\text{CO}_2/\text{OsO}_4$  optical frequency standard,” *Optics Communications* **134**, 479–486 (1997).
- [9] V. Bernard and P. E. Durand, “Spectral Purity and Long-Term Stability of  $\text{CO}_2$  Lasers at the Hertz Level,” .
- [10] V. Bernard, G. Nogues, C. Daussy, L. Constantin, and C. Chardonnet, “ $\text{CO}_2$  laser stabilized on narrow saturated absorption resonances of  $\text{CO}_2$ , improved absolute frequency measurements,” *Metrologia* **34**, 313–318 (1997).
- [11] P. E. Durand, G. Nogues, V. Bernard, A. Amy-Klein, and C. Chardonnet, “Slow-molecule detection in Doppler-free two-photon spectroscopy,” *Europhysics Letters (EPL)* **37**, 103–108 (1997).
- [12] C. Daussy, “Premier test de très haute précision de violation de la parité dans le spectre de la molécule chirale  $\text{CHFClBr}$ ,” Ph.D. thesis, Paris 13 (1999).

- 
- [13] C. Chardonnet, F. Guernet, G. Charton, and C. J. Bordé, “Ultrahigh-resolution saturation spectroscopy using slow molecules in an external cell,” *Applied Physics B Lasers and Optics* **59**, 333–343 (1994).
- [14] R. Butcher, B. Saubaméa, and C. Chardonnet, “Carbon Dioxide Laser Saturation Spectroscopy and the Hyperfine Structure of Monosubstituted Ozone  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ,” *Journal of Molecular Spectroscopy* **188**, 142–147 (1998).
- [15] A. Amy-Klein, A. Goncharov, C. Daussy, C. Grain, O. Lopez, G. Santarelli, and C. Chardonnet, “Absolute frequency measurement in the 28-THz spectral region with a femtosecond laser comb and a long-distance optical link to a primary standard,” *Applied Physics B* **78**, 25–30 (2004).
- [16] B. Chanteau, O. Lopez, W. Zhang, D. Nicolodi, B. Argence, F. Auguste, M. Abgrall, C. Chardonnet, G. Santarelli, B. Darquié, Y. Le Coq, and A. Amy-Klein, “Mid-infrared laser phase-locking to a remote near-infrared frequency reference for high-precision molecular spectroscopy,” *New Journal of Physics* **15**, 073003 (2013).
- [17] A. Amy-Klein, H. Vigué, and C. Chardonnet, “Absolute frequency measurement of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  laser lines with a femtosecond laser comb and new determination of the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  molecular constants and frequency grid,” *Journal of Molecular Spectroscopy* **228**, 206–212 (2004).
- [18] N. F. Ramsey, “A Molecular Beam Resonance Method with Separated Oscillating Fields,” *Physical Review* **78**, 695–699 (1950).
- [19] K. Gaul, M. G. Kozlov, T. A. Isaev, and R. Berger, “Chiral molecules as sensitive probes for direct detection of P-odd cosmic fields,” *Physical Review Letters* **125**, 123004 (2020).
- [20] N. Jones, “Frontier experiments : tough science,” *Nature* **481**, 14–17 (2012).
- [21] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. J. Bordé, and C. Chardonnet, “Limit on the Parity Nonconserving Energy Difference between the Enantiomers of a Chiral Molecule by Laser Spectroscopy,” *Physical Review Letters* **83**, 1554–1557 (1999).
- [22] M. Ziskind, C. Daussy, T. Marrel, and C. Chardonnet, “Improved sensitivity in the search for a parity-violating energy difference in the vibrational spectrum of the enantiomers of CHFCIBr,” *The European Physical Journal D* **20**, 219–225 (2002).
- [23] P. Schwerdtfeger, T. Saue, J. N. P. van Stralen, and L. Visscher, “Relativistic second-order many-body and density-functional theory for the parity-violation contribution to the C-F stretching mode in CHFCIBr,” *Physical Review A* **71**, 012103 (2005).
- [24] G. Machin, M. Sadli, J. Pearce, J. Engert, and R. Gavioso, “Towards realising the redefined kelvin,” *Measurement* **201**, 111725 (2022).
- [25] C. Lemarchand, M. Triki, B. Darquié, C. J. Bordé, C. Chardonnet, and C. Daussy, “Progress towards an accurate determination of the Boltzmann constant by Doppler spectroscopy,” *New Journal of Physics* **13**, 073028 (2011).
- [26] M. Triki, C. Lemarchand, B. Darquié, P. L. T. Sow, V. Roncin, C. Chardonnet, and C. Daussy, “Speed-dependent effects in  $\text{NH}_3$  self-broadened spectra : Towards the determination of the Boltzmann constant,” *Physical Review A* **85**, 062510 (2012).

- [27] C. Daussy, M. Guinet, A. Amy-Klein, K. Djerroud, Y. Hermier, S. Briaudeau, C. J. Bordé, and C. Chardonnet, "Direct Determination of the Boltzmann Constant by an Optical Method," *Physical Review Letters* **98**, 250801 (2007).
- [28] F. Rohart, S. Mejri, P. L. T. Sow, S. K. Tokunaga, C. Chardonnet, B. Darquié, H. Dinesan, E. Fasci, A. Castrillo, L. Gianfrani, and C. Daussy, "Absorption-line-shape recovery beyond the detection-bandwidth limit : Application to the precision spectroscopic measurement of the Boltzmann constant," *Physical Review A* **90**, 042506 (2014).
- [29] S. Mejri, P. L. T. Sow, O. Kozlova, C. Ayari, S. K. Tokunaga, C. Chardonnet, S. Briaudeau, B. Darquié, F. Rohart, and C. Daussy, "Measuring the Boltzmann constant by mid-infrared laser spectroscopy of ammonia," *Metrologia* **52**, S314–S323 (2015).
- [30] J. Fischer, B. Fellmuth, C. Gaiser, T. Zandt, L. Pitre, F. Sparasci, M. D. Plimmer, M. de Podesta, R. Underwood, G. Sutton, G. Machin, R. M. Gavioso, D. Maddonna Ripa, P. P. M. Steur, J. Qu, X. J. Feng, J. Zhang, M. R. Moldover, S. P. Benz, D. R. White, L. Gianfrani, A. Castrillo, L. Moretti, B. Darquié, E. Moufarej, C. Daussy, S. Briaudeau, O. Kozlova, L. Risegari, J. J. Segovia, M. C. Martín, and D. del Campo, "The Boltzmann project," *Metrologia* **55**, R1–R20 (2018).
- [31] A. Cournol, M. Manceau, M. Pierens, L. Lecordier, D. B. A. Tran, R. Santagata, B. Argence, A. Goncharov, O. Lopez, M. Abgrall, Y. Le Coq, R. Le Targat, H. Alvarez Martinez, W. K. Lee, D. Xu, P. E. Pottie, R. J. Hendricks, T. E. Wall, J. M. Bieniewska, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, A. Amy-Klein, S. K. Tokunaga, and B. Darquié, "A new experiment to test parity symmetry in cold chiral molecules using vibrational spectroscopy," *Quantum Electronics* **49**, 288–292 (2019).
- [32] M. R. Fiechter, P. A. Haase, N. Saleh, P. Soulard, B. Tremblay, R. W. Havenith, R. G. Timmermans, P. Schwerdtfeger, J. Crassous, B. Darquié *et al.*, "Toward detection of the molecular parity violation in chiral Ru(acac)<sub>3</sub> and Os(acac)<sub>3</sub>," *The Journal of Physical Chemistry Letters* **13**, 10011–10017 (2022).
- [33] B. Darquié, C. Stoeffler, A. Shelkovnikov, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, S. Zrig, L. Guy, J. Crassous, P. Soulard, P. Asselin, T. R. Huet, P. Schwerdtfeger, R. Bast, and T. Saue, "Progress toward the first observation of parity violation in chiral molecules by high-resolution laser spectroscopy," *Chirality* **22**, 870–884 (2010).
- [34] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum cascade laser," *Science* **264**, 553–556 (1994).
- [35] D. Jung, S. Bank, M. L. Lee, and D. Wasserman, "Next-generation mid-infrared sources," *Journal of Optics* **19**, 123001 (2017).
- [36] J. Haas and B. Mizaikoff, "Advances in Mid-Infrared Spectroscopy for Chemical Analysis," *Annual Review of Analytical Chemistry* **9**, 45–68 (2016).
- [37] F. K. Tittel, D. Richter, and A. Fried, "Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy," in "Solid-State Mid-Infrared Laser Sources," , vol. 89, I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov, eds. (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003), pp. 458–529. Series Title : Topics in Applied Physics.
- [38] P. L. T. Sow, S. Mejri, S. K. Tokunaga, O. Lopez, A. Goncharov, B. Argence, C. Chardonnet, A. Amy-Klein, C. Daussy, and B. Darquié, "A widely tunable 10-

- $\mu\text{m}$  quantum cascade laser phase-locked to a state-of-the-art mid-infrared reference for precision molecular spectroscopy,” *Applied Physics Letters* **104**, 264101 (2014).
- [39] T. Fortier and E. Baumann, “20 years of developments in optical frequency comb technology and applications,” *Communications Physics* **2**, 153 (2019).
- [40] B. Argence, B. Chanteau, O. Lopez, D. Nicolodi, M. Abgrall, C. Chardonnet, C. Daussy, B. Darquié, Y. Le Coq, and A. Amy-Klein, “Quantum cascade laser frequency stabilization at the sub-Hz level,” *Nature Photonics* **9**, 456–460 (2015).
- [41] R. Santagata, D. B. A. Tran, B. Argence, O. Lopez, S. K. Tokunaga, F. Wiotte, H. Mouhamad, A. Goncharov, M. Abgrall, Y. Le Coq, H. Alvarez-Martinez, R. Le Targat, W. K. Lee, D. Xu, P.-E. Pottie, B. Darquié, and A. Amy-Klein, “High-precision methanol spectroscopy with a widely tunable SI-traceable frequency-comb-based mid-infrared QCL,” *Optica* **6**, 411 (2019).
- [42] D. B. A. Tran, “Widely tunable and SI-traceable frequency-comb-stabilised mid-infrared quantum cascade laser : application to high precision spectroscopic measurements of polyatomic molecules,” Ph.D. thesis, Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité ; Laboratoire de Physique des Lasers (2019).
- [43] Y. Gong, L. Bu, B. Yang, and F. Mustafa, “High Repetition Rate Mid-Infrared Differential Absorption Lidar for Atmospheric Pollution Detection,” *Sensors* **20**, 2211 (2020).
- [44] M. De Mazière, A. M. Thompson, M. J. Kurylo, J. D. Wild, G. Bernhard, T. Blumenstock, G. O. Braathen, J. W. Hannigan, J.-C. Lambert, T. Leblanc, T. J. McGee, G. Nedoluha, I. Petropavlovskikh, G. Seckmeyer, P. C. Simon, W. Steinbrecht, and S. E. Strahan, “The Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC) : history, status and perspectives,” *Atmospheric Chemistry and Physics* **18**, 4935–4964 (2018).
- [45] Y. Sun, M. Palm, C. Weinzierl, C. Petri, J. Notholt, Y. Wang, and C. Liu, “Sensitivity of instrumental line shape monitoring for the ground-based high-resolution ftir spectrometer with respect to different optical attenuators,” *Atmospheric Measurement Techniques* **10**, 989–997 (2017).
- [46] D. M. Slocum, T. M. Goyette, R. H. Giles, and W. E. Nixon, “Experimental determination of terahertz atmospheric absorption parameters,” (Baltimore, Maryland, United States, 2015), p. 948300.
- [47] F. Hase, P. Demoulin, A. Sauval, G. Toon, P. Bernath, A. Goldman, J. Hannigan, and C. Rinsland, “An empirical line-by-line model for the infrared solar transmittance spectrum from 700 to 5000  $\text{cm}^{-1}$ ,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **102**, 450–463 (2006).
- [48] N. Ngo, D. Lisak, H. Tran, and J.-M. Hartmann, “An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **129**, 89–100 (2013).
- [49] R. Hashemi, I. E. Gordon, H. Tran, R. V. Kochanov, E. V. Karlovets, Y. Tan, J. Lamouroux, N. H. Ngo, and L. S. Rothman, “Revising the line-shape parameters for air- and self-broadened  $\text{CO}_2$  lines toward a sub-percent accuracy level,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **256**, 107283 (2020).

- [50] T. Zanon-Willette, M. Minissale, H. Elandaloussi, P. Jeseck, C. Rouille, C. Boursier, and C. Janssen, “Towards doppler-free spectroscopy of  $O_3$  isotopes at 28 THz with a quantum cascade laser locked to a stabilized frequency comb reference,” in “2017 Joint Conference of the European Frequency and Time Forum and IEEE International Frequency Control Symposium (EFTF/IFCS),” (IEEE, Besancon, France, 2017), pp. 423–424.
- [51] J. B. McManus, “Application of quantum cascade lasers to high-precision atmospheric trace gas measurements,” *Optical Engineering* **49**, 111124 (2010).
- [52] E. J. Steig, V. Gkinis, A. J. Schauer, S. W. Schoenemann, K. Samek, J. Hoffnagle, K. J. Dennis, and S. M. Tan, “Calibrated high-precision  $^{17}O$ -excess measurements using cavity ring-down spectroscopy with laser-current-tuned cavity resonance,” *Atmospheric Measurement Techniques* **7**, 2421–2435 (2014).
- [53] E. Cantin, M. Tønnes, R. Le Targat, A. Amy-Klein, O. Lopez, and P.-E. Pottie, “An accurate and robust metrological network for coherent optical frequency dissemination,” *New Journal of Physics* **23**, 053027 (2021).
- [54] E. Rubiola and F. Vernotte, “The Companion of Enrico’s Chart for Phase Noise and Two-Sample Variances,” (2022).
- [55] W. J. Riley, “Handbook of Frequency Stability Analysis,” .
- [56] D. Chambon, S. Bize, M. Lours, F. Narbonneau, H. Marion, A. Clairon, G. Santarelli, A. Luiten, and M. Tobar, “Design and realization of a flywheel oscillator for advanced time and frequency metrology,” *Review of Scientific Instruments* **76**, 094704 (2005).
- [57] J. Guéna, M. Abgrall, D. Rovera, P. Laurent, B. Chupin, M. Lours, G. Santarelli, P. Rosenbusch, M. E. Tobar, R. Li, K. Gibble, A. Clairon, and S. Bize, “Progress in Atomic Fountains at LNE-SYRTE,” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* **59**, 391–409 (2012).
- [58] S. Bize, P. Laurent, P. Rosenbusch, J. Guéna, D. Rovera, M. Abgrall, G. Santarelli, P. Lemonde, F. Chapelet, P. Wolf, C. Mandache, A. Luiten, M. Tobar, and C. Salomon, “Réalisation et diffusion de la seconde au LNE-SYRTE fondées sur l’utilisation d’horloges en fontaine atomique,” **2009**.
- [59] G. D. Rovera, S. Bize, B. Chupin, J. Guéna, P. Laurent, P. Rosenbusch, P. Urich, and M. Abgrall, “UTC(OP) based on LNE-SYRTE atomic fountain primary frequency standards,” *Metrologia* **53**, S81–S88 (2016).
- [60] S. Bize, P. Laurent, M. Abgrall, H. Marion, I. Maksimovic, L. Cacciapuoti, J. Grünert, C. Vian, F. P. dos Santos, P. Rosenbusch, P. Lemonde, G. Santarelli, P. Wolf, A. Clairon, A. Luiten, M. Tobar, and C. Salomon, “Cold atom clocks and applications,” *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **38**, S449–S468 (2005).
- [61] R. Le Targat and M. Abgrall, “Communication privée,” (2022).
- [62] B. Argence, E. Prevost, T. Lévêque, R. Le Goff, S. Bize, P. Lemonde, and G. Santarelli, “Prototype of an ultra-stable optical cavity for space applications,” *Optics Express* **20**, 25409 (2012).
- [63] H. Jiang, “Development of ultra-stable laser sources and long-distance optical link via telecommunication networks,” Ph.D. thesis, Université Paris-Nord-Paris XIII (2010).

- [64] J. J. McFerran, D. V. Magalhães, C. Mandache, J. Millo, W. Zhang, Y. Le Coq, G. Santarelli, and S. Bize, “Laser locking to the clock transition with fractional frequency instability,” *Optics letters* **37**, 3477–3479 (2012).
- [65] C. Lisdat, G. Grosche, N. Quintin, C. Shi, S. Raupach, C. Grebing, D. Nicolodi, F. Stefani, A. Al-Masoudi, S. Dörscher, S. Häfner, J.-L. Robyr, N. Chiodo, S. Bilicki, E. Bookjans, A. Koczwara, S. Koke, A. Kuhl, F. Wiotte, F. Meynadier, E. Camisard, M. Abgrall, M. Lours, T. Legero, H. Schnatz, U. Sterr, H. Denker, C. Chardonnet, Y. Le Coq, G. Santarelli, A. Amy-Klein, R. Le Targat, J. Lodewyck, O. Lopez, and P.-E. Pottie, “A clock network for geodesy and fundamental science,” *Nature Communications* **7**, 12443 (2016).
- [66] S. Donadello, C. Clivati, A. Meda, S. Virzì, M. Genovese, F. Levi, A. Mura, M. Pittaluga, Z. Yuan, A. J. Shields, M. Lucamarini, I. P. Degiovanni, and D. Calonico, “Atomic Clocks Technologies Supporting Twin-Field QKD in a Real World,” in “Quantum 2.0 Conference and Exhibition,” (Optica Publishing Group, Boston, MA, 2022), p. QTu4C.3.
- [67] J. Friebe, M. Riedmann, T. Wübbena, A. Pape, H. Kelkar, W. Ertmer, O. Terra, U. Sterr, S. Weyers, G. Grosche, H. Schnatz, and E. M. Rasel, “Remote frequency measurement of the  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  transition in laser-cooled  $^{24}\text{Mg}$ ,” *New Journal of Physics* **13**, 125010 (2011).
- [68] A. Matveev, C. G. Parthey, K. Predehl, J. Alnis, A. Beyer, R. Holzwarth, T. Udem, T. Wilken, N. Kolachevsky, M. Abgrall, D. Rovera, C. Salomon, P. Laurent, G. Grosche, O. Terra, T. Legero, H. Schnatz, S. Weyers, B. Altschul, and T. W. Hänsch, “Precision Measurement of the Hydrogen 1S - 2S Frequency via a 920-km Fiber Link,” *Physical Review Letters* **110**, 230801 (2013).
- [69] G. Inero, S. Borri, D. Calonico, P. C. Pastor, C. Clivati, D. D’Ambrosio, P. De Natale, M. Inguscio, F. Levi, and G. Santambrogio, “Measuring molecular frequencies in the 1–10  $\mu\text{m}$  range at 11-digits accuracy,” *Scientific Reports* **7**, 12780 (2017).
- [70] <http://refimeve.fr/index.php/en/> .
- [71] E. Cantin, “Communication privée,” (2022).
- [72] A. Bercy, “Liens ultra-stables par fibres optiques : déploiement vers plusieurs utilisateurs distants, étude des limites fondamentales et technologiques et nouvelles applications,” Ph.D. thesis, Université Sorbonne Paris Cité (2015).
- [73] M. Tonnes, “Réseaux de liens fibrés en métrologie pour la dissémination de fréquence : étude, exploitation, et sensibilités à l’effet sagnac et autres perturbations terrestres,” Ph.D. thesis, Université Paris sciences et lettres (2022).
- [74] N. Chiodo, N. Quintin, F. Stefani, F. Wiotte, E. Camisard, C. Chardonnet, G. Santarelli, A. Amy-Klein, P.-E. Pottie, and O. Lopez, “Cascaded optical fiber link using the internet network for remote clocks comparison,” *Optics Express* **23**, 33927 (2015).
- [75] O. Lopez, B. Chanteau, A. Bercy, D. Nicolodi, W. Zhang, B. Argence, M. Abgrall, A. Haboucha, A. Kanj, D. Rovera, J. Achkar, P.-E. Pottie, B. Darquié, C. Chardonnet, Y. L. Coq, G. Santarelli, and A. Amy-Klein, “Ultra-stable long distance optical frequency distribution using the Internet fiber network and application to high-precision molecular spectroscopy,” *Journal of Physics : Conference Series* **467**, 012002 (2013).



- [76] M. B. K. Tønnes, F. Schuller, E. Cantin, O. Lopez, R. Le Targat, A. Amy-Klein, and P.-É. Pottie, “Coherent fiber links operated for years : Effect of missing data,” *Metrologia* **59**, 065004 (2022).
- [77] F. Narbonneau, “Dissémination ultra-stable d’étalons de fréquence par fibre optique du réseau télécom métropolitain,” Ph.D. thesis, Rennes 1 (2007).
- [78] A. Bercy, S. Guellati-Khelifa, F. Stefani, G. Santarelli, C. Chardonnet, P.-E. Pottie, O. Lopez, and A. Amy-Klein, “In-line extraction of an ultrastable frequency signal over an optical fiber link,” *Journal of the Optical Society of America B* **31**, 678 (2014).
- [79] B. Argence and F. Nez, “Communication privée,” (2022).
- [80] D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall, and S. T. Cundiff, “Carrier-Envelope Phase Control of Femtosecond Mode-Locked Lasers and Direct Optical Frequency Synthesis,” *Science* **288**, 635–639 (2000).
- [81] A. Schliesser, N. Picqué, and T. W. Hänsch, “Mid-infrared frequency combs,” *Nature Photonics* **6**, 440–449 (2012).
- [82] E. Ding, W. H. Renninger, F. W. Wise, P. Grellu, E. Shlizerman, and J. N. Kutz, “High-Energy Passive Mode-Locking of Fiber Lasers,” *International Journal of Optics* **2012**, 1–17 (2012).
- [83] P. Grellu and J. M. Soto-Crespo, “Multisoliton states and pulse fragmentation in a passively mode-locked fibre laser,” *Journal of Optics B : Quantum and Semiclassical Optics* **6**, S271–S278 (2004).
- [84] D. Noske, N. Pandit, and J. Taylor, “Subpicosecond soliton pulse formation from self-mode-locked erbium fibre laser using intensity dependent polarisation rotation,” *Electronics Letters* **28**, 2185 (1992).
- [85] M. E. Fermann, M. L. Stock, M. J. Andrejco, and Y. Silberberg, “Passive mode locking by using nonlinear polarization evolution in a polarization-maintaining erbium-doped fiber,” *Optics Letters* **18**, 894 (1993).
- [86] R. Ell, J. R. Birge, M. Araghchini, and F. X. Kärtner, “Carrier-envelope phase control by a composite plate,” *Optics Express* **14**, 5829 (2006).
- [87] K. Gürel, V. J. Wittwer, S. Hakobyan, S. Schilt, and T. Südmeyer, “Carrier envelope offset frequency detection and stabilization of a diode-pumped mode-locked Ti :sapphire laser,” *Optics Letters* **42**, 1035 (2017).
- [88] T. Matniyaz, “Free-space npr mode locked erbium doped fiber laser based frequency comb for optical frequency measurement,” arXiv preprint arXiv :1802.10183 (2018).
- [89] J. Jiang, A. Ruehl, I. Hartl, and M. E. Fermann, “Tunable Coherent Raman Soliton Generation with a Tm-Fiber System,” in “CLEO : 2011 - Laser Applications to Photonic Applications,” (OSA, Baltimore, Maryland, 2011), p. CThBB5.
- [90] M. C. Stumpf, S. Pekarek, A. E. H. Oehler, T. Südmeyer, J. M. Dudley, and U. Keller, “Self-referencable frequency comb from a 170-fs, 1.5- $\mu\text{m}$  solid-state laser oscillator,” *Applied Physics B* **99**, 401–408 (2010).
- [91] H. Telle, B. Lipphardt, and J. Stenger, “Kerr-lens, mode-locked lasers as transfer oscillators for optical frequency measurements,” *Applied Physics B : Lasers and Optics* **74**, 1–6 (2002).

- 
- [92] Wei Zhang, M. Lours, M. Fischer, R. Holzwarth, G. Santarelli, and Y. L. Coq, “Characterizing a fiber-based frequency comb with electro-optic modulator,” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* **59**, 432–438 (2012).
- [93] S. Droste, G. Ycas, B. R. Washburn, I. Coddington, and N. R. Newbury, “Optical Frequency Comb Generation based on Erbium Fiber Lasers,” *Nanophotonics* **5**, 196–213 (2016).
- [94] N. R. Newbury and W. C. Swann, “Low-noise fiber-laser frequency combs (Invited),” *Journal of the Optical Society of America B* **24**, 1756 (2007).
- [95] G. Zhou, M. Xin, F. X. Kaertner, and G. Chang, “Timing jitter of Raman solitons,” *Optics Letters* **40**, 5105 (2015).
- [96] W. Liu, C. Li, Z. Zhang, F. X. Kärtner, and G. Chang, “Self-phase modulation enabled, wavelength-tunable ultrafast fiber laser sources : An energy scalable approach,” *Optics Express* **24**, 15328 (2016).
- [97] G. Moille, X. Lu, A. Rao, Q. Li, D. A. Westly, L. Ranzani, S. B. Papp, M. Soltani, and K. Srinivasan, “Kerr-Microresonator Soliton Frequency Combs at Cryogenic Temperatures,” *Physical Review Applied* **12**, 034057 (2019).
- [98] Q.-F. Yang, Q.-X. Ji, L. Wu, B. Shen, H. Wang, C. Bao, Z. Yuan, and K. Vahala, “Dispersive-wave induced noise limits in miniature soliton microwave sources,” *Nature Communications* **12**, 1442 (2021).
- [99] G. Di Domenico, S. Schilt, and P. Thomann, “Simple approach to the relation between laser frequency noise and laser line shape,” *Applied Optics* **49**, 4801 (2010).
- [100] N. Bucalovic, V. Dolgovskiy, C. Schori, P. Thomann, G. Di Domenico, and S. Schilt, “Experimental validation of a simple approximation to determine the linewidth of a laser from its frequency noise spectrum,” *Applied Optics* **51**, 4582 (2012).
- [101] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, vol. 64 of *Springer Series in Optical Sciences* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999).
- [102] J.-J. Zondy, D. Touahri, and O. Acef, “Absolute value of the  $d_{36}$  nonlinear coefficient of  $\text{AgGaS}_2$  : Prospect for a low-threshold doubly resonant oscillator-based 3 : 1 frequency divider,” *Journal of the Optical Society of America B* **14**, 2481 (1997).
- [103] J.-J. Zondy, “Communication privée,” (2022).
- [104] B. Boulanger and J. Zyss, “Nonlinear optical properties,” (2006).
- [105] J.-J. Zondy, “Experimental investigation of single and twin aggregate crystals for CW 10.2  $\mu\text{m}$  SHG,” *Optics Communications* **119**, 320–326 (1995).
- [106] G. C. Catella, L. R. Shiozawa, J. R. Hietanen, R. C. Eckardt, R. K. Route, R. S. Feigelson, D. G. Cooper, and C. L. Marquardt, “Mid-IR absorption in  $\text{AgGaSe}_2$  optical parametric oscillator crystals,” .
- [107] G. D. Boyd and D. A. Kleinman, “Parametric Interaction of Focused Gaussian Light Beams,” *Journal of Applied Physics* **39**, 3597–3639 (1968).
- [108] J. Taylor, S. Datta, A. Hati, C. Nelson, F. Quinlan, A. Joshi, and S. Diddams, “Characterization of Power-to-Phase Conversion in High-Speed P-I-N Photodiodes,” *IEEE Photonics Journal* **3**, 140–151 (2011).

- [109] T. M. Fortier, F. Quinlan, A. Hati, C. Nelson, J. A. Taylor, Y. Fu, J. Campbell, and S. A. Diddams, “Photonic microwave generation with high-power photodiodes,” *Optics Letters* **38**, 1712 (2013).
- [110] Z. Song, Z. Zhou, J. Huang, X. Zou, C. Yang, and B. Chen, “Analysis of AM-to-PM conversion in MUTC photodiodes based on an equivalent circuit model,” *Optics Express* **29**, 33582 (2021).
- [111] A. Foltynowicz, P. Masłowski, T. Ban, F. Adler, K. Cossel, T. Briles, and J. Ye, “Optical frequency comb spectroscopy,” *Faraday discussions* **150**, 23–31 (2011).
- [112] S. Le Tual, P. N. Singh, C. Curis, and P. Dautriche, “22.3 A 20GHz-BW 6b 10GS/s 32mW time-interleaved SAR ADC with Master T&H in 28nm UTBB FDSOI technology,” in “2014 IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers (ISSCC),” (IEEE, 2014), pp. 382–383.
- [113] J.-D. Deschênes and J. Genest, “Heterodyne beats between a continuous-wave laser and a frequency comb beyond the shot-noise limit of a single comb mode,” *Physical Review A* **87**, 023802 (2013).
- [114] M. Risaro, P. Savio, M. Pizzocaro, F. Levi, D. Calonico, and C. Clivati, “Improving the Resolution of Comb-Based Frequency Measurements Using a Track-And-Hold Amplifier,” *Physical Review Applied* **18**, 064010 (2022).
- [115] I. V. Hertel and C.-P. Schulz, *Atoms, molecules and optical physics* (Springer, 2014).
- [116] C. J. Bordé, “On the theory of linear absorption line shapes in gases,” *Comptes Rendus Physique* **10**, 866–882 (2009).
- [117] C. J. Bordé, J. L. Hall, C. V. Kunasz, and D. G. Hummer, “Saturated absorption line shape : Calculation of the transit-time broadening by a perturbation approach,” *Physical Review A* **14**, 236–263 (1976).
- [118] V. Letokhov, “Saturation spectroscopy,” *High-Resolution Laser Spectroscopy* pp. 95–171 (2005).
- [119] E. Vicentini, A. Gambetta, N. Coluccelli, E. Fasci, A. Castrillo, L. Gianfrani, V. Di Sarno, P. Maddaloni, A. Ceausu-Velcescu, P. De Natale, Y. Wang, T. T. Fernandez, P. Laporta, and G. Galzerano, “Rovibrational fine structure and transition dipole moment of CF<sub>3</sub>H by frequency-comb-assisted saturated spectroscopy at 8.6 μm,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **217**, 373–379 (2018).
- [120] J. B. McManus, P. L. Kebabian, and M. S. Zahniser, “Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy,” *Applied Optics* **34**, 3336 (1995).
- [121] A. De Marchi, ed., *Frequency Standards and Metrology : Proceedings of the Fourth Symposium, Ancona, Italy, September 5 – 9, 1988* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1989).
- [122] C. Grain, “Fringes de ramsey à deux photons sur un jet supersonique de SF<sub>6</sub> à 10,6 μm : augmentation de la sensibilité de détection et de la résolution, comparaison à la fontaine à césium par laser femtoseconde,” Ph.D. thesis, Paris 13 (2004).
- [123] S. Schilt, L. Thévenaz, and P. Robert, “Wavelength Modulation Spectroscopy : Combined Frequency and Intensity Laser Modulation,” *Applied Optics* **42**, 6728 (2003).
- [124] R. Arndt, “Analytical Line Shapes for Lorentzian Signals Broadened by Modulation,” *Journal of Applied Physics* **36**, 2522–2524 (1965).

- [125] F. Rohart, “Overcoming the detection bandwidth limit in precision spectroscopy : The analytical apparatus function for a stepped frequency scan,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **187**, 490–504 (2017).
- [126] W. Batrla, H. E. Matthews, K. M. Menten, and C. M. Walmsley, “Detection of strong methanol masers towards galactic H II regions,” *Nature* **326**, 49–51 (1987).
- [127] H. Singh, Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes, and J. Snow, “Evidence from the pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds,” **410** (2001).
- [128] X. Tie, A. Guenther, and E. Holland, “Biogenic methanol and its impacts on tropospheric oxidants,” *Geophysical Research Letters* **30** (2003).
- [129] J. C. Pearson, C. S. Brauer, B. J. Drouin, and L.-H. Xu, “The rotational spectrum of methanol in the third excited torsional state,” *Canadian Journal of Physics* **87**, 449–467 (2009).
- [130] L. H. Coudert, C. Gutlé, T. R. Huet, J.-U. Grabow, and S. A. Levshakov, “Spin-torsion effects in the hyperfine structure of methanol,” *The Journal of Chemical Physics* **143**, 044304 (2015).
- [131] B. Lankhaar, G. C. Groenenboom, and A. van der Avoird, “Hyperfine interactions and internal rotation in methanol,” *The Journal of Chemical Physics* **145**, 244301 (2016).
- [132] S. Y. Tochitsky and R. J. Butcher, “Precise measurements of line broadening and line shifts in low-pressure gases using a heterodyne CO<sub>2</sub> laser spectrometer : Applications to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH,” *Journal of the Optical Society of America B* **15**, 1392 (1998).
- [133] Z.-D. Sun, R. M. Lees, and L.-H. Xu, “Saturation-dip measurements for the  $\nu_8$  CO stretching band of CH<sub>3</sub>OH with a CO<sub>2</sub>-laser-microwave-sideband spectrometer,” *JOSA B* **23**, 2398–2417 (2006).
- [134] Z. X. Jiu, D. L. Zuo, L. Miao, Z. H. Cheng, and C. C. Qi, “Pulsed CH<sub>3</sub>OH Terahertz Laser Emission Pumped by a TEA CO<sub>2</sub> Laser,” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* (2010).
- [135] S. Levshakov, M. Kozlov, and D. Reimers, “Methanol as a tracer of fundamental constants,” *The Astrophysical Journal* **738**, 26 (2011).
- [136] M. Daprà, C. Henkel, S. A. Levshakov, K. M. Menten, S. Muller, H. L. Bethlem, S. Leurini, A. V. Lapinov, and W. Ubachs, “Testing the variability of the proton-to-electron mass ratio from observations of methanol in the dark cloud core L1498,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **472**, 4434–4443 (2017).
- [137] J. L. McHale, *Molecular spectroscopy* (CRC Press, 2017).
- [138] G. Moruzzi, *Microwave, infrared, and laser transitions of methanol atlas of assigned lines from 0 to 1258 cm<sup>-1</sup>* (CRC Press, 2018).
- [139] R. Lees, L.-H. Xu, J. Johns, B. Winnewisser, and M. Lock, “Rotation–torsion–vibration term-value mapping for CH<sub>3</sub>OH : Torsion-mediated doorways and corridors for intermode population transfer,” *Journal of Molecular Spectroscopy* **243**, 168–181 (2007).
- [140] P. Jansen, I. Kleiner, L.-H. Xu, W. Ubachs, and H. L. Bethlem, “Sensitivity of transitions in internal rotor molecules to a possible variation of the proton-to-electron mass ratio,” *Physical Review A* **84**, 062505 (2011).

- [141] L.-H. Xu, R. Lees, P. Wang, L. Brown, I. Kleiner, and J. Johns, “New assignments, line intensities, and HITRAN database for CH<sub>3</sub>OH at 10 $\mu$ m,” *Journal of Molecular Spectroscopy* **228**, 453–470 (2004).
- [142] I. Mukhopadhyay, R. M. Lees, W. Lewis-Bevan, and J. W. C. Johns, “Fourier transform spectroscopy of the CO-stretching band of C-13 methanol in the torsional ground state,” *The Journal of Chemical Physics* **102**, 6444–6455 (1995).
- [143] I. Gordon, L. Rothman, R. Hargreaves, R. Hashemi, E. Karlovets, F. Skinner, E. Conway, C. Hill, R. Kochanov, Y. Tan *et al.*, “The HITRAN2020 molecular spectroscopic database,” *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer* **277**, 107949 (2022).
- [144] R. Lees, I. Mukhopadhyay, and J. Johns, “Assignment of IR transitions and FIR laser lines from torsionally excited CH<sub>3</sub>OH,” *Optics Communications* **55**, 127–130 (1985).
- [145] G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carnesecchi, R. Lees, I. Mukhopadhyay, and J. Johns, “Fourier spectrum of CH<sub>3</sub>OH between 950 and 1100 cm<sup>-1</sup>,” *Infrared Physics* **29**, 583–606 (1989).
- [146] I. Mukhopadhyay and R. Lees, “High-resolution spectroscopy of methanol : Coriolis resonance and far infrared laser identification,” *Optics Communications* **97**, 194–198 (1993).
- [147] Z.-D. Sun, F. Matsushima, S. Tsunekawa, and K. Takagi, “Sub-Doppler spectroscopy of the C-O stretching fundamental band of methanol by use of microwave sidebands of CO<sub>2</sub> laser lines,” *Journal of the Optical Society of America B* **17**, 2068 (2000).
- [148] Z.-D. Sun, T. Mizuochi, M. Kaneko, Y. Moriwaki, F. Matsushima, and K. Takagi, “Sub-Doppler Spectroscopy by Use of Microwave Sidebands of CO<sub>2</sub> Laser Lines Applied to the C-O Stretching Fundamental Band of Methanol,” *Molecules* **8**, 92–102 (2003).
- [149] Z.-D. Sun, S. Ishikuro, Y. Moriwaki, F. Matsushima, S. Tsunekawa, and K. Takagi, “Sub-Doppler Measurements of  $\nu_{CO}=1\leftarrow 0$ , K=0, A/E Lines of Methanol with Microwave Sidebands of CO<sub>2</sub> Laser Lines,” *Journal of Molecular Spectroscopy* **211**, 162–166 (2002).
- [150] C. Chardonnet, “Spectroscopie de saturation de haute précision et sensibilité en champ laser fort : applications aux molécules OsO<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> et CO<sub>2</sub> et à la métrologie des fréquences,” Ph.D. thesis, Paris 13 (1989).
- [151] J. Hall and C. J. Bordé, “Shift and broadening of saturated absorption resonances due to curvature of the laser wave fronts,” *Applied Physics Letters* **29**, 788–790 (1976).
- [152] O. Acef, “CO<sub>2</sub>/OsO<sub>4</sub> lasers as frequency standards in the 29 THz range,” *IEEE transactions on instrumentation and measurement* **46**, 162–165 (1997).
- [153] V. Alekseev, D. Krylova, and O. Acef, “Frequency shifts of laser standards with external absorbing cell in Fabry–Perot cavity,” *Optics Communications* **174**, 163–174 (2000).
- [154] A. Clairon, O. Acef, C. Chardonnet, and C. J. Bordé, “State-of-the-art for high accuracy frequency standards in the 28 THz range using saturated absorption resonances of OsO<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>,” in “Frequency Standards and Metrology : Proceedings

- of the Fourth Symposium, Ancona, Italy, September 5–9, 1988,” (Springer, 1989), pp. 212–221.
- [155] V. P. Gubin and S. Y. Otrokhov, “Influence of a gas lens on the profile of a narrow resonance in a cell and in an interferometer,” *Soviet Journal of Quantum Electronics* **19**, 1653 (1989).
- [156] E. N. Bazarov, G. A. Gerasimov, V. P. Gubin, S. Y. Otrokhov, A. I. Sazonov, N. I. Starostin, and V. Fomin, “Frequency shifts of a narrow resonance of  $\text{O}_2$  in an external interferometer due to self-focusing of radiation,” *Soviet Journal of Quantum Electronics* **21**, 695 (1991).
- [157] F. Riehle, *Frequency standards : basics and applications* (John Wiley & Sons, 2006).
- [158] J. L. Hall, C. J. Bordé, and K. Uehara, “Direct Optical Resolution of the Recoil Effect Using Saturated Absorption Spectroscopy,” *Physical Review Letters* **37**, 1339–1342 (1976).
- [159] N. Vanhaecke and O. Dulieu, “Precision measurements with polar molecules : The role of the black body radiation,” *Molecular Physics* **105**, 1723–1731 (2007).
- [160] J. Staehelin, N. R. P. Harris, C. Appenzeller, and J. Eberhard, “Ozone trends : A review,” *Reviews of Geophysics* **39**, 231–290 (2001).
- [161] F. Anwar, F. N. Chaudhry, S. Nazeer, N. Zaman, and S. Azam, “Causes of Ozone Layer Depletion and Its Effects on Human : Review,” *Atmospheric and Climate Sciences* **06**, 129–134 (2016).
- [162] P. A. Newman, E. R. Nash, S. R. Kawa, S. A. Montzka, and S. M. Schauffler, “When will the Antarctic ozone hole recover?” *Geophysical Research Letters* **33**, L12814 (2006).
- [163] M. H. Thiemens, “History and applications of mass-independent isotope effects,” *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **34**, 217–262 (2006).
- [164] K. Mauersberger, D. Krankowsky, C. Janssen, and R. Schinke, “Assessment of the ozone isotope effect,” in “Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics,” , vol. 50 (Elsevier, 2005), pp. 1–54.
- [165] F. L. Bartman, W. R. Kuhn, and L. T. Loh, “9.6  $\mu\text{m}$  ozone band ( $\nu_3$ ) intensity,” *J. Opt. Soc. Am.* **66** (1976).
- [166] E. K. Gill and K. J. Laidler, “The vibration and decomposition of the ozone molecule,” *Transactions of the Faraday Society* **55**, 753 (1959).
- [167] C. Vigouroux, T. Blumenstock, M. Coffey, Q. Errera, O. García, N. B. Jones, J. W. Hannigan, F. Hase, B. Liley, E. Mahieu, J. Mellqvist, J. Notholt, M. Palm, G. Persson, M. Schneider, C. Servais, D. Smale, L. Thölix, and M. De Mazière, “Trends of ozone total columns and vertical distribution from FTIR observations at eight NDACC stations around the globe,” *Atmospheric Chemistry and Physics* **15**, 2915–2933 (2015).
- [168] T. Leblanc, R. J. Sica, J. A. E. van Gijsel, S. Godin-Beekman, A. Haeefe, T. Trickl, G. Payen, and F. Gabarrot, “Proposed standardized definitions for vertical resolution and uncertainty in the NDACC lidar ozone and temperature algorithms – Part 1 : Vertical resolution,” Preprint, Gases/Remote Sensing/Data Processing and Information Retrieval (2016).

- [169] A. Barbe, S. Mikhailenko, E. Starikova, and V. Tyuterev, “High Resolution Infrared Spectroscopy in Support of Ozone Atmospheric Monitoring and Validation of the Potential Energy Function,” *Molecules* **27**, 911 (2022).
- [170] C. Janssen, C. Boursier, H. Elandaloussi, P. Jeseck, D. Koshelev, P. Marie-Jeanne, C. Rouillé, D. Jacquemart, F. Thibout, M. Vaudesca-Escudier, and Y. Té, “Multi-spectral investigation of ozone : Part I. Setup & uncertainty budget,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **279**, 108051 (2022).
- [171] V. Tyuterev, A. Barbe, S. Mikhailenko, E. Starikova, and Y. Babikov, “Towards the intensity consistency of the ozone bands in the infrared range : Ab initio corrections to the S&MPO database,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **272**, 107801 (2021).
- [172] C. Viatte, M. Schneider, A. Redondas, F. Hase, M. Eremenko, P. Chelin, J.-M. Flaud, T. Blumenstock, and J. Orphal, “Comparison of ground-based FTIR and Brewer O<sub>3</sub> total column with data from two different IASI algorithms and from OMI and GOME-2 satellite instruments,” *Atmospheric Measurement Techniques* **4**, 535–546 (2011).
- [173] A. Gratien, B. Picquet-Varrault, J. Orphal, J.-F. Doussin, and J.-M. Flaud, “New Laboratory Intercomparison of the Ozone Absorption Coefficients in the Mid-infrared (10  $\mu\text{m}$ ) and Ultraviolet (300-350 nm) Spectral Regions,” *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 10045–10048 (2010).
- [174] D. G. Dufour, J. R. Drummond, C. T. McElroy, C. Midwinter, P. F. Bernath, K. A. Walker, W. F. J. Evans, E. Puckrin, and C. Nowlan, “Intercomparison of Simultaneously Obtained Infrared (4.8  $\mu\text{m}$ ) and Visible (515-715 nm) Ozone Spectra Using ACE-FTS and MAESTRO,” *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 8760–8764 (2005).
- [175] Y. Kasai, H. Sagawa, D. Kreyling, E. Dupuy, P. Baron, J. Mendrok, K. Suzuki, T. O. Sato, T. Nishibori, S. Mizobuchi, K. Kikuchi, T. Manabe, H. Ozeki, T. Sugita, M. Fujiwara, Y. Irimajiri, K. A. Walker, P. F. Bernath, C. Boone, G. Stiller, T. von Clarmann, J. Orphal, J. Urban, D. Murtagh, E. J. Llewellyn, D. Degenstein, A. E. Bourassa, N. D. Lloyd, L. Froidevaux, M. Birk, G. Wagner, F. Schreier, J. Xu, P. Vogt, T. Trautmann, and M. Yasui, “Validation of stratospheric and mesospheric ozone observed by SMILES from International Space Station,” *Atmospheric Measurement Techniques* **6**, 2311–2338 (2013).
- [176] K. Sung, R. Skelton, K. A. Walker, C. D. Boone, D. Fu, and P. F. Bernath, “N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> arctic column amounts from PARIS-IR observations : Retrievals, characterization and error analysis,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **107**, 385–406 (2007).
- [177] M. Guinet, D. Mondelain, C. Janssen, and C. Camy-Peyret, “Laser spectroscopic study of ozone in the 100←000 band for the SWIFT instrument,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111**, 961–972 (2010).
- [178] M. Zhou, B. Langerock, C. Vigouroux, M. K. Sha, C. Hermans, J.-M. Metzger, H. Chen, M. Ramonet, R. Kivi, P. Heikkinen, D. Smale, D. F. Pollard, N. Jones, V. A. Velazco, O. E. García, M. Schneider, M. Palm, T. Warneke, and M. De Maizière, “TCCON and NDACC X<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> measurements : difference, discussion and application,” *Atmospheric Measurement Techniques* **12**, 5979–5995 (2019).

- 
- [179] M. Minissale, T. Zanon-Willette, P. Jeseck, C. Boursier, and C. Janssen, “First pressure shift measurement of ozone molecular lines at 9.54 *Mm* using a tunable quantum cascade laser,” *Journal of Molecular Spectroscopy* **348**, 103–113 (2018).
- [180] H. Tran, B. Picquet-Varrault, C. Boursier, C. Viatte, M. Eremenko, F. Hase, and J.-M. Hartmann, “Non-Voigt line-shape effects on retrievals of atmospheric ozone : Line-mixing effects,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **112**, 2287–2295 (2011).
- [181] R. Schieder and G. Winnewisser, “Observation of the Zeeman Effect of Ozone by Doppler Free Laser Spectroscopy,” *Zeitschrift für Naturforschung A* **38**, 154–156 (1983).
- [182] D. Hanson and K. Mauersberger, “The vapor pressures of solid and liquid ozone,” *The Journal of Chemical Physics* **85**, 4669–4672 (1986).
- [183] M. M. Ilegems, S. Lourdudoss, E. Rosencher, M. E. Gil, P. Georges, B. Gérard, and E. Lallier, “GaAs à orientation périodique pour la réalisation de sources accordables dans l’infrarouge,” .
- [184] N. B. Hannay and U. Colombo, eds., *Electronic Materials* (Springer US, Boston, MA, 1973).
- [185] N. Bloembergen, “Nonlinear optics, benjamin, new york 1965.” .
- [186] T. Skauli, P. S. Kuo, K. L. Vodopyanov, T. J. Pinguet, O. Levi, L. A. Eyres, J. S. Harris, M. M. Fejer, B. Gerard, L. Becouarn, and E. Lallier, “Improved dispersion relations for GaAs and applications to nonlinear optics,” *Journal of Applied Physics* **94**, 6447–6455 (2003).
- [187] A. Barbe, S. Mikhailenko, E. Starikova, M.-R. De Backer, V. Tyuterev, D. Mondelain, S. Kassi, A. Campargue, C. Janssen, S. Tashkun, R. Kochanov, R. Gamache, and J. Orphal, “Ozone spectroscopy in the electronic ground state : High-resolution spectra analyses and update of line parameters since 2003,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **130**, 172–190 (2013).
- [188] R. R. Gamache, E. Arié, C. Boursier, and J.-M. Hartmann, “Pressure-broadening and pressure-shifting of spectral lines of ozone,” *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **54**, 35–63 (1998).
- [189] R. R. Gamache and J.-M. Hartmann, “An intercomparison of measured pressure-broadening and pressure-shifting parameters of water vapor,” *Canadian journal of chemistry* **82**, 1013–1027 (2004).
- [190] P. Jansen, H. L. Bethlem, and W. Ubachs, “Perspective : Tipping the scales : Search for drifting constants from molecular spectra,” *The Journal of chemical physics* **140**, 010901 (2014).
- [191] S. Muller, W. Ubachs, K. M. Menten, C. Henkel, and N. Kanekar, “A study of submillimeter methanol absorption toward PKS 1830-211 : : Excitation, invariance of the proton-electron mass ratio, and systematics,” *Astronomy & Astrophysics* **652**, A5 (2021).
- [192] S. A. Levshakov, I. I. Agafonova, C. Henkel, K.-T. Kim, M. G. Kozlov, B. Lankhaar, and W. Yang, “Probing the electron-to-proton mass ratio gradient in the Milky Way with class I methanol masers,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **511**, 413–424 (2022). ArXiv :2112.14560 [astro-ph, physics :hep-ex].



- [193] T. D. Lee and C. N. Yang, "Question of Parity Conservation in Weak Interactions," *Physical Review* **104**, 254–258 (1956).
- [194] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, and R. P. Hudson, "Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay," *Physical Review* **105**, 1413–1415 (1957).
- [195] S. K. Tokunaga, R. Hendricks, M. Tarbutt, and B. Darquié, "High-resolution mid-infrared spectroscopy of buffer-gas-cooled methyltrioxorhenium molecules," *New Journal of Physics* **19**, 053006 (2017).
- [196] P. Asselin, Y. Berger, T. R. Huet, L. Margulès, R. Motiyenko, R. J. Hendricks, M. R. Tarbutt, S. K. Tokunaga, and B. Darquié, "Characterising molecules for fundamental physics : an accurate spectroscopic model of methyltrioxorhenium derived from new infrared and millimetre-wave measurements," *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 4576–4587 (2017).
- [197] S. K. Tokunaga, C. Stoeffler, F. Auguste, A. Shelkovnikov, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, and B. Darquié, "Probing weak force-induced parity violation by high-resolution mid-infrared molecular spectroscopy," *Molecular Physics* **111**, 2363–2373 (2013).
- [198] C. Stoeffler, B. Darquié, A. Shelkovnikov, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, L. Guy, J. Crassous, T. R. Huet, P. Soulard, and P. Asselin, "High resolution spectroscopy of methyltrioxorhenium : towards the observation of parity violation in chiral molecules," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 854–863 (2011).
- [199] N. Saleh, S. Zrig, T. Roisnel, L. Guy, R. Bast, T. Saue, B. Darquié, and J. Crassous, "A chiral rhenium complex with predicted high parity violation effects : synthesis, stereochemical characterization by vcd spectroscopy and quantum chemical calculations," *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 10952–10959 (2013).
- [200] B. Darquié, N. Saleh, S. K. Tokunaga, M. Srebro-Hooper, A. Ponzi, J. Autschbach, P. Decleva, G. A. Garcia, J. Crassous, and L. Nahon, "Valence-shell photoelectron circular dichroism of ruthenium (iii)-tris-(acetylacetonato) gas-phase enantiomers," *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**, 24140–24153 (2021).
- [201] L. Recordier, E. Moufarej, O. Kozlova, A. Cournol, M. Manceau, D. B. A. Tran, N. Cahuzac, O. Lopez, E. Cantin, M. Abgrall *et al.*, "Mise en pratique of the new kelvin using doppler broadening thermometry with a direct link to the primary frequency standards," in "2020 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control Symposium and International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IFCS-ISAF)," (IEEE, 2020), pp. 1–2.
- [202] A. Gaudel, "Coauthors, 2018 : Tropospheric ozone assessment report : Present-day ozone distribution and trends relevant to climate and global model evaluation," *Elementa* **6**, 39.
- [203] D. A. Roberts, "Dispersion equations for nonlinear optical crystals : KDP, AgGaSe<sub>2</sub>, and AgGaS<sub>2</sub>," *Applied Optics* **35**, 4677 (1996).
- [204] B. Chanteau, "Transfert à très haute résolution d'une référence de réquence ultra-stable par lien optique et application à la stabilisation d'un laser moyen-infrarouge," Ph.D. thesis, Université Paris-Nord-Paris XIII (2013).
- [205] M. Ansquer, V. Thiel, S. De, B. Argence, G. Gredat, F. Bretenaker, and N. Treps, "Unveiling the dynamics of optical frequency combs from phase-amplitude correlations," *Physical Review Research* **3**, 033092 (2021).

- [206] J. R. Winkler, “Numerical recipes in C : The art of scientific computing, second edition,” *Endeavour* **17**, 201 (1993).

---

Lasers à cascade quantique moyen infrarouges stabilisés sur des peignes de fréquences avec traçabilité au SI : application à la spectroscopie de haute précision du méthanol et de l’ozone

---

**Résumé** : Nous avons développé deux spectromètres moyen infrarouge (MIR) qui combinent très haute résolution, accordabilité, sensibilité de détection et contrôle de la fréquence absolue. Le premier utilise un laser à cascade quantique (QCL) à 10,3  $\mu\text{m}$ , asservi en phase sur un peigne de fréquences lui-même stabilisé sur un laser ultra-stable à 1,55  $\mu\text{m}$  transmis par fibre depuis le LNE-SYRTE, où il est calibré sur des étalons primaires. On obtient un QCL de largeur  $\sim 0,1$  Hz, avec une stabilité meilleure que  $2 \times 10^{-15}$  de 0,1 s à  $10^4$  s, et une incertitude relative en fréquence dans la gamme des  $10^{-15}$ . La spectroscopie d’absorption saturée du méthanol en cavité Fabry-Perot a permis d’atteindre des résolutions de  $\sim 15$  kHz, des incertitudes statistiques sur les fréquences d’absorption de  $\sim 100$  Hz et des incertitudes systématiques  $< 1$  kHz, soit 1 ordre de grandeur de mieux que les précédents travaux au LPL sur le méthanol. Nous avons développé un second spectromètre pour l’étude de l’ozone en cellule. Un QCL à 9,5  $\mu\text{m}$  également stabilisé sur une référence de fréquence transmise par fibre depuis le LNE-SYRTE a permis d’observer les premières raies d’absorption saturée de l’isotopologue principal de l’ozone. Les résolutions obtenues sont sub-megahertz, et les incertitudes sur le pointé de raie sont de quelques 10 kHz, soit 1 à 2 ordres de grandeur meilleures que la littérature. Ces développements ouvrent la voie à la spectroscopie MIR d’une variété croissante de molécules polyatomiques pour réaliser des tests de physique fondamentale et explorer les limites du modèle standard, et à la fourniture de données spectroscopiques de plus en plus précises d’espèces d’intérêt atmosphérique ou astrophysique.

**Mots clés** : spectroscopie moléculaire à ultra-haute résolution, métrologie des fréquences, moyen infrarouge, laser à cascade quantique, peigne de fréquences, spectroscopie d’absorption saturée, stabilisation en fréquence de lasers, lasers ultra-stables, transfert de références de fréquence par liens optiques fibrés, génération de somme de fréquences, spectroscopie rovibrationnelle, spectroscopie en cavité, méthanol, ozone

---

Frequency-comb-stabilised and SI-traceable mid infrared quantum cascade lasers : application to high precision spectroscopic measurements of methanol and ozone

---

**Abstract** : We have developed two mid-infrared (MIR) laser spectrometers that combine very high resolution, tunability, detection sensitivity and absolute frequency control. The first uses a 10.3  $\mu\text{m}$  quantum cascade laser (QCL) phase-locked to a frequency comb which is itself stabilized to a 1.55  $\mu\text{m}$  ultra-stable laser transmitted by fiber link from LNE-SYRTE, where it is measured against primary standards. This yields a laser emission width of  $\sim 0.1$  Hz, with a stability better than  $2 \times 10^{-15}$  from 0.1 s to  $10^4$  s, and a relative frequency uncertainty that reaches the  $10^{-15}$  range. We have recorded saturated absorption lines of methanol in a Fabry-Perot cavity. Resolutions of  $\sim 15$  kHz, and statistical and systematic uncertainties on the absorption frequencies in the hundred hertz and sub-kilohertz range, respectively, have been obtained. This is an order of magnitude improvement over previous work on methanol at LPL. We also present a second spectrometer dedicated to saturated absorption spectroscopy of ozone in a cell. Using a 9.5  $\mu\text{m}$  QCL similarly stabilized to a frequency reference provided via a fiber link from LNE-SYRTE, we were able to observe the first saturated absorption lines of the ozone main isotopologue. The resolution is sub-megahertz and the uncertainties on line centers are a few tens of kilohertz, 1 to 2 orders of magnitude better than literature values. These developments pave the way for the use of MIR laser spectroscopy of an increasing variety of polyatomic molecules to perform tests of fundamental physics and explore the limits of the standard model, and to provide increasingly accurate spectroscopic data for species of atmospheric and astrophysics interest.

**Keywords** : ultra-high resolution molecular spectroscopy, frequency metrology, mid-infrared, quantum cascade laser, optical frequency comb, saturated absorption spectroscopy, laser frequency stabilization, ultra-stable lasers, frequency reference transfer through optical fibre links, sum frequency generation, rovibrational spectroscopy, cavity-enhanced spectroscopy, methanol, ozone