

Faculté des sciences

Développement instrumental pour l'étude spectroscopique de précision de molécules prébiotiques à température cryogénique.

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade académique de
Master [60] en sciences de la Physique

Auteur : Guillaume Delhayé

Promoteur : Clément Lauzin

Lecteurs : Xavier Urbain, Matthieu Génévriez

École de Physique

Année académique 2024-2025

Remerciements

La réalisation de ce mémoire de master a constitué une expérience particulièrement enrichissante, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Cet accomplissement n'aurait pu voir le jour sans le soutien, l'accompagnement et la bienveillance de l'ensemble de l'équipe du NAPS, que je souhaite ici remercier très sincèrement.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Clément Lauzin, qui m'a offert l'opportunité de réaliser ce travail de recherche. Sa confiance, ses conseils avisés et sa disponibilité ont été essentiels à la bonne conduite de ce mémoire.

Je souhaite également remercier Alexis Libert, pour m'avoir initié à l'utilisation de son instrument, avoir partagé son expertise technique et avoir répondu avec patience à l'ensemble de mes interrogations.

Mes remerciements vont aussi à Alexandr, dont l'aide précieuse dans la calibration de la fréquence du laser et les éclaircissements apportés sur la physique des lasers et des cavités optiques ont été déterminants.

Je suis reconnaissant envers Simon et Benjamin pour leur disponibilité et leurs conseils, ainsi qu'envers Alan et Arthémise, dont l'appui fut crucial lors de l'implémentation des programmes de contrôle des lasers et de l'acquisition des données.

Je souhaite adresser un remerciement particulier à Charlotte, dont la compassion et l'énergie m'ont été d'un grand soutien tout au long de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement mes amis et ma famille pour leur soutien constant. Je suis particulièrement reconnaissant envers mes parents, qui n'ont jamais cessé de croire en moi et m'ont donné les moyens de mener à bien mes projets.

Table des matières

Remerciements	i
Table des figures	iv
1 Introduction	1
2 Etat de l'art	3
2.1 Étude du méthanol et de l'éthanol	3
2.2 Refroidissement par gaz tampon	4
2.3 Lasers	5
2.3.1 Laser à rétroaction répartie	5
2.3.2 Diode laser à cavité externe	7
2.4 Attribution des transitions : Méthode d'identification de "motifs" à partir d'un multiplet	8
3 Théorie & Méthodes	11
3.1 Théorie de la spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique . .	11
3.2 Dispositif expérimental	15
4 Améliorations & Résultats	19
4.1 Améliorations de l'instrument original	19
4.1.1 Stabilité mécanique	19
4.1.2 Stabilité du laser	19
4.1.3 Calibration de l'axe des nombres d'ondes	20
4.2 Spectroscopie du méthanol dans la région spectrale de la seconde harmonique de l'étirement O-H à l'aide du laser DFB	23
4.2.1 Traitement des données expérimentales	23
4.2.2 Analyse statistique des mesures	27
4.3 Nouvelle campagne de mesure	31
4.3.1 Dispositif expérimental avec ECDL	31
4.3.2 Spectroscopie du méthanol dans la région spectrale de la seconde harmonique de l'étirement O-H à l'aide de l'ECDL . . .	33
4.3.3 Mesure de deux raies de références	37
4.3.4 Température translationnelle du méthanol lors des mesures . .	39
4.3.5 Analyse préliminaire de CDMs précédemment assignés	40
5 Difficultés & Perspectives	43
5.1 Difficultés	43
5.1.1 Réduction des vibrations	43

5.1.2	Stabilité laser	44
5.1.3	Synchronisation et rapidité de la boucle	44
5.1.4	Injection du gaz cible	44
5.2	Perspectives	45
5.2.1	Utilisation du feed-forward et nouvelles mesures	45
5.2.2	Nouvelles molécules	45
5.2.3	Verrouillage du laser et résolution de l'ordre du kilohertz . . .	45
6	Conclusion	47
A	Analyse des Vibrations	48
B	Données supplémentaires de l'analyse préliminaire des CDMs	54
	Bibliographie	60

Table des figures

2.1	Schéma d'un laser DFB utilisant un semi-conducteur complexe - Le réseau est formé dans la crête du dispositif par l'ajout de lamelles métalliques perpendiculaires modifiant ainsi l'indice de réfraction de manière périodique dans l'espace où fuit le laser. Les réflexions partielles produites par ces modulations de l'indice de réfraction permettent l'émission d'un mode unique [1].	6
2.2	Schéma d'un ECDL en configuration Littrow - La diode laser émet le faisceau qui atteint le réseau de diffraction. L'ordre $m = -1$ est diffracté vers la face arrière de la diode formant la cavité externe [2, 3].	8
2.3	Illustration du principe des CDMs et de la reconnaissance de motif caractéristique dans un spectre [4] - Un multiplet de combinaison de différence rassemble toutes les transitions liées à un même niveau rotationnel excité. Ils sont obtenus à partir des règles de sélection. Les différences d'énergie entre les 3 niveaux rotationnels de l'exemple, produit un motif spécifique. La conversion de ces différences d'énergie en différences de fréquence et la reconnaissance de ce motif dans un spectre expérimental permet d'automatiser l'attribution des transitions concernées.	10
3.1	Principe de fonctionnement d'un spectromètre à temps de déclin [5] - (a) Injection d'un laser dans une cavité optique composée de miroirs hautement réfléchissants et d'un détecteur de type photodiode. Le miroir du fond se déplace, grâce au cristal piézoélectrique. Ce déplacement permet de scanner un ensemble de modes de cavité. (b) Le laser est allumé et est en résonance avec la cavité. L'intensité lumineuse augmente jusqu'à atteindre un seuil prédéterminé, le laser est alors coupé. L'intensité lumineuse décroît. Les 3 couleurs correspondent à des fréquences différentes. (c) Évolution de l'inverse du temps de décroissance en fonction de la fréquence du laser exprimé ici en nombres d'ondes.	15
3.2	Schéma de la cuve du BGC [5] - Les miroirs se trouve au deux extrémités de la cuve, formant ainsi la cavité optique utilisée dans la CRDS. Leur montures sont connectés aux brides ajustables par des soufflets pour découpler mécaniquement les miroirs de la cuve. L'intérieur de la cuve est occupé par le bouclier thermique qui permet d'isoler la cellule froide au centre, où l'on injecte notre gaz cible par le haut et le gaz tampon par le bas. Attention cette version du BGC est légèrement différente de la notre car maintenant la tête froide n'est plus fixée au fond de la cuve du BGC.	17

3.3	Schéma du dispositif expérimental complet. Les portions fibrées sont en vert, en rouge les portions à l'espace libre, en noir les connexions électroniques récupérant des données et en bleu les connexions électroniques qui commandent des appareils.	18
4.1	Signal d'un peigne de fréquence pour un domaine temporel et fréquentiel [6]. La première figure représente les impulsions ultra-courtes de période $\frac{1}{f_{rep}}$ à la sortie du laser verrouillé du peigne pour un domaine temporel, en noir l'enveloppe nous donne la fréquence de répétition f_{rep} et en bleu la porteuse qui se décale progressivement par rapport au maximum de l'enveloppe. La seconde est la représentation du signal sur un axe fréquentiel dont les dents, de fréquence f_n , sont espacées de f_{rep}	22
4.2	Schéma de la cellule de battement utilisée pour pouvoir trouver la fréquence calibrée sur le signal du peigne - La lumière du peigne est réfléchiée sur un réseau qui permet ainsi de sélectionner la région spectrale correspondant à la lumière du laser utilisée. Un polariseur et un atténuateur permettent d'améliorer le couplage du peigne et du laser pour le battement. Le photodétecteur convertit la lumière en signal électrique qui est alors envoyé à l'oscilloscope.	22
4.3	Transformée de Fourier du signal de battement entre le peigne et le laser DFB - L'axe des x est en Hz et l'axe des Y linéaire. Le signal semble bruité car le programme se base sur un échantillon important afin de garantir une mesure fiable, cependant la ligne moyenne de cette transformée est aux alentours de -90 dB alors que le pic principal atteint -60 dB. Le SNR est donc supérieur à 1000. Une telle valeur nous assure que le programme ne risque pas de nous renvoyer une valeur parasite comme le pic que l'on peut observer à ± 80 MHz.	23
4.4	Photo de l'analyseur de spectre relié à l'oscilloscope - Cette photo donne une bonne idée de la largeur de raie étroite de l'ECDL. Une division sur l'écran correspond à 10 MHz, la largeur est donc à peu près de 3 MHz sur l'écran. Mais dû au fonctionnement de l'analyseur de spectre, il ne s'agit pas de la largeur de bande instantanée. En comparaison le laser DFB présentait une largeur de raie de occupant deux divisions sur cet appareil.	23
4.5	Ensemble des scans réalisés entre 7170 cm^{-1} et 7210 cm^{-1} - Le scan 1 a été réalisée sur la diode DFB Y, tandis que les scans 2, 3 et 4 ont été réalisés avec la diode DFB Z. Tous les scans possèdent un recouvrement entre deux scans consécutifs, ce qui nous permet de nous assurer de la position selon l'axe des nombres d'ondes de chacun des scans. La ligne de base a été enlevée mais sans traitement de celle-ci en profondeur. On peut encore voir pour les scans 2, 3 et 4 que la ligne de fond présente une oscillation. Celle-ci est due à un effet Fabry-Pérot parasite, ou encore un problème de modes de cavité. Il n'a pas été possible de l'éliminer du signal en jouant sur les paramètres optiques. Le zoom de 7176 cm^{-1} à 7177 cm^{-1} montre que le signal n'est pas parfait, il semble y avoir des légers décalages avant-arrière dans les pas du scan.	25

4.6	Spectre réalisé à partir des scans de la figure 4.5 - La ligne de fond a été proprement soustraite du signal. Les coefficients d'absorption ont été recalculés. Le signal a été lissé et le décalage de l'AOM inclus. Le zoom montre de manière univoque l'amélioration de la qualité du signal.	26
4.7	Comparatif du spectre réalisé à partir des nouvelles mesures (orange) et du spectre précédemment réalisé (en bleu) - La position des raies d'absorption correspond bien entre les deux spectres. Cependant les valeurs d'absorption sont bien plus faibles pour le nouveau spectre. Ces différences résultent d'une variation des paramètres expérimentaux entre les différents scans. . .	27
4.8	Histogramme de la différence entre la position d'une transition attribuée et le fit de la raie correspondante dans le nouveau spectre mesuré en utilisant un laser DFB - 630 raies ont été traitées pour obtenir cette figure. La moyenne μ présente un décalage qui pourrait être du à une erreur de calibration ou à un décalage dans la calibration des transitions attribuées. L'écart type σ est exprimé en cm^{-1} . On peut donc avancer une précision de 34,09 MHz.	29
4.9	Histogramme de la différence entre la position d'une transition attribuée et le fit de la raie correspondante dans l'ancien spectre [7] - 623 raies ont été traitées pour obtenir cette figure. La moyenne μ présente un décalage qui pourrait être du à une erreur de calibration ou à un décalage dans la calibration des transitions attribuées. L'écart type σ est exprimé en cm^{-1} . On peut donc avancer une précision de 29,24 MHz.	29
4.10	Fit gaussien d'une des raies du nouveau spectre mesuré à l'aide du laser DFB - En bleu clair nous avons les données de l'expérience, en orange le fit gaussien. La ligne verticale bleu est la transition de référence, la rouge le pic détecté et en vert le centre du fit gaussien.	30
4.11	Cas extrême d'un des fit gaussien - Le programme réalise le fit sur la fenêtre à sa disposition par rapport au pic détecté le plus proche, cependant on voit que la raie d'absorption est très décalée par rapport à la position théorique.	30
4.12	Schéma du dispositif expérimental complet avec ECDL - Les portions fibrées sont en vert, en rouge les portions à l'espace libre, en noir les connexions électroniques qui récupèrent des données et en bleu les connexions électroniques qui transmettent des instructions.	32
4.13	Comparaison du nouveau spectre obtenu avec l'ECDL et le spectre de référence [7] - Le spectre mesuré avec l'ECDL couvre principalement la région entre $7172,55 \text{ cm}^{-1}$ et $7211,45 \text{ cm}^{-1}$	33
4.14	Spectre mesuré avec l'ECDL et signal de l'étalon - Les zones en rouges dans le signal de l'étalon sont les zones exclues de tout traitement par absence de données ou par manque de linéarité dans le signal.	34
4.15	Zoom sur le spectre ECDL et le signal de l'étalon - Les zones rouges présentent des décrépitudes qu'on peut lier avec une émission multimode de l'ECDL.	34
4.16	Spectre mesuré à l'aide de l'ECDL - Les traits droits dans la figure correspondent aux régions pour lesquelles nous n'avons pas de données à cause des sauts de modes, de l'absorption due à l'eau ou du passage en multimode. Les raies spectrales sont bien marquées et ne présentent pas d'artefact même sans lissage. Pour information ce spectre a été réalisé en deux jours et demi et est composé de 37 scans de 40 minutes chacun.	35

4.17	Illustration de la détection des pics dans les deux spectres et de leur appariement en paire correspondant à la même raie d'absorption - Pour éviter des erreurs d'appariement, les pics distants de plus de $0,005 \text{ cm}^{-1}$ sont rejetés. Le zoom montre le niveau de similitude entre les deux spectre. . . .	36
4.18	Histogramme de la différence de position entre le centre d'un fit gaussien et de la transition de référence correspondante - 587 raies ont été traitées pour obtenir cette figure. La moyenne μ présente toujours un décalage qui renforce notre intuition quant à une erreur de calibration pour les raies de références.	36
4.19	Nuage de points qui pour chaque fit gaussien, indique le SNR et la différence de position de la figure 4.18 - Le SNR semble être plus élevé au plus on s'approche de la moyenne. L'écart type σ nous permet d'avancer une précision de 17 MHz.	37
4.20	Mesures pour évaluer la raie spectrale $\Delta_{1,1}$	38
4.21	Double fit gaussien pour évaluer la position de la raie spectrale $\Delta_{1,1}$ - La position de la transition de référence est en orange.	38
4.22	Mesures pour évaluer la raie spectrale $\Delta_{1,2}$	39
4.23	Fit gaussien d'une des dix mesures réalisées - la position de la transition de référence est en orange.	39
4.24	Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 1- Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisées. On observe pour ce CDM qu'on retrouve à nouveau ce léger décalage vers la gauche entre raies de références et position du fit des pics correspondants.	42
A.1	Spectres des vibrations au niveau de la pompe primaire - En bleu pour le cas sans sac de sable et en orange avec celui-ci. Pour les 3 axes, les fréquences ne sont pas exactement. Excepté pour l'axe X, on a une augmentation de l'amplitude avec le sac de sable. Il semblerait que la longueur du tuyau plus courte entre le sac de sable et la pompe primaire soit la cause de cet effet de résonance.	49
A.2	Spectres des vibrations au niveau de la pompe turbo - En bleu pour le cas sans sac de sable et en orange avec celui-ci. On observe bien une baisse de l'amplitude quand le sac est en place pour une majorité des fréquences. Et également que la variété de fréquences est bien moindre.	50
A.3	Spectres des vibrations au niveau de la tête froide - Le piston de la tête froide à une fréquence autour de 1 hertz, mais son principe de fonctionnement fait que quand le piston remonte pour la compression, cela produit plus une impulsion qui va stimuler toute une série de fréquences qu'une vibration continue. Les résultats pour l'axe Y et Z sont très similaires, même si les amplitudes varie les fréquences sont les mêmes. Le spectre pour l'axe X ne présente pas cette similitude, cependant les 2 premiers pics à 0.55Hz et 2.55 Hz sont présent pour tout les axes.	51

A.4	Spectres des vibrations de la pompe primaire, en bleu, par rapport à celle au niveau de la pompe turbo, en orange, avec réduction des vibrations - La réduction de vibration est indéniable avec un ordre de grandeur de différence.	52
A.5	Spectres des vibrations au niveau du miroir d'entrée de la cavité optique.	52
A.6	Spectres des vibrations au niveau du miroir de sortie de la cavité optique.	53
B.1	Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 2 - Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisées. Les mêmes observations que pour la figure 4.24 s'applique ici.	56
B.2	Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 3 - Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisées. Il est intéressant de noter que pour la figure en haut à gauche et en bas à droite, le fit multiple a permis d'identifier deux épaulements supposés. Si cette situation se confirme, elle validerait notre approche de modélisation.	57
B.3	Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 4 - Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisées. Ici le CDM possède six raies attribuées. Dans le cas présent, le modèle semble avoir eu plus de difficulté à évaluer la forme des données comme on peut le voir pour les deux figures au centre. La figure en bas à droite montre les limites du modèles dans des situations où l'absorption est faible.	58
B.4	Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 5 - Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisées. Les mêmes observations que pour la figure 4.24 s'applique ici, si ce n'est que le modèle semble identifier des gaussiennes extrêmement ténues. Une condition sur la FWHM pourrait éviter ces potentielles erreurs.	59

Chapitre 1

Introduction

L'origine de la vie est une question qui intrigue l'humanité depuis des temps ancestraux. Toutefois, l'étude scientifique de l'abiogenèse, l'apparition de la vie à partir de matière non vivante, n'a véritablement émergé qu'au début du XX^e siècle avec les théories d'Oparine [8] et Haldane [9]. Ces chercheurs ont proposé que des molécules organiques complexes puissent se former spontanément dans une "soupe primitive" riche en composés simples, sous l'influence de sources d'énergie naturelles, comme les décharges électriques ou les rayonnements UV. Ce concept a été conforté par les résultats de l'expérience de Miller-Urey en 1953. Ils ont voulu reproduire les conditions de la Terre primitive en enfermant de l'eau (H_2O), du méthane (CH_4), de l'ammoniac (NH_3), du monoxyde de carbone (CO) et du dihydrogène (H_2) dans un ensemble de tubes de verres et de ballons. Un des ballons était chauffé pour produire de la vapeur d'eau qui était ensuite dirigée vers un second ballon rempli des gaz primitifs et soumis à des arcs électriques. Enfin, la vapeur d'eau était condensée pour échantillonner les possibles produits de la réaction. Ce procédé permit de démontrer la synthèse d'acides aminés à partir de gaz simples mimant l'atmosphère primitive [8]. Depuis, la recherche sur l'origine de la vie s'est étendue à de nombreux domaines interdisciplinaires, comme la chimie prébiotique, la géologie, et l'astrobiologie. L'ensemble des molécules organiques simples, pouvant être formées sans l'intervention d'un être vivant, est regroupée sous l'appellation de molécules prébiotiques. Le domaine de l'astrobiologie, qui cherche des preuves de vie sur d'autres planètes, s'intéresse donc à l'étude de telles molécules [10, 11].

C'est dans ce cadre que l'étude spectroscopique du méthanol (CH_3OH) et de l'éthanol (C_2H_5OH) s'inscrit car ces deux alcools tracent directement l'efficacité des réactions qui transforment les grains de glace en réservoirs d'éléments organiques. À très basses températures (≈ 10 K), le méthanol se forme surtout par hydrogénation séquentielle du monoxyde de carbone adsorbé, $CO \rightarrow H_2CO \rightarrow CH_3OH$, sur les manteaux glacés. Ces réactions produisent du méthanol qui demeure emprisonné jusqu'au réchauffement des grains, libérant alors de grandes quantités de ces molécules dans l'environnement [11]. L'éthanol, moins abondant que le précédent, est couramment détecté dans les mêmes régions chaudes et partage vraisemblablement une voie de formation analogue [12]. Une connaissance approfondie de la signature spectrale de ces molécules est donc un objectif important de ce travail puisqu'elle permet de détecter de manière univoque ces dernières dans l'espace et de caractériser leur environnement. Ainsi, la spectroscopie conjointe de ces deux molécules

permet de quantifier l'efficacité de ces parcours réactionnels, d'évaluer la quantité de carbone organique et de suivre la transition vers des molécules plus complexes, précurseurs d'acides aminés et d'autres constituants essentiels du vivant [11].

Elles sont cruciales dans de nombreux autres domaines grâce à leurs propriétés géométriques. Il s'agit en effet des molécules organiques les plus simples possédant une rotation interne [13].

Cependant, en raison de ces rotations internes, le spectre de ces molécules est très dense. Les recouvrements et les épaulements sont nombreux ce qui en complexifie l'analyse et l'étude. Pour éliminer ce problème, le refroidissement à température cryogénique est un atout car il permet de figer les molécules dans les états de basses énergies et réduit l'élargissement doppler des transitions. Ainsi plus de 1000 transitions sur un intervalle de fréquence de 60 cm^{-1} à la température de 19 K ont été observés par Rakovsky *et al.* [4], et plus de 2500 par Libert *et al.* [7].

C'est dans le but d'équiper le laboratoire du NAPS à l'UCLouvain d'un appareil permettant de réaliser de la spectroscopie sur une large bande passante qu'Alexis Libert a développé au cours de sa thèse de doctorat une expérience alliant le refroidissement par gaz tampon, ou *buffer gas cooling*, comme moyen d'obtenir des molécules à température cryogénique et à faible pression et la spectroscopie à temps de déclin dans une cavité résonante, *cavity ringdown spectroscopy*, pour sa haute précision de mesure et sa sensibilité qui se prêtent d'autant mieux aux basses pressions [5].

C'est cet instrument que j'ai eu l'occasion de remettre en route et de perfectionner tout au long de mon mémoire dans le but d'améliorer sa précision et de conduire l'analyse de molécules prébiotiques d'intérêt.

D'abord, le chapitre 2 introduira l'étude des molécules organiques 2.1, le refroidissement de telles molécules à des températures cryogéniques 2.2, les différents types de lasers utilisés avec notre instrument 2.3 et comment les raies d'absorption peuvent être attribuées à une transition d'un état à un autre 2.4. Ensuite le chapitre 3 exposera la théorie propre à la spectroscopie à temps de déclin 3.1, le détail de l'instrument et son fonctionnement 3.2. Le chapitre 4 décrit les modifications qui ont été apportées à l'instrument 5.1 ainsi que les résultats que nous avons obtenus avec le premier 4.2 et le second type de laser 4.3.2. Enfin avant de conclure, le chapitre 5 couvrira les améliorations qui pourraient encore être ajoutées pour perfectionner l'instrument 5.1 et les nouvelles perspectives qu'ils ouvrent 5.2.

Chapitre 2

Etat de l'art

2.1 Étude du méthanol et de l'éthanol

Le méthanol (CH_3OH) est une molécule largement étudiée en spectroscopie moléculaire à haute résolution en raison de sa structure simple, de son intérêt pour la chimie interstellaire [14] et de la rotation interne de son groupe méthyle [15]. Le méthanol présente 12 modes vibrationnels fondamentaux, dont les mouvements d'étirement et de flexion O–H et C–H. La présence d'une rotation du groupe méthyle autour de la liaison C–O conduit à un mode de torsion de basse fréquence (ν_{12}), qui se couple à d'autres états vibrationnels et entraîne des divisions et des perturbations complexes dans le spectre [15, 16]. Cette rotation interne complique l'analyse spectrale, mais fait également du méthanol un candidat idéal pour tester des modèles théoriques de mouvements de grande amplitude. La spectroscopie de haute résolution dans les régions de l'infrarouge lointain et moyen a été utilisée pour caractériser les bandes harmoniques et leur combinaisons impliquant des modes de torsion. Des travaux récents de Duan *et al.* [15] ont détaillé l'identification de la bande de torsion ν_{12} et son interaction avec les états vibrationnels excités, offrant ainsi un aperçu de la redistribution d'intensité et des mécanismes de couplage anharmonique.

La radioastronomie et la spectroscopie infrarouge observationnelle, appuyée par des mesures en laboratoire à basse température, ont permis la détection du méthanol dans divers environnements astrophysiques [17].

Les études théoriques complètent les données expérimentales en permettant des prédictions précises des interactions torsion-vibration et en facilitant l'attribution des raies d'absorption de spectres congestionnés [18]. Pour ces études, les hamiltoniens efficaces intégrant les mouvements de grande amplitude et les couplages de Coriolis de tels molécules sont essentiels.

L'étude des alcools de plus grande taille, comme l'éthanol, permet d'avancer vers une complexité moléculaire plus importante tout en autorisant de travailler dans la même gamme spectrale et avec le même degré de détail que pour le méthanol, car l'harmonique de l'étirement de la liaison O–H reste similaire.

L'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) est donc tout aussi intéressant. Il possède 15 modes vibrationnels, les étirements et flexions des liaisons O–H et C–H et aussi les vibrations

de la liaison C-O. Une large bande autour de 3300 cm^{-1} est associée à l'étirement de la liaison O-H, élargie par les liaisons hydrogène intermoléculaires [19].

Une absorption au-delà de 30 microns, en dessous de 350 cm^{-1} , a été observée et attribuée à la rotation du groupe hydroxyle, ce qui suggère un couplage entre cette rotation et les autres mouvements vibrationnels. Ce couplage engendre des perturbations dans le spectre infrarouge et rend son analyse à haute résolution plus complexe [19]. Cette situation est semblable à celle du méthanol.

L'éthanol est beaucoup moins présent dans le milieu interstellaire mais il a déjà été détecté à des longueurs d'onde micrométriques [20].

L'éthanol est peu étudié dans le domaine IR (infrarouge) comparé à d'autres éléments. Une poignée d'articles seulement couvre ce sujet pour les conditions de basse température inhérente au milieu interstellaire. Mais il n'en est pas moins intéressant et crucial dans la chimie stellaire [20]. Pour ne citer qu'une seule motivation, le lancement du télescope James Webb en 2021 et ses observations renforcent le besoin d'une meilleure connaissance des propriétés spectroscopiques de molécules comme le méthanol et l'éthanol dans toute la gamme infrarouge.

En conclusion, la spectroscopie ro-vibrationnelle du méthanol est un domaine de recherche mature mais en pleine évolution, tandis que celle de l'éthanol est bien moins documentée. Elles constituent une base pour la compréhension de la rotation interne, des interactions moléculaires dans les glaces et des signatures vibrationnelles des molécules organiques dans les environnements astrophysiques.

2.2 Refroidissement par gaz tampon

Cette section est basée sur la thèse de A. Libert [5].

Plusieurs techniques permettent de refroidir des molécules à des températures cryogéniques. On les classe par leur nature directe ou indirecte. Le refroidissement direct englobe les techniques où les molécules sont elles-mêmes refroidies en manipulant leurs propriétés thermodynamiques. Le refroidissement indirect désigne les techniques pour lesquelles les molécules froides sont formées à partir d'atomes froids. Le refroidissement direct a été privilégié car bien moins complexe à mettre en œuvre que le refroidissement indirect qui est limité à certaines espèces. Parmi les méthodes de refroidissement directes, deux méthodes furent envisagées : la détente supersonique et le refroidissement par gaz tampon, qui en anglais se dit *Buffer Gas Cooling*. Pour alléger la notation, l'abréviation BGC sera employée dans la suite de ce manuscrit.

Le BGC fonctionne par le refroidissement d'une surface à température cryogénique, inférieure à 120 K, l'injection d'un gaz tampon qui va permettre le refroidissement et d'un gaz cible que l'on souhaite refroidir. Les atomes du gaz tampon vont entrer en collision avec la surface froide. Lors de ces collisions, ces atomes vont céder une partie de leur quantité de mouvement à la paroi froide, entraînant leur refroidissement. À leur tour, les molécules du gaz cible vont entrer en collision avec celles du

gaz tampon et suivre le même processus d'échange thermique. Le gaz tampon est nécessaire car il permet une diminution progressive de la température sans adsorption. Si les molécules cibles entraient directement en contact avec la surface froide, elles s'adsorbent à celle-ci ou se condenseraient sous forme de glace, provoquant une perte de ces molécules pour l'expérience. Ce n'est pas le cas pour les atomes du gaz tampon car un gaz rare est utilisé pour ce rôle. Ces atomes possèdent une couche de valence complète, ce qui les rends très stable et très peu enclin à produire des liaisons électroniques. Le gaz cible est injecté à l'aide d'un bulleur qui lui aussi utilise le même gaz que le gaz tampon pour emporter les molécules d'intérêt dans le BGC. Les molécules du gaz cible sont diluées dans le gaz tampon.

De nombreux gaz sont envisageables en tant que gaz tampon comme le dihydrogène (H_2), le néon (Ne), l'argon (Ar), etc. Mais pour les conditions de notre expérience ils ne conviennent pas tous. Pour le contexte, le point le plus froid est à 13 K. Le dihydrogène par exemple condense à 5-6 K, il est donc envisageable. Le néon pourrait fonctionner, malheureusement il est à la limite avec une température de 14-16 K. L'argon et l'azote condense entre 30 et 40 K. Au final entre l'hélium et le dihydrogène, l'hélium est tout simplement beaucoup plus facile à utiliser. Le dihydrogène est hautement inflammable en mélange avec l'air libre, ce qui nécessite une série d'ajout sur l'expérience afin de pouvoir évacuer celui-ci en tout sécurité. Alors que l'hélium même s'il est plus cher est inerte. Le dihydrogène peut également avoir de faibles interactions avec les parois de l'instrument ce qui peut poser problème pour nos mesures. L'hélium diffuse également moins que le dihydrogène car sa masse est plus élevée. Dans notre instrument, nous utilisons donc l'hélium comme gaz tampon pour sa température de condensation très basse à la pression de 10^{-4} mbar et son absence d'interactions.

Le BGC permet ainsi d'amener n'importe quelle molécule à la température du gaz tampon, de manière progressive et rapide, offrant un large éventail de perspectives. Il fournit une source continue de molécules froides avec une faible vitesse dans le référentiel du laboratoire, ici la cellule froide, permettant de longs temps d'observation, contrairement au jet supersonique. De plus, cette méthode nécessite des capacités de pompage inférieures à celles utilisées pour un jet supersonique.

2.3 Lasers

Au cours de ce travail un premier système LASER - *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* - a d'abord été utilisé avant d'être ultimement remplacé par un autre avec une largeur de raie beaucoup plus étroite. Cette section va brièvement présenter le fonctionnement de ceux-ci.

2.3.1 Laser à rétroaction répartie

Un laser à rétroaction répartie - *Distributed FeedBack laser* ou DFB en anglais - est un type de laser, qui au lieu d'utiliser des miroirs pour former la cavité émettrice, va reposer sur l'effet induit par la perturbation périodique de l'indice de réfraction d'un réseau et/ou du milieu amplificateur lui-même [21].

Un réseau de Bragg de période Λ est intégré dans la puce du laser, la figure 2.1 présente un schéma simplifié de cet agencement. Ce réseau produit ainsi de petites réflexions à chaque changement périodique de l'indice de réfraction dû à sa structure, ce qu'on appelle *corrugation* en anglais. Ce réseau introduit la condition de Bragg qui est la suivante :

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad (2.1)$$

Où λ_B est la longueur d'onde de Bragg, n_{eff} l'indice de réfraction et Λ la période du réseau comme cité précédemment. Lorsque cette condition est satisfaite, les réflexions interfèrent constructivement et la longueur d'onde λ_B est réfléchi. Les autres longueurs d'ondes interfèrent destructivement et ne sont donc pas réfléchies. Un seul mode à la longueur d'onde λ_B pourra laser [22].

La fréquence d'émission d'un laser DFB peut être ajustée en modifiant la température du laser. Ce changement va induire une modification de la période du réseau et de l'indice de réfraction du milieu amplificateur, ce qui se traduit par une variation de la fréquence d'émission du laser.

Les DFBs présentent l'avantage d'une technologie éprouvée et fiable, d'une très grande facilité d'utilisation même lors d'un scan de leur fréquence, de couvrir une gamme de longueur d'onde raisonnable, de l'absence de saut de mode et d'une largeur de raie de quelques MHz. Cette technologie est donc un choix pertinent en spectroscopie.

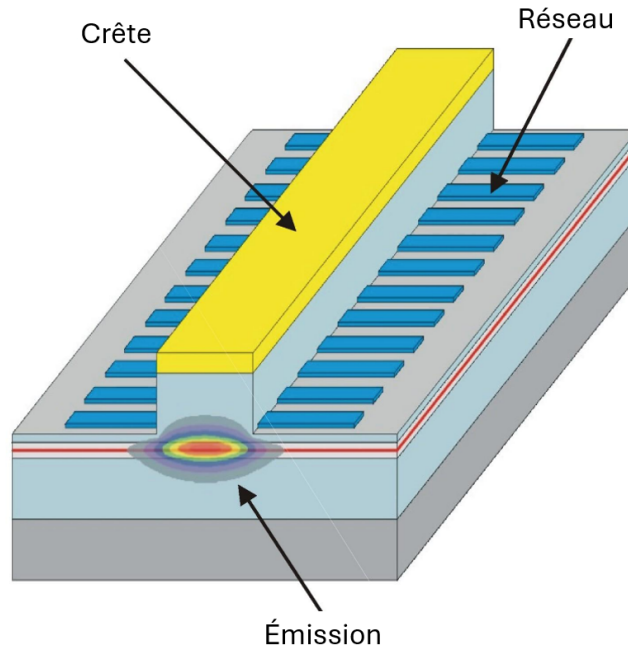


FIGURE 2.1 – Schéma d'un laser DFB utilisant un semi-conducteur complexe - Le réseau est formé dans la crête du dispositif par l'ajout de lamelles métalliques perpendiculaires modifiant ainsi l'indice de réfraction de manière périodique dans l'espace où fuit le laser. Les réflexions partielles produites par ces modulations de l'indice de réfraction permettent l'émission d'un mode unique [1].

2.3.2 Diode laser à cavité externe

Une diode laser à cavité externe - communément appelée ECDL de son nom anglais *External Cavity Diode Laser* - est un laser possédant une cavité externe, à l'inverse d'un laser DFB qui ne possède qu'une cavité interne. Cette cavité externe est formée entre la face arrière de la diode laser et un réseau optique. Deux configurations existent pour un ECDL, la configuration Littrow où l'ordre $m = -1$ est diffracté et renvoyé directement dans la diode laser et la configuration Littman-Metcalf où le faisceau passe deux fois sur le réseau. Le second laser que nous avons utilisé est dans la configuration Littrow, nous nous concentrerons donc sur celle-ci. La figure 2.2 montre une telle configuration. L'ECDL est ainsi composé d'une diode laser, d'un réseau, d'une lentille avec un revêtement anti-réfléctif et d'un miroir couplé à un actuateur piézo-électrique [23].

La lumière émise par la diode laser atteint le réseau selon un angle θ par rapport à la normale qui va alors être diffracté dans une direction suivant un angle θ' tel que :

$$a(\sin \theta + \sin \theta') = \lambda \quad (2.2)$$

Où a est la distance interstitielle du réseau et λ la longueur d'onde. La diffraction d'ordre $m = -1$ du réseau est réfléchié dans la diode laser pour obtenir une rétro-action optique formant ainsi la cavité externe de l'ECDL. Cette condition implique que $\theta = \theta'$ et donc que $\sin \theta = \frac{\lambda}{2a}$.

De cette condition on peut déduire qu'une modification de l'angle du réseau modifiera la fréquence du laser :

$$\frac{df}{d\theta} = -\frac{2ac}{\lambda^2} \cos \theta \quad (2.3)$$

$$(2.4)$$

Où $\frac{df}{d\theta}$ a été développé comme suit [23] :

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = \frac{df}{d\theta} \frac{d\lambda}{df} \Rightarrow \frac{df}{d\theta} = -\frac{f^2}{c} \frac{d\lambda}{d\theta} \quad (2.5)$$

Dans ces équations c est bien entendu la vitesse de la lumière et f la fréquence d'émission de l'ECDL.

Le revêtement anti-réfléctif du miroir de sortie garantit que la seule cavité externe soit celle entre la face arrière de la diode laser et le réseau, permettant d'éviter une compétition de modes par la cavité qui pourrait être formée entre le réseau et le miroir en sortie [2].

L'ajustement de la fréquence d'un ECDL peut être réalisé de 3 manières : modifier la longueur de la cavité externe, changer le courant de la diode laser ou modifier la tension appliquée sur l'actuateur piézoélectrique, qui modifie l'angle du réseau. L'idéal étant d'utiliser ces 3 techniques en parallèle afin d'éviter des sauts de mode.

Cette variété de méthodes d'ajustement, grossier ou fin, alliée à la faible largeur spectrale (entre 10 kHz et 100 kHz) font de l'ECDL un puissant outil pour de nombreuses applications dont la spectroscopie de précision [2].

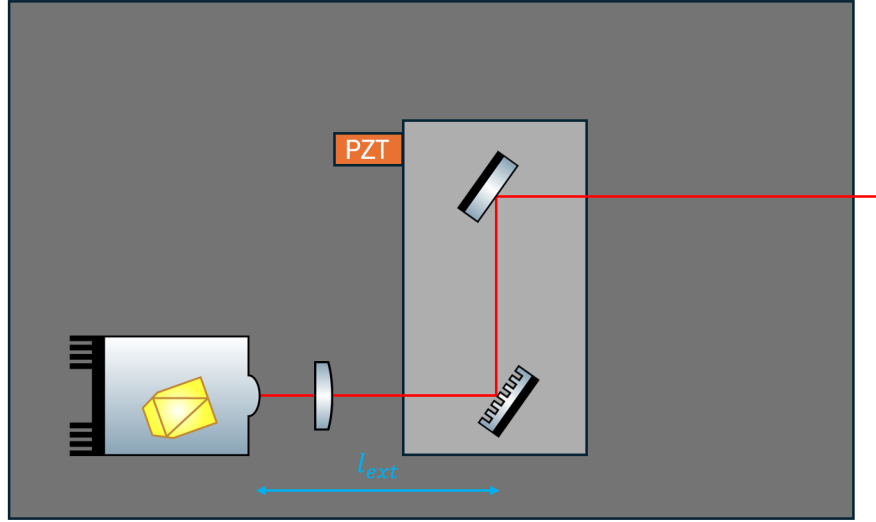


FIGURE 2.2 – Schéma d'un ECDL en configuration Littrow - La diode laser émet le faisceau qui atteint le réseau de diffraction. L'ordre $m = -1$ est diffracté vers la face arrière de la diode formant la cavité externe [2, 3].

2.4 Attribution des transitions : Méthode d'identification de "motifs" à partir d'un multiplet

Dans le cadre de la physique moléculaire, les états rotationnels sont étiquetés par J , le nombre quantique du moment angulaire total, et K_a sa projection sur l'axe de rotation a . Ce dernier n'est pas un bon nombre quantique à cause de l'asymétrie de la molécule dans notre cas, mais il reste un marqueur utile. La structure rotationnelle de la composante A rappelle celle d'une toupie symétrique avec chaque état où $K > 0$ séparé en un doublet dû à l'asymétrie du méthanol. Les états sont donc référencés par J , $K_a = 0, 1, \dots, J$ et $A+$, $A-$ pour la symétrie. Les états de symétrie E, eux, par J et $K_a = -J, \dots, -1, 0, 1, \dots, J$.

Les règles de sélection pour les transitions permises, dans l'approximation d'un dipôle électrique, sont donc différentes pour les états A et E.

- Pour A :
$$\begin{cases} \Delta J = \pm 1, \Delta K = 0, \pm 1, + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow - \\ \Delta J = 0, \Delta K = 0, \pm 1, + \leftrightarrow - \end{cases} \quad (2.6)$$

$$(2.7)$$

- Pour E :
$$\begin{cases} \Delta J = \pm 1, \Delta K = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0, \pm 1 \end{cases} \quad (2.8)$$

En appliquant les règles de sélection, on peut déterminer les transitions qui partagent un même niveau rotationnel excité et les grouper dans un même multiplet de combinaison de différences - *Combination Difference Multiplet* (CDM). Il est important de noter que chaque état rotationnel supérieur possède un unique CDM, d'où la motivation de cet ensemble pour une méthode permettant de retrouver le motif caractéristique d'un CDM dans un spectre expérimental. C'est la méthode de reconnaissance de motifs qui va permettre d'attribuer les transitions observées. La figure 2.3 illustre son principe. Les différences d'énergie entre les niveaux rotationnels créent un motif caractéristique, celui-ci peut être reporté sur le domaine fréquentiel du spectre obtenu par une expérience de spectroscopie. Lorsque le motif est bien identifié, il permet l'attribution précise des transitions. Pour le méthanol par exemple, les CDMs contiennent entre 2 et 9 transitions pour les états A et entre 3 et 8 pour les états E [4].

Dans les mesures réalisées précédemment sur l'instrument de ce travail, ayant permis l'attribution de 352 transitions rovibrationnelles du méthanol et 62 transitions potentielles [7], la méthode de Rakvoský *et al.* [4] a été améliorée. La sensibilité de la spectroscopie à temps de déclin a en effet permis de détecter beaucoup plus de raies d'absorption que dans les précédents travaux. Dans ces conditions, le risque de faux-positifs est donc plus élevé. Un critère supplémentaire a donc été ajouté : les intensités relatives des transitions au sein d'un même multiplet.

L'intensité expérimentale de chacune des transitions d'un multiplet détecté, c'est-à-dire l'aire sous les raies d'absorption, devrait être calculée à partir des données récoltées. Cependant l'intensité relative théorique requiert un modèle pour être évaluée. On peut évaluer le coefficient d'absorption intégré théorique à l'aide la formule :

$$\tilde{\alpha}_{ij} = C \cdot \tilde{\nu}_{ij} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{kT_{\text{rot}}}\right) \cdot S_{ij} ; \quad (2.9)$$

où C est une constante, $\tilde{\nu}_{ij}$ est le nombre d'onde de la transition, E_i est l'énergie de l'état du bas concerné exprimée en cm^{-1} , k est la constante de Boltzmann en cm^{-1}/K , T_{rot} est la température rotationnelle en K, la température associée au niveau d'énergie rotationnel, et S_{ij} est l'intensité de la raie. Une expression analytique de S_{ij} est nécessaire pour évaluer $\tilde{\alpha}_{ij}$. C est le même pour toutes les transitions d'un CDM et on peut la négliger puisque nous travaillons en relatif. Le méthanol étant presque une toupie symétrique rigide, on peut faire l'approximation que S_{ij} ne dépend que des valeurs de J et de K pour les états du bas :

- $\Delta K = 0, \Delta J = +1$

$$S_{ij} \propto m \frac{(J+K+1)(J-K+1)}{J+1} (2 - \delta_{K,0}) ; \quad (2.10)$$

- $\Delta K = 0, \Delta J = 0$

$$S_{ij} \propto m \frac{K^2(2J+1)}{(J+1)J} (2 - \delta_{K,0}) ; \quad (2.11)$$

- $\Delta K = 0, \Delta J = -1$

$$S_{ij} \propto m \frac{(J+K)(J-K)}{J} (2 - \delta_{K,0}) ; \quad (2.12)$$

- $\Delta K = \pm 1, \Delta J = +1$

$$S_{ij} \propto \frac{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}{J + 1} ; \quad (2.13)$$

- $\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0$

$$S_{ij} \propto \frac{(J \pm K + 1)(J \mp K)(2J + 1)}{J(J + 1)} ; \quad (2.14)$$

- $\Delta K = \pm 1, \Delta J = -1$

$$S_{ij} \propto \frac{(J \mp K - 1)(J \mp K)}{J}. \quad (2.15)$$

Ici, m est un facteur proportionnel qui pondère les transitions parallèles ($\Delta K = 0$) par rapport aux transitions perpendiculaires. Ces équations sont issues de l'article suivant [7].

Les coefficients d'absorption théoriques sont comparés aux valeurs expérimentales à l'aide d'une interface visuelle. Ce programme permet une inspection détaillée des intensités de transition au sein d'un CDM. Les écarts observés entre l'intensité expérimentale et théorique peuvent provenir de chevauchement entre 2 raies d'absorption ou d'erreurs de mesures. Les CDMs détectés sont classés en 3 catégories : validé, tentative ou rejeté. [4, 7].

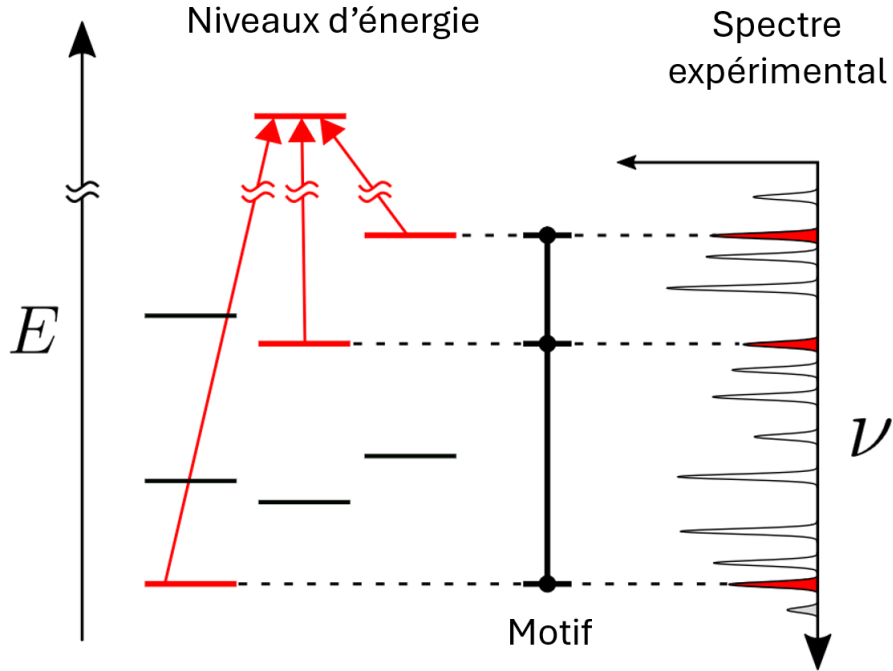


FIGURE 2.3 – Illustration du principe des CDMs et de la reconnaissance de motif caractéristique dans un spectre [4] - Un multiplet de combinaison de différence rassemble toutes les transitions liées à un même niveau rotationnel excité. Ils sont obtenus à partir des règles de sélection. Les différences d'énergie entre les 3 niveaux rotationnels de l'exemple, produit un motif spécifique. La conversion de ces différences d'énergie en différences de fréquence et la reconnaissance de ce motif dans un spectre expérimental permet d'automatiser l'attribution des transitions concernées.

Chapitre 3

Théorie & Méthodes

Dans ce chapitre, je vais d’abord détailler la théorie sous-jacente à la CRDS puis je présenterai le dispositif expérimental en détail.

3.1 Théorie de la spectroscopie à temps de déclin d’une cavité optique

La spectroscopie optique tire ses origines des premières observations des raies d’absorption dans le spectre du soleil en 1802 et à nouveau en 1814, par Wollaston [24] et Fraunhofer [25] respectivement. Ces observations furent plus tard associées à des émissions atomiques par Kirchhoff et Bunsen [26]. Elles ont empiriquement servi de base pour la mécanique quantique, car cette notion de ligne d’absorption contredisait les modèles de l’époque. La formule de Balmer [27] et le modèle de Bohr [28] ont ensuite permis d’expliquer ces raies d’absorption par des états énergétiques quantifiés. Plus tard, les équations de Schrödinger [29] et Dirac [30] fournirent une description quantique complète des atomes et des molécules.

La première expérience de spectroscopie moléculaire fut celle de Victor Henri en 1922 qui étudia le spectre ultraviolet du benzène, démontrant ainsi sa structure rotationnelle [31]. Bien qu’historiquement ciblée sur l’étude des molécules en phase gazeuse, la spectroscopie s’est maintenant étendue à de nouveaux champs d’application comme l’étude des matériaux et la biologie, grâce aux avancées en matière de laser et de détection de molécules uniques.

Les mesures des lignes d’absorption impliquent l’utilisation de cellules d’absorption multi-passages, d’une source lumineuse et de méthodes ratiométriques afin d’évaluer la transmittance d’un faisceau à travers un échantillon de longueur connue. Cependant, plusieurs de ces méthodes manquent de sensibilité pour des systèmes faiblement absorbants à cause des fluctuations en intensité de la source lumineuse. Des bases de données spectroscopiques, principalement basées sur des mesures FTIR - *Fourier Transform Infrared* - et des calculs théoriques, sont disponibles mais présentent souvent des incohérences, précisément pour les espèces avec une faible absorptivité. La spectroscopie à temps de déclin d’une cavité optique offre une sensibilité supérieure à celle de la FTIR, car elle est insensible aux fluctuations d’intensité

de la source laser et permet un parcours de la lumière dans l'échantillon beaucoup plus long qu'une cellule multi-passage. Cette insensibilité vient du fait que dans cette méthode, on utilise le temps de déclin pour notre rapport ratiométrique et lors de celui-ci, aucune lumière n'est injectée dans la cavité. De plus cette méthode présente une excellente résolution spectrale. C'est donc une méthode précieuse pour produire des données de référence fiables et valider les approches théoriques pour modéliser le spectre de telles espèces.

L'apparition des miroirs diélectriques à faibles pertes et les efforts pour caractériser leur réflectivité ouvrirent la voie au développement de la CRDS. En 1984, la décroissance passive de l'intensité lumineuse dans une cavité avec des miroirs hautement réfléchissants a été observée, permettant ainsi de mesurer la constante temporelle d'une cavité et la réflectivité des miroirs [32]. La démonstration de la CRDS par O'Keefe et Deacon [33] en utilisant un laser pulsé ajustable suivit ces études et la plupart des expériences postérieures reposaient donc sur des lasers pulsés stabilisés en fréquence.

Lehmann a alors proposé l'utilisation de lasers continus à bande passante étroite pour la CRDS, anticipant des avantages tels que l'utilisation de diodes lasers compactes, le haut cycle de répétition réalisable, l'excitation d'un seul mode de cavité et un rapport signal sur bruit élevé [34]. Dans les études qui suivirent, les spectres étaient obtenus en scannant la bande passante du laser et en modulant la longueur de la cavité pour forcer le recouvrement spectral. Bien que n'étant pas verrouillé en fréquence, un servo permettait de conserver le mode de résonance de la cavité proche de celui du laser par le déplacement d'un des miroirs de la cavité. Cette technique autorisa ainsi le scan automatisé de larges intervalles de fréquence et permit l'étude de nombreuses espèces en utilisant des sources lasers accordables telles que les ECDLs ou les DFBs dont le fonctionnement a été décrit dans la section 2.3.

Ainsi la CRDS possède plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes d'absorption à haute sensibilité. Le recours à de petits échantillons, en comparaison de ceux utilisés dans les expériences à passages multiples, les pertes moindres, l'insensibilité aux fluctuations en intensité de la source, l'absence de franges d'interférences et l'utilisation d'une variété de sources laser accordables permettant d'atteindre des résolutions de l'ordre du MHz.

Mais comment la CRDS fonctionne-t-elle précisément ? Un laser est injecté dans une cavité optique stable composée de deux miroirs diélectriques hautement réfléchissants placés en vis-à-vis (un interféromètre de Fabry-Pérot) et une photodiode mesure l'intensité du faisceau de fuite à la sortie de la cavité. La figure 3.1.a. illustre cette configuration. Le laser et la cavité seront en résonance si la fréquence du laser f_{laser} correspond à une des fréquences de mode f_m de la cavité :

$$f_{laser} = f_m = \frac{mc}{2nL}, \quad (3.1)$$

avec c la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction du milieu intracavité à la fréquence f_{laser} , L la longueur de la cavité et m un entier positif. Si l'on prend la

valeur de $m = 1$, on obtient :

$$FSR = \frac{c}{2nL}. \quad (3.2)$$

Cette formule correspond à l'intervalle spectral libre, *Free Spectral Range* – *FSR* en anglais, qui est l'écart en fréquence entre deux modes consécutifs du même ordre d'une cavité optique stable.

Le principal facteur influençant la puissance intracavité est la réflectivité des miroirs de la cavité. En effet, la finesse $\mathcal{F}$ d'une cavité, qui caractérise la capacité de la cavité à discriminer les fréquences, dépend directement de la réflectivité des miroirs R :

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}. \quad (3.3)$$

Il est clair que plus R est grand, dont la valeur est comprise entre 0 et 1, plus la finesse est grande. La longueur efficace, la distance parcourue par le faisceau dans le milieu, dépend directement de ce paramètre :

$$L_{eff} = L * \frac{2\mathcal{F}}{\pi}. \quad (3.4)$$

Si ces paramètres sont optimaux le temps de déclin n'en sera que plus long. Le temps de déclin est la constante de temps τ de l'exponentielle décroissante :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}. \quad (3.5)$$

Dans l'équation précédente, I est l'intensité mesurée à la sortie de la cavité. I_0 est la constante qui correspond à l'intensité lorsqu'on arrête l'injection de lumière en entrée de la cavité. Le temps de déclin τ correspond donc à la pente de la tangente de l'exponentielle décroissante, ou, mathématiquement, au temps nécessaire pour que $I(\tau) = \frac{I_0}{e}$ avec e le nombre d'Euler qui est aussi le temps de vie moyen d'un photon à l'intérieur de la cavité. L'un des deux miroirs est équipé d'une céramique piézoélectrique permettant de modifier la longueur de la cavité comme illustré dans la figure 3.1.a. En appliquant une tension modulée sur ce cristal, sa taille va varier selon cette modulation, résultant, *in fine*, à une modulation micrométrique de la longueur de la cavité. L'objectif de cette démarche est que la cavité soit régulièrement en résonance avec le laser car, dans notre cas, la longueur de la cavité n'est pas verrouillée sur celui-ci.

Dans ces conditions, l'intensité lumineuse captée par la photodiode augmente. On peut le voir sur la figure 3.1b. L'injection du laser dans la cavité est interrompue lorsque l'intensité lumineuse est suffisante pour mesurer le temps de déclin τ . Lorsque la fréquence de la lumière dans la cavité correspond à une transition moléculaire, l'intensité lumineuse diminue plus rapidement pour cette fréquence car une partie des photons va être absorbée par les molécules présentes dans la cavité, ce qui est illustré à la figure 3.1.b. Si la valeur de τ diminue, alors l'inverse, $1/\tau$, augmente. La figure 3.1.c montre l'allure de cet inverse lors d'une mesure de spectroscopie. On peut alors comparer ce temps de déclin avec celui pour une cavité vide et inclure

une série de constantes pour rendre compte de la taille de l'échantillon absorbant. Cette combinaison nous donne le coefficient d'absorption α .

$$\alpha = \frac{L}{cl} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (3.6)$$

Dans cette formule, L est la longueur de la cavité, l est la longueur de la région occupée par les molécules absorbantes, qu'on assimile comme égale à la longueur de la cellule froide, c est la vitesse de la lumière tandis que τ est le temps de décroissance et τ_0 est le temps de décroissance pour une cavité vide. Dans notre cas, cette dernière valeur est évaluée à partir de la ligne de base du spectre d'absorption.

Pour avoir une coupure nette et reproductible de l'injection de photons dans la cavité, nous allons utiliser un modulateur acousto-optique - AOM. Il est composé d'un cristal à travers lequel passe le faisceau émanant du laser. Une partie de la lumière est alors diffractée, le premier ordre est injecté dans la cavité optique. Pour réaliser cette diffraction, un piézo est connecté au cristal de l'AOM et est excité à sa fréquence de résonance. La photodiode qui mesure le faisceau de fuite est équipée d'un comparateur avec un seuil d'activation ajustable. Lorsque l'intensité mesurée atteint I_{seuil} , un signal va être envoyé à l'AOM. Ce dernier est placé avant la cavité optique. Lorsque le signal du comparateur arrive à l'AOM, le piézo est coupé. Le cristal ne diffracte plus la lumière en deux modes et il n'y a donc plus d'injection de lumière dans la cavité. L'intensité lumineuse décroît alors exponentiellement comme illustré à la figure 3.1.b. Dans cette situation, le temps de déclin τ dépend donc seulement de la réflectivité des miroirs, de l'alignement et de la présence de molécules absorbant à la fréquence du laser.

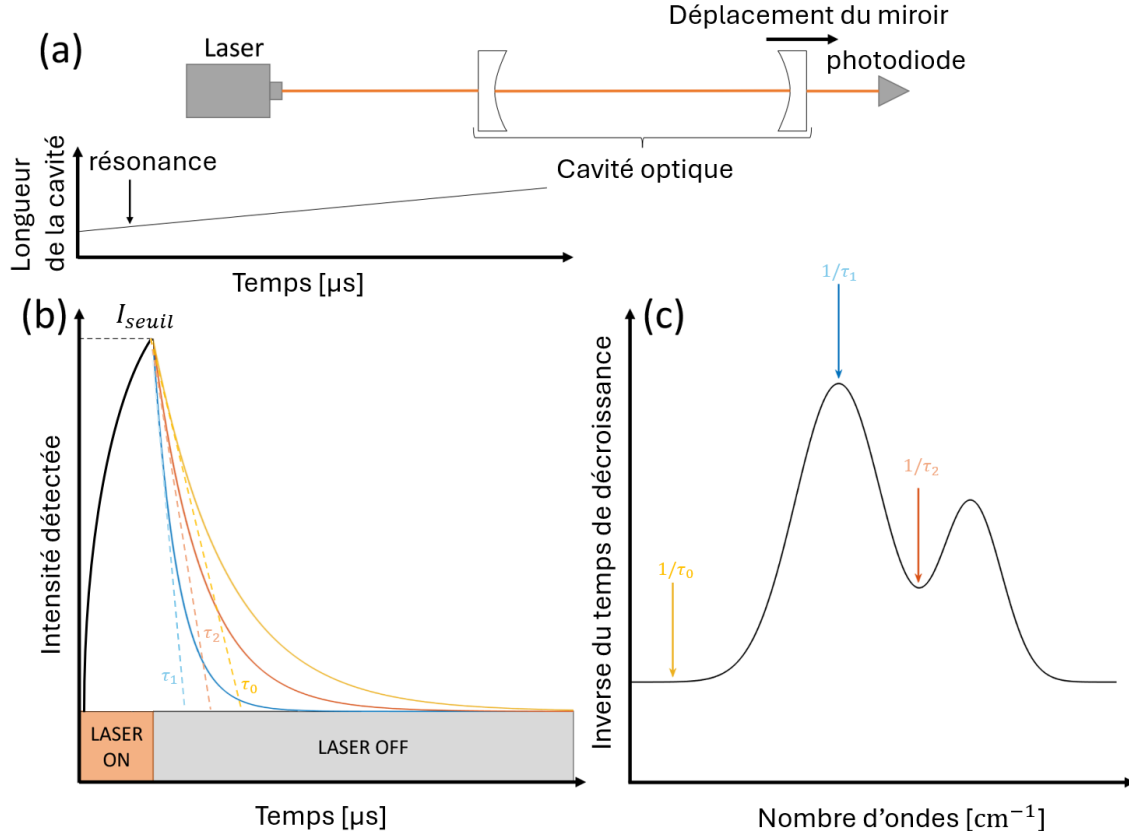


FIGURE 3.1 – Principe de fonctionnement d’un spectromètre à temps de déclin [5] - (a) Injection d’un laser dans une cavité optique composée de miroirs hautement réfléchissants et d’un détecteur de type photodiode. Le miroir du fond se déplace, grâce au cristal piézoélectrique. Ce déplacement permet de scanner un ensemble de modes de cavité. (b) Le laser est allumé et est en résonance avec la cavité. L’intensité lumineuse augmente jusqu’à atteindre un seuil prédéterminé, le laser est alors coupé. L’intensité lumineuse décroît. Les 3 couleurs correspondent à des fréquences différentes. (c) Évolution de l’inverse du temps de décroissance en fonction de la fréquence du laser exprimé ici en nombres d’ondes.

3.2 Dispositif expérimental

Pour une description détaillée du BGC dans sa configuration initiale, le lecteur est invité à prendre connaissance de la partie qui y est consacrée dans la thèse de doctorat liée à cet instrument [5].

Pour expliquer l’expérience complète nous allons suivre le parcours du faisceau laser à travers les différents éléments. La figure 3.3 en propose une représentation schématique. Celle-ci a été réalisée avec les éléments fournis dans la librairie graphique suivante [2].

Le faisceau initial est émis par une diode laser DFB. Deux diodes sont utilisées pour scanner la gamme spectrale d’intérêt, les modèles EP1392-DM-B01-FM (Diode Z) et EP1388-DM-B01-FM (Diode Y) de chez Eblana Photonics. La diode utilisée est installée sur une monture universelle, LM14S2 de Thorlabs, qui permet de contrôler à la fois son alimentation en courant et sa température.

La température est régulée à l'aide d'un PID, le modèle TEC-1091 de Meerstetter engineering, assurant une régulation très fine, au millième de degré près, soit une précision d'environ 3 MHz en fréquence. Le faisceau passe au travers d'un amplificateur optique - *Boosted Optical Amplifier* ou BOA en anglais. Il s'agit du modèle BOA1410S de Thorlabs. Le BOA augmente l'intensité du faisceau ce qui permet d'augmenter le rapport signal-sur-bruit car une partie du bruit observé est indépendante du flux lumineux. Cependant le BOA amplifie aussi le signal en réflexion. Pour éviter cet effet parasite, il est immédiatement suivi d'un isolateur optique, évitant toute rétro-propagation dans le montage. Une première lame séparatrice - *BeamSplitter* en anglais ou BS - 90/10 sépare le faisceau. La partie plus faible est envoyée vers un second BS 99/1 distribuant ainsi le signal entre l'unité de battement et le lambdamètre respectivement. Ces deux éléments nous permettent de calibrer précisément la fréquence de notre laser lors des mesures. Cette amélioration cruciale dans le dispositif est détaillé dans la section 4.1.3 du prochain chapitre.

Les 90 % restants passent à travers un second isolateur optique puis par un second BS 90/10. Le signal faible passe ensuite par un BS 50/50 pour rejoindre l'étalon et la cellule de référence. Le signal le plus intense quitte le chemin fibré pour se propager dans l'espace libre. Il va d'abord passer à travers un AOM, modèle MGAS80-A1 d'AA opto-electronics, qui va jouer un rôle essentiel dans la capture de décroissance de la cavité optique. Après l'AOM, le faisceau est diffracté jusqu'à cette dernière.

Celle-ci est composée de deux miroirs avec une réflectivité de plus de 99.995%, référence 140989 de chez Layertec. Chacun des miroirs est fixé sur une monture avec deux degrés d'ajustement de l'orientation et une vis micrométrique permettant de jouer sur la distance entre les miroirs. Ce système permet d'aligner la cavité et de favoriser le mode fondamental de la cavité tout en réduisant les modes parasites d'ordre supérieur susceptibles d'entrer en résonance pour certaines longueurs de cavité.

La cuve en elle-même, représentée à la figure 3.2, est un imposant cylindre qui comporte à l'entrée et à la sortie de la cavité des brides qui permettent d'ajuster la position, à la perpendiculaire du faisceau, des tubes connectés aux miroirs afin de minimiser la tension sur les montures. Ces brides réduisent ainsi le risque de perte d'alignement et permettent lors de la procédure d'alignement de réduire le risque d'obstruction. À l'intérieur de la cuve, on retrouve plusieurs éléments. D'abord, un bouclier interne permet de réduire l'apport en chaleur associé au rayonnement thermique de la paroi interne de la cuve. Celui-ci à une forme particulière car il doit tout de même laisser une porte de sortie aux molécules du gaz cible et du gaz d'hélium pour qu'elles soient pompées au fur et à mesure de leur sortie de la cellule froide. La cellule froide est un cube de cuivre, de 10 cm de côté, percé de deux orifices suivant l'axe du faisceau du laser et d'un orifice supérieur permettant l'injection du gaz cible par une ligne d'injection ajustable selon trois axes. La cellule froide est fixée au sommet de la tête froide et est ainsi l'endroit le plus froid de la cuve. Au bas de cette cellule se trouve l'injection d'hélium, le gaz tampon. Le support du miroir de sortie est équipé d'une céramique piézoélectrique comme expliqué dans la section sur la CRDS. La lumière fuyant la cavité est alors guidée jusqu'à une photodiode couplée à un comparateur. Elle nous fournit en sortie le signal qu'elle reçoit, le signal TTL

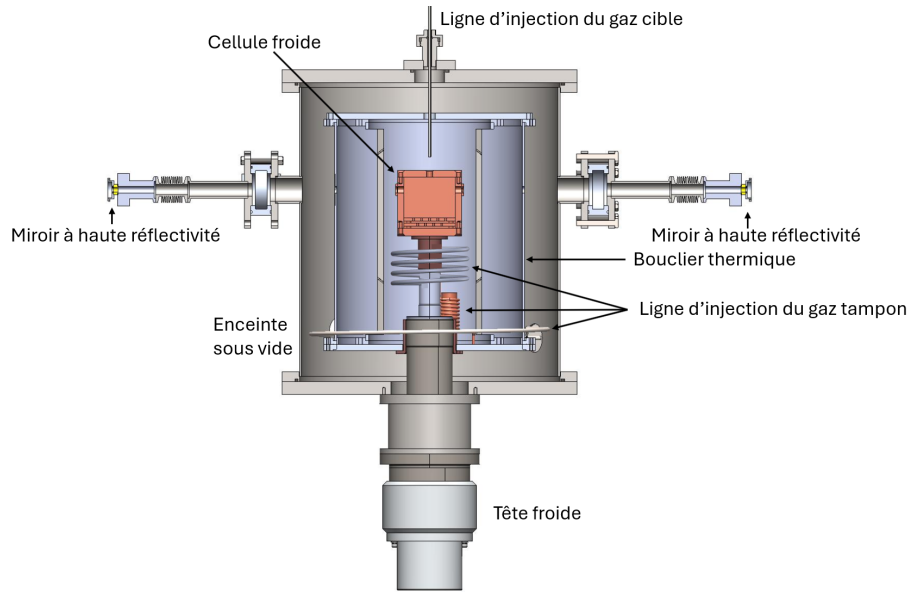


FIGURE 3.2 – Schéma de la cuve du BGC [5] - Les miroirs se trouvent aux deux extrémités de la cuve, formant ainsi la cavité optique utilisée dans la CRDS. Leur montage est connecté aux brides ajustables par des soufflets pour découpler mécaniquement les miroirs de la cuve. L'intérieur de la cuve est occupé par le bouclier thermique qui permet d'isoler la cellule froide au centre, où l'on injecte notre gaz cible par le haut et le gaz tampon par le bas. Attention cette version du BGC est légèrement différente de la nôtre car maintenant la tête froide n'est plus fixée au fond de la cuve du BGC.

- *Transistor – Transistor – Logic* - en sortie du comparateur et la valeur du seuil lui-même.

Nous pouvons maintenant revenir sur l'étalon et la cellule de référence. L'étalon utilisé ici est un étalon Fabry-Pérot composé de deux miroirs plans verrouillés de part et d'autre d'un tube ULE - *Ultra – Low Expansion*. Ce tube, grâce à son coefficient d'expansion thermique très faible, permet que la longueur de notre étalon soit très stable. Il est également sous vide afin de garantir un maximum de stabilité et d'isolation par rapport à des espèces absorbantes. Injecter notre laser dans celui-ci nous fournit une frange de transmission périodique, c'est-à-dire une succession de pics de transmission espacés régulièrement, dont l'écart est le FSR qui a été introduit dans l'équation 3.2. Ce signal nous permet d'évaluer la linéarité de l'émission du laser et donc de repérer des erreurs potentielles ou des zones à éviter dans nos analyses.

L'eau (H_2O) absorbe dans le spectre infrarouge, ce qui perturbe notre expérience en raison de plusieurs zones de propagation en air libre et de l'humidité résiduelle dans le BGC. Pour pallier ce problème et disposer d'un repère fiable sur l'axe des nombres d'onde, nous utilisons une cellule de référence. Il s'agit d'une cellule sous vide mais contenant toujours de l'eau sous forme d'impureté. En injectant notre laser à travers cette cellule simultanément à nos mesures, nous pouvons calibrer l'axe des nombres d'onde sur les raies d'absorption de l'eau dont les fréquences sont très bien connues et exclure les régions où cette absorption est si intense qu'elle perturbe nos mesures. Par le passé, son rôle de calibration était bien plus important mais maintenant elle est supplantée dans ce domaine par le lambdamètre et la cellule de battement.

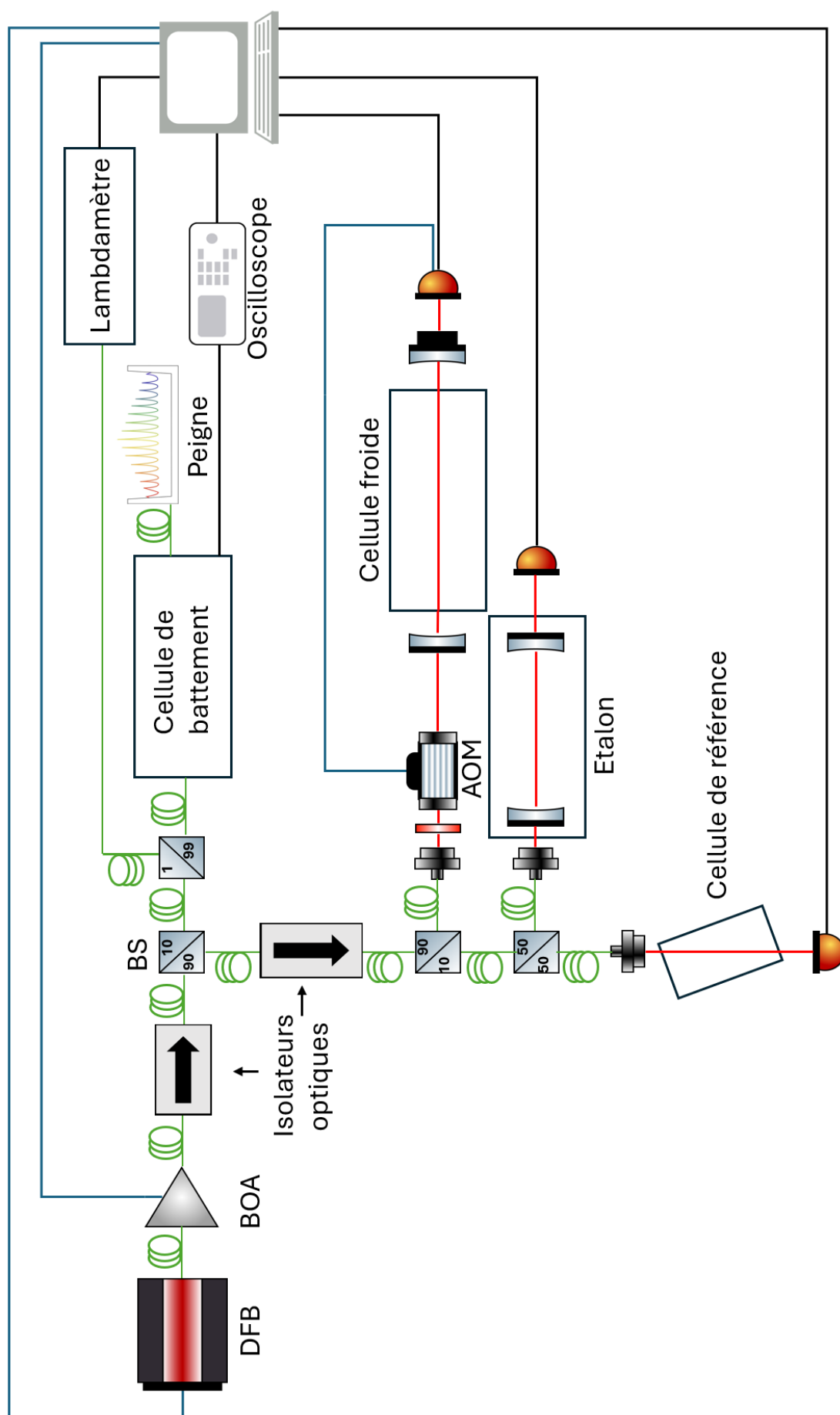


FIGURE 3.3 – Schéma du dispositif expérimental complet. Les portions fibrées sont en vert, en rouge les portions à l'espace libre, en noir les connexions électroniques récupérant des données et en bleu les connexions électroniques qui commandent des appareils.

Chapitre 4

Améliorations & Résultats

4.1 Améliorations de l'instrument original

Cette section va présenter plus en détail les changements qui ont été appliqués à l'instrument afin de réduire le bruit, d'améliorer la résolution des mesures et d'améliorer la calibration de celles-ci.

4.1.1 Stabilité mécanique

La CRDS est une méthode qui impose une grande stabilité mécanique du montage afin que l'augmentation de l'intensité lumineuse puisse se faire sans perturbation, donc que le rapport signal sur bruit de la mesure soit le meilleur. Cependant, la tête froide, qui était solidaire à la cuve, fonctionne à l'aide d'un piston avec une fréquence de ± 1 Hz [5], induisant une vibration importante sur l'ensemble de l'expérience. Pour réduire cet effet, un soufflet a été installé afin d'isoler la tête froide et un second bâti, lesté, permet qu'elle repose sur une autre structure que celle du reste du montage expérimental, afin d'améliorer le découplage mécanique de l'ensemble.

La pompe primaire et la pompe turbo sont également sources de vibrations. La pompe primaire était déjà équipée d'un caisson réduisant les vibrations sonores, mais une partie des vibrations était toujours transmise mécaniquement par le raccordement entre ces deux pompes. L'idée ingénieuse d'isoler cet élément mécaniquement avec une masse infinie fut réalisée en piégeant le tuyau liant la pompe primaire et la pompe turbo entre deux sacs de sable. Cette amélioration a indéniablement réduit les vibrations transmises.

Enfin, les soufflets isolant les miroirs de la cavité de la cuve, ont été changés pour un nouveau modèle plus efficace mais aucun changement notable n'a pu être observé.

Une étude de l'impact de ces modifications est disponible en annexe A.

4.1.2 Stabilité du laser

La CRDS requiert également un laser avec une largeur de raie relativement étroite et la fréquence la plus stable possible garantissant une meilleure résolution. Même si les lasers DFB sont très polyvalents, sur ces deux points ils peuvent être amé-

liorés. Dans ce but, je me suis concentré sur la réduction des paramètres extérieurs pouvant les affecter. Le laser a été placé sur une plaque spéciale, réduisant les vibrations résiduelles pouvant être transmises par le bâti. Une fine plaque rigide a été placée par-dessus la monture afin de mieux l'isoler des flux d'air pouvant jouer sur la température.

L'intervalle de fréquence est scanné en contrôlant la température de l'enveloppe cotenant le laser. Auparavant, il s'agissait d'une simple source d'alimentation dont on contrôlait la tension et donc la température du boîtier du laser. Au cours de mon mémoire, nous sommes passés à l'utilisation d'un contrôleur Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID), qui permet un contrôle très fin et précis de la température et donc de la fréquence d'émission du laser. Et dans un deuxième temps, un contrôleur PID plus performant fut installé, augmentant encore la précision de la régulation.

4.1.3 Calibration de l'axe des nombres d'ondes

Lors des précédentes campagnes de mesure de cet instrument, le spectre était caractérisé sur la base des raies d'absorption de l'eau. Une partie du faisceau était envoyée dans une cellule de référence sous vide et contenant de la vapeur d'eau. À partir des raies d'absorption de l'eau qui sont bien connues à température ambiante, il était possible d'interpoler l'axe des abscisses du spectre en nombre d'onde. Cependant le changement de la longueur d'onde du laser avec la température n'est pas forcément linéaire. Une cavité étalon permettait de pallier à ce problème en détectant ces écarts de la linéarité.

Cependant l'arrivée de l'expérience NICE-OHMS, et donc l'arrivée d'un peigne de fréquence et d'un lambdamètre a permis de remplacer ce système. Une faible partie du faisceau est donc envoyée jusqu'au lambdamètre, qui mesure la fréquence du laser et une autre partie jusqu'à une cellule de battement reliée à un peigne de fréquence, DFC system de Toptica. Le lambdamètre, WS7 Super Precision Wavelength Meter de HighFinesse Laser and Electronics System, offre une mesure rapide de la fréquence du laser, sa précision absolue n'est que de 40 MHz, néanmoins sa précision relative est très bonne (10^{-7}) ce qui convient bien pour son rôle qui est de pouvoir évaluer la dent du peigne qui va battre avec notre laser. L'unité de battement nous permet d'obtenir une valeur plus précise car elle s'appuie sur le signal d'un peigne de fréquence qui a une précision d'une dizaine de Hz.

Un peigne de fréquence optique possède un spectre de lignes de fréquences laser étroites uniformément espacées et cohérentes en phase. Il est souvent généré par un laser à verrouillage de modes (mode-locked). Dans le domaine temporel, des impulsions très brèves sont émises à la sortie d'une cavité laser et donc la période de l'enveloppe, donnée par $1/f_{rep} = L/\nu_g$, correspond au temps de parcours aller-retour à l'intérieur de la cavité laser, avec L est la longueur de cette cavité et ν_g la vitesse de groupe [6]. Il existe un décalage de phase entre l'enveloppe et la porteuse qui s'additionne pour chaque aller-retour dans la cavité comme indiqué sur la première illustration de la figure 4.1.

Dans le domaine fréquentiel, le spectre associé est composé d'un ensemble de raies

finies et également espacées, voir la figure 4.1, d'où le nom peigne. La fréquence de chacune de ces dents peut être décrite par $f_n = n f_{rep} + f_0$, avec n un entier qui correspond à l'indice de la dent du peigne et f_0 la fréquence entre l'enveloppe et la porteuse : $f_0 = f_{rep} * \Delta\phi / 2\pi$ [6]. Le peigne de fréquence que nous utilisons présente l'avantage supplémentaire de ne pas avoir de fréquence de décalage car il est généré par la différence de fréquences entre deux portions spectrales du peigne après son élargissement dans une fibre non-linéaire, annulant ainsi f_0 . De plus, f_{rep} est stabilisé sur une référence de fréquence discipliné aux signaux GPS.

Nous allons donc utiliser le signal de notre peigne, qui a une fréquence de répétition de 200 MHz, en l'injectant avec le laser DFB utilisé pour la CRDS dans une cellule de battement. La figure 4.2 illustre la cellule. Les deux signaux sont combinés et il en résulte une fréquence de battement $f_{battement}$ qui correspond à la différence entre la fréquence de la dent du peigne la plus proche et la fréquence du laser. Un oscilloscope enregistre ces données et nous permet de réaliser la transformée de Fourier de ce signal de battement afin de retrouver la fréquence du battement. À l'aide du battement et de la fréquence du peigne, on peut retrouver mathématiquement la fréquence du laser lui-même. Il faut d'abord trouver l'indice de la dent du peigne n la plus proche de la fréquence de battement $f_{battement}$ à partir de la fréquence mesurée par le lambdamètre f_λ :

$$n_{exact} = \frac{f_\lambda}{f_{rep}} \quad (4.1)$$

$$n = \text{arrondi}(n_{exact}) \quad (4.2)$$

Maintenant que l'on a l'indice de cette dent, il n'y a plus qu'à calculer la fréquence par rapport au peigne à partir de $f_{battement}$, f_{rep} et n :

$$f_{cal} = \begin{cases} n \cdot f_{rep} - f_{battement} & \text{si } n \geq n_{exact} \\ n \cdot f_{rep} + f_{battement} & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.3)$$

On obtient finalement f_{cal} qui est la fréquence du laser calibrée par rapport au peigne de fréquence. La figure 4.3 montre la transformée de Fourier du signal de battement entre le peigne et le laser DFB qui nous fournit $f_{battement}$ dans le programme Labview développé par Alan Lorvelec. Celle-ci correspond au maximum de la trace. La figure 4.4 nous donne un point de comparaison visuel entre la largeur de raie du laser DFB et de l'ECDL.

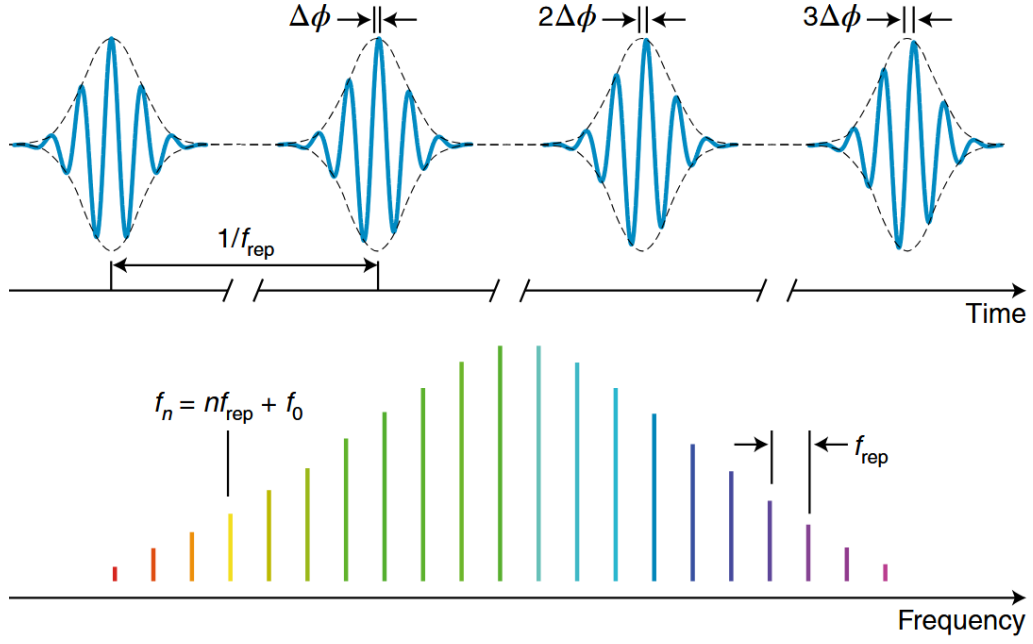


FIGURE 4.1 – Signal d’un peigne de fréquence pour un domaine temporel et fréquentiel [6]. La première figure représente les impulsions ultra-courtes de période $\frac{1}{f_{\text{rep}}}$ à la sortie du laser verrouillé du peigne pour un domaine temporel, en noir l’enveloppe nous donne la fréquence de répétition f_{rep} et en bleu la porteuse qui se décale progressivement par rapport au maximum de l’enveloppe. La seconde est la représentation du signal sur un axe fréquentiel dont les dents, de fréquence f_n , sont espacées de f_{rep} .

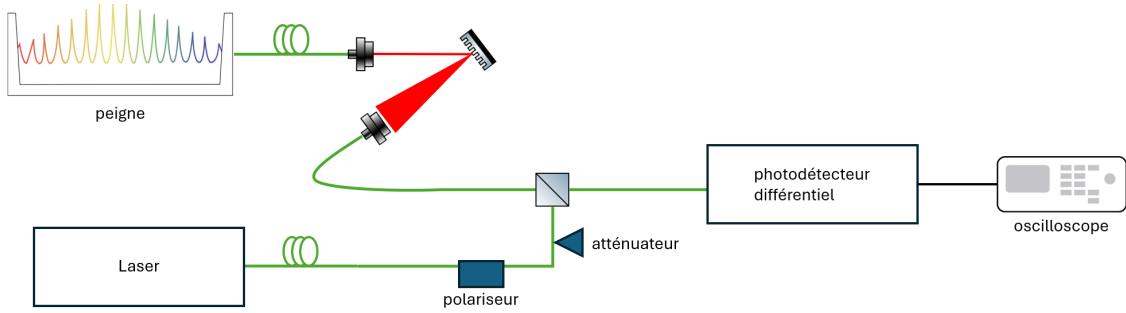


FIGURE 4.2 – Schéma de la cellule de battement utilisée pour pouvoir trouver la fréquence calibrée sur le signal du peigne - La lumière du peigne est réfléchi sur un réseau qui permet ainsi de sélectionner la région spectrale correspondant à la lumière du laser utilisée. Un polariseur et un atténuateur permettent d’améliorer le couplage du peigne et du laser pour le battement. Le photodétecteur convertit la lumière en signal électrique qui est alors envoyé à l’oscilloscope.

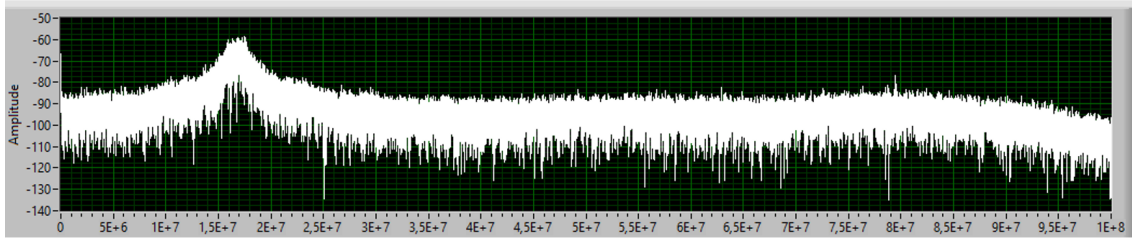


FIGURE 4.3 – Transformée de Fourier du signal de battement entre le peigne et le laser DFB - L'axe des x est en Hz et l'axe des Y linéaire. Le signal semble bruité car le programme se base sur un échantillon important afin de garantir une mesure fiable, cependant la ligne moyenne de cette transformée est aux alentours de -90 dB alors que le pic principal atteint -60 dB. Le SNR est donc supérieur à 1000. Une telle valeur nous assure que le programme ne risque pas de nous renvoyer une valeur parasite comme le pic que l'on peut observer à ± 80 MHz.

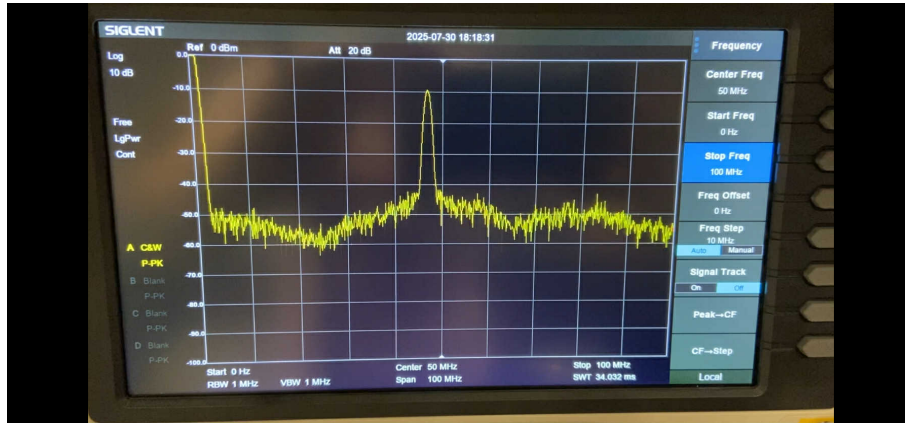


FIGURE 4.4 – Photo de l'analyseur de spectre relié à l'oscilloscope - Cette photo donne une bonne idée de la largeur de raie étroite de l'ECDL. Une division sur l'écran correspond à 10 MHz, la largeur est donc à peu près de 3 MHz sur l'écran. Mais dû au fonctionnement de l'analyseur de spectre, il ne s'agit pas de la largeur de bande instantanée. En comparaison le laser DFB présentait une largeur de raie de occupant deux divisions sur cet appareil.

4.2 Spectroscopie du méthanol dans la région spectrale de la seconde harmonique de l'étirement O-H à l'aide du laser DFB

Maintenant que le fonctionnement de l'instrument, la théorie sous-jacente et les différentes améliorations ont été présentées, nous allons aborder les premiers résultats obtenus en utilisant l'instrument amélioré avec l'utilisation d'un laser DFB.

4.2.1 Traitement des données expérimentales

Bien qu'une grande variété de paramètres soit enregistrée à des fins de contrôle lors des mesures, il y en a deux sur lesquels nous nous concentrons au final : le coefficient d'absorption introduit dans la section 3.1 et la fréquence calibrée dont le calcul vient d'être détaillé.

On va d'abord transformer les valeurs de f_{cal} en nombre d'onde (cm^{-1}) en divisant f_{cal} par la vitesse de la lumière (cm/s). On peut ainsi obtenir sans plus de difficultés la figure 4.5, qui est l'assemblage de 4 prises de mesures différentes. Le zoom présent met en évidence l'aspect imparfait du spectre avec, en quelque sorte, des pas avant-arrière de la fréquence du laser. Pour améliorer cela, les valeurs anormales de nombre d'onde sont ignorées et les points pour lesquels le coefficient d'absorption est manquant sont interpolés. Les pics d'absorption sont alors sélectionnés pour former un masque de points spectraux n'incluant pas ces pics. La ligne de base produite à partir de ce masque va ensuite être soustraite du spectre d'absorption. On peut maintenant à partir des données, en inversant la formule du coefficient d'absorption, retrouver la valeur de τ_0 (voir 3.6). On peut recalculer les valeurs de τ également et enfin le coefficient d'absorption α . Les spectres sont finalement lissés par approximations polynomiale locale de l'axe des nombres d'ondes et les coefficients d'absorption peuvent être corrigés.

À cause des petites variations du temps de déclin qui peuvent avoir lieu entre différentes mesures ou au cours du temps, une fois la ligne de base soustraite, une partie de l'amplitude de l'absorption peut être perdue et produire des différences entre deux scans réalisés des jours différents mais sur la même région spectrale. Il faut donc ajuster les coefficients d'absorption pour éviter des erreurs dans l'étape d'attribution qui suivra. Le spectre complet pour le méthanol peut alors être assemblé à partir des différentes mesures réalisées. Finalement, le décalage induit par l'AOM est enlevé. On obtient un spectre lissé, sans ligne de base et pour lequel les différents scans sont proprement assemblés. Le résultat final est illustré à la figure 4.6. Le zoom montre très clairement l'amélioration de l'allure de notre spectre.

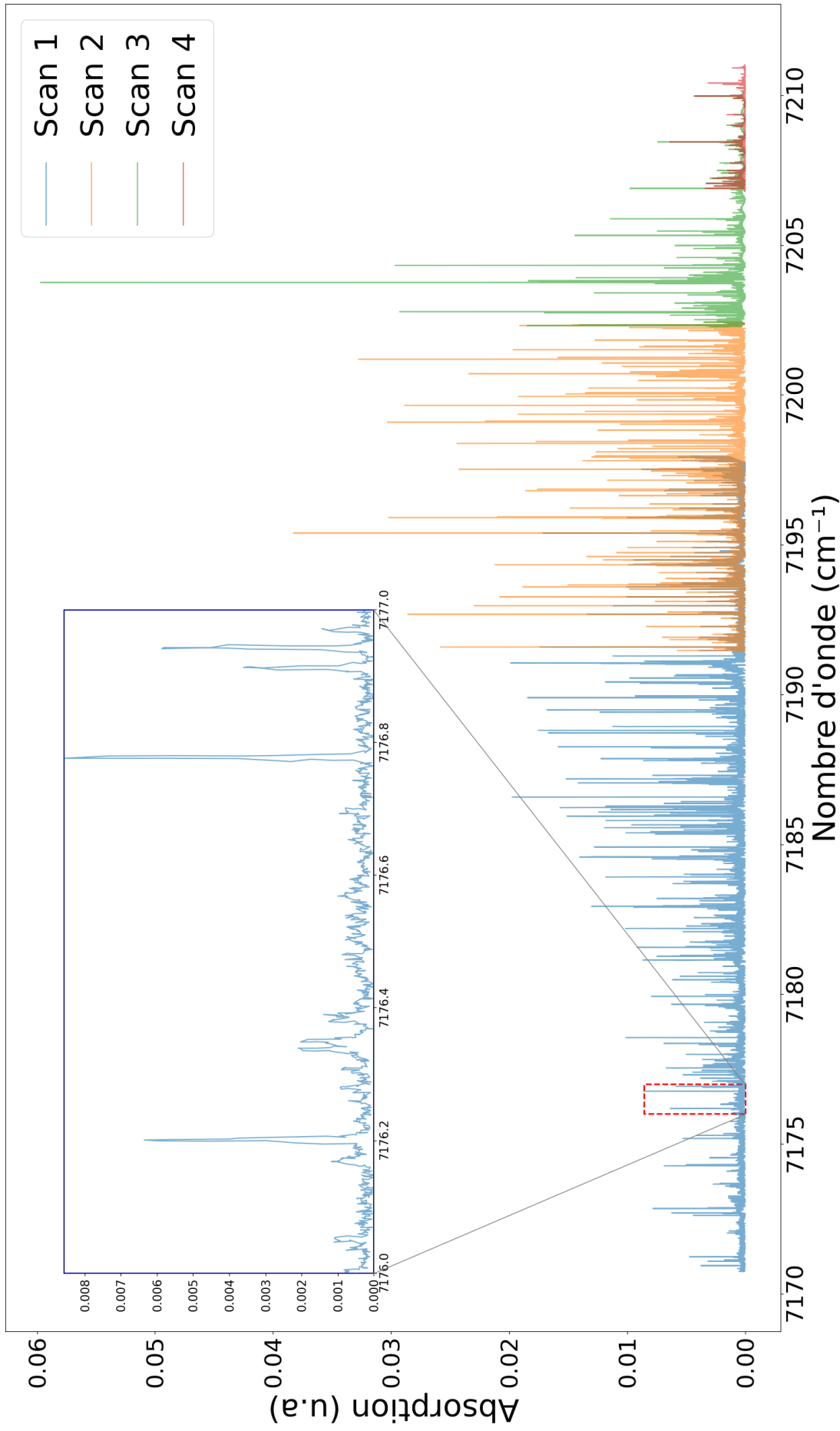


FIGURE 4.5 – Ensemble des scans réalisés entre 7170 cm^{-1} et 7210 cm^{-1} - Le scan 1 a été réalisée sur la diode DFB Y, tandis que les scans 2, 3 et 4 ont été réalisés avec la diode DFB Z. Tous les scans possèdent un recouvrement entre deux scans consécutifs, ce qui nous permet de nous assurer de la position selon l'axe des nombres d'ondes de chacun des scans. La ligne de base a été enlevée mais sans traitement de celle-ci en profondeur. On peut encore voir pour les scans 2, 3 et 4 que la ligne de fond présente une oscillation. Celle-ci est due à un effet Fabry-Pérot parasite, ou encore un problème de modes de cavité. Il n'a pas été possible de l'éliminer du signal en jouant sur les paramètres optiques. Le zoom de 7176 cm^{-1} à 7177 cm^{-1} montre que le signal n'est pas parfait, il semble y avoir des légers décalages avant-arrière dans les pas du scan.

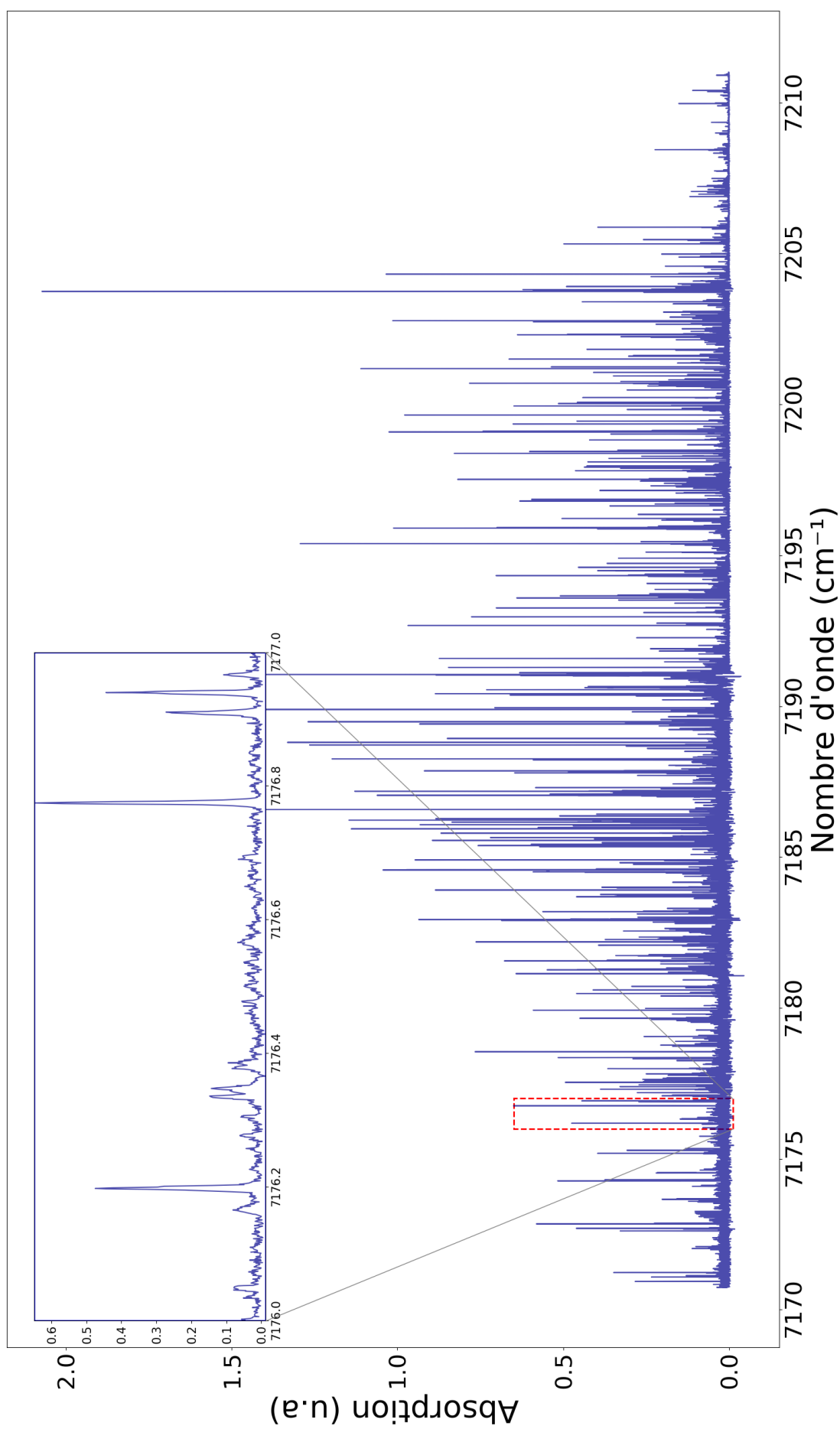


FIGURE 4.6 — Spectre réalisé à partir des scans de la figure 4.5 - La ligne de fond a été proprement soustraite du signal. Les coefficients d'absorption ont été recalculés. Le signal a été lissé et le décalage de l'AOM inclus. Le zoom montre de manière univoque l'amélioration de la qualité du signal.

4.2.2 Analyse statistique des mesures

Seule une partie du spectre de la précédente campagne de mesure du méthanol [7] a pu être à nouveau mesurer. Il nous manque donc une portion importante du spectre, la région en deça de 7173 cm^{-1} et au-delà de 7211 cm^{-1} , comme on peut le voir sur la figure 4.7. Un autre problème important de ces mesures est qu'elles ont été réalisées sur un intervalle de temps assez long avec des changements des conditions de mesures (débit en gaz tampon et en gaz cible, température de la cuve, valeur maximale du temps de déclin) entre les différents scans. On peut s'en rendre rapidement compte au vu de l'évolution de la symétrie entre le début de la nouvelle mesure et sa fin par rapport au scan précédent. Heureusement, l'ensemble des raies attribuées par Rakovsky *et al.* [4] et une bonne partie de celles attribuées sur cet instrument [7] sont dans l'intervalle couvert.

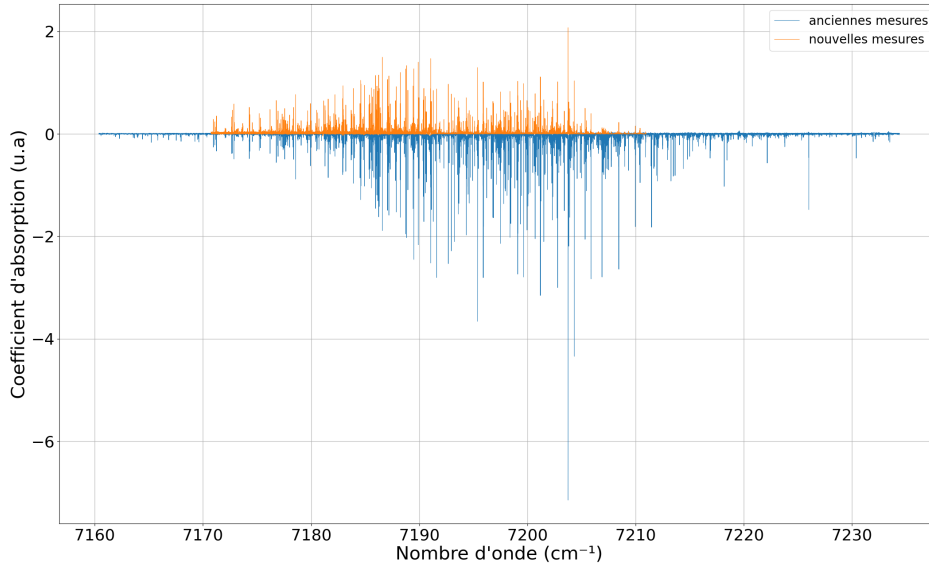


FIGURE 4.7 – Comparatif du spectre réalisé à partir des nouvelles mesures (orange) et du spectre précédemment réalisé (en bleu) - La position des raies d'absorption correspond bien entre les deux spectres. Cependant les valeurs d'absorption sont bien plus faibles pour le nouveau spectre. Ces différences résultent d'une variation des paramètres expérimentaux entre les différents scans.

Nous allons donc, grâce aux nouvelles données et aux raies attribuées, procéder à une analyse de la précision de notre spectre pour l'axe des nombres d'ondes.

Pour commencer nous allons calibrer de manière absolue notre axe des nombres d'ondes. Cela a été fait en utilisant six transitions du méthanol, dont deux mesurées avec une précision de l'ordre du Hz sur l'expérience NICE-OHMS. Pour chacune des transitions attribuées, nous allons chercher la position du pic d'absorption le plus proche dans le nouveau spectre en imposant aussi une conditions sur la distance maximale entre la transition attribuée et le pic correspondant pour éviter qu'en cas

d'épaulement de deux raies, une raie trop distante soit sélectionnée par erreur. On va alors réaliser le fit gaussien du pic choisi pour calculer la différence entre le centre du fit et la transition assignée. On impose aussi une conditions sur le fit, que le SNR soit supérieur à 10. Le but de cette condition est également d'éliminer les cas d'épaulements ou de raies avec une très mauvaise allure. La figure 4.10 illustre cette procédure et le fit réalisé sur l'une des raies du nouveau spectre. Nous allons ainsi obtenir les histogrammes des figures 4.8 et 4.9. Sur les 1233 transitions attribuées comprise dans notre nouveau spectre, 21 sont rejetées par la condition de distance, 582 pour leur SNR trop faible ce qui nous laisse avec 630 transitions pour évaluer la précision de notre nouvel instrument. La moyenne de ces différences est légèrement décalée sur la gauche, elle est de $-9,382413 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Il est possible que notre calibration ne soit pas parfaite mais il est aussi tout à fait possible que cela soit dû à la calibration du spectre précédent qui est techniquement moins précise que la nôtre. L'écart type de ces différences est ainsi de $1,137140 * 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, ce qui avance une précision de $\pm 34,09 \text{ MHz}$. Dans le but de contrôler le programme développé pour ces calculs nous l'avons aussi appliqué à l'ancien spectre. Pour la figure 4.9, 1495 transitions sont incluses dans la plage de fréquence, 31 sont rejetées pour une distance trop importante, 841 sont rejetées sur base de leur SNR, nous laissant avec 623 raies. Le grand nombre de raies rejetées pour la condition sur le SNR peut être en partie expliqué par le nombres plus important de raies. Cependant il est probable que le lissage qui n'a pas été appliqué sur l'ancien spectre soit aussi responsable. Mais les échantillons sont au final très similaire en taille. La moyenne est $1,580553 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, soit presque un ordre de grandeur plus faible que pour notre nouveau spectre, ce qui est concordant étant donné que les transitions ont été attribuées sur base de ce spectre. L'écart type est lui de $9,753607 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, soit 29.24 MHz , une valeur très proche de celle de notre nouveau spectre.

Il est à noter que cette précision reste une approximation car des cas extrême subsistent comme on peut le voir avec la figure 4.11 et ces situations, bien que minoritaires, influencent notre résultat.

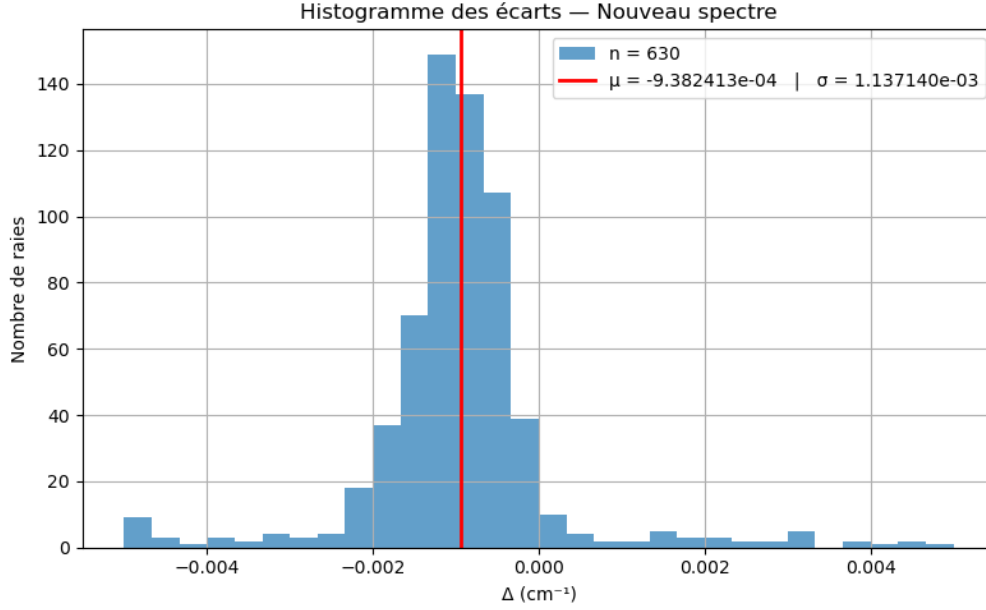


FIGURE 4.8 – Histogramme de la différence entre la position d’une transition attribuée et le fit de la raie correspondante dans le nouveau spectre mesuré en utilisant un laser DFB - 630 raies ont été traitées pour obtenir cette figure. La moyenne μ présente un décalage qui pourrait être du à une erreur de calibration ou à un décalage dans la calibration des transitions attribuées. L’écart type σ est exprimé en cm^{-1} . On peut donc avancer une précision de 34,09 MHz.

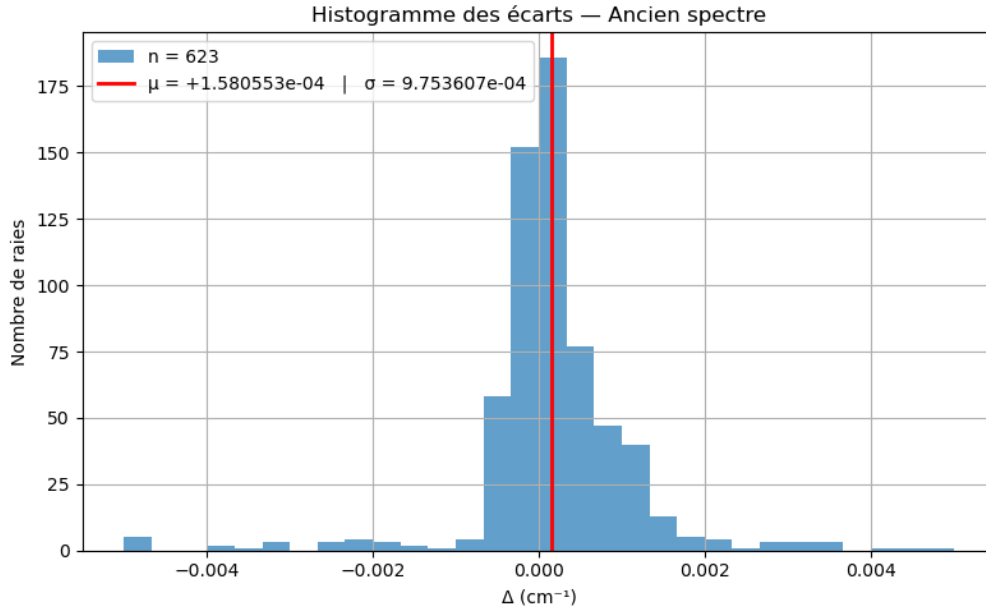


FIGURE 4.9 – Histogramme de la différence entre la position d’une transition attribuée et le fit de la raie correspondante dans l’ancien spectre [7] - 623 raies ont été traitées pour obtenir cette figure. La moyenne μ présente un décalage qui pourrait être du à une erreur de calibration ou à un décalage dans la calibration des transitions attribuées. L’écart type σ est exprimé en cm^{-1} . On peut donc avancer une précision de 29,24 MHz.

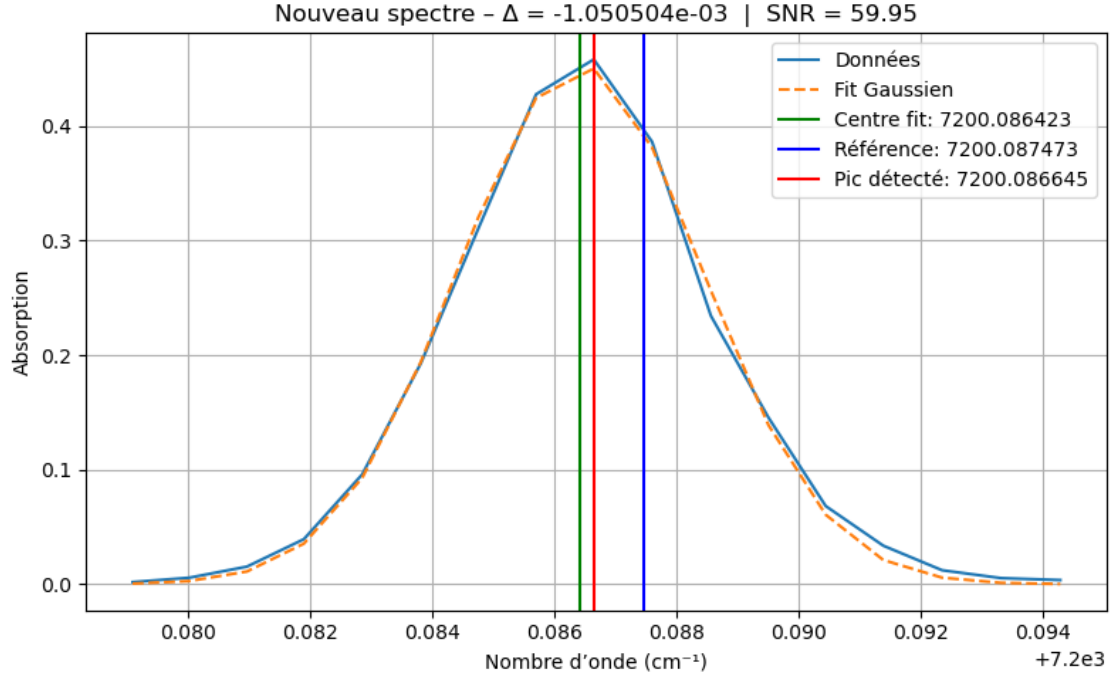


FIGURE 4.10 – Fit gaussien d’une des raies du nouveau spectre mesuré à l’aide du laser DFB - En bleu clair nous avons les données de l’expérience, en orange le fit gaussien. La ligne verticale bleu est la transition de référence, la rouge le pic détecté et en vert le centre du fit gaussien.

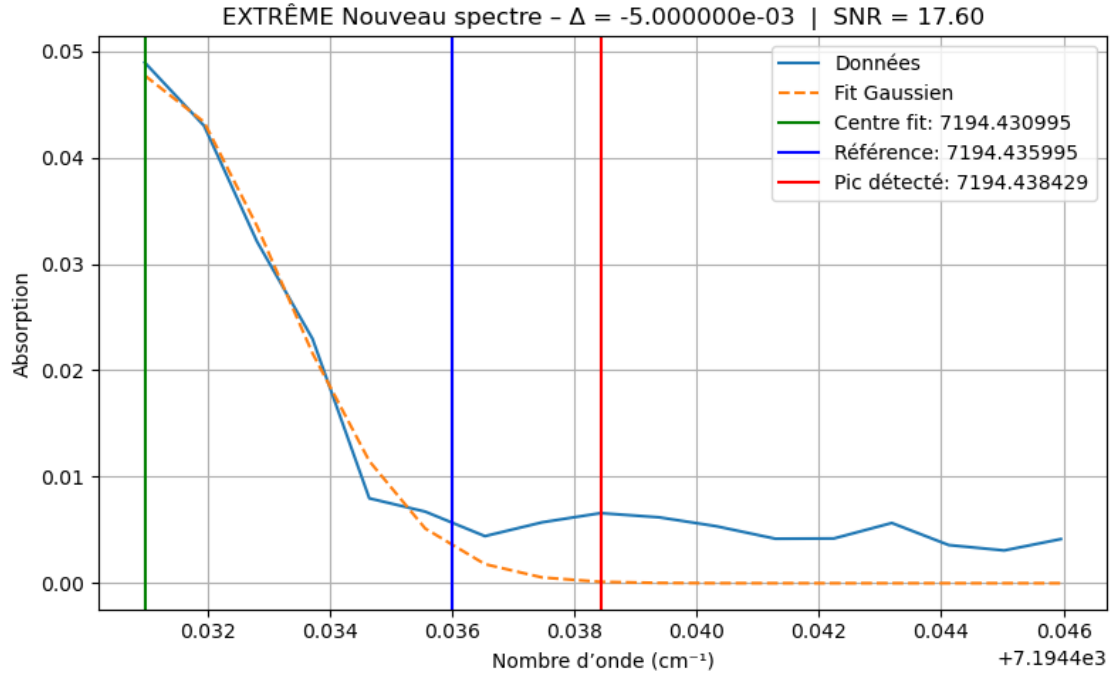


FIGURE 4.11 – Cas extrême d’un des fit gaussien - Le programme réalise le fit sur la fenêtre à sa disposition par rapport au pic détecté le plus proche, cependant on voit que la raie d’absorption est très décalée par rapport à la position théorique.

4.3 Nouvelle campagne de mesure

Suite aux résultats mitigés obtenus au cours de la première campagne de mesure sur le dispositif expérimental amélioré, nous avons décidé de procéder à de nouvelles mesures du méthanol dans le but d’obtenir un spectre pour lequel on pourra réaliser l’attribution des raies d’absorption. Nous avons profité du temps supplémentaire pour remplacer les DFBs utilisés pour la CRDS par un ECDL. Nous nous sommes également aperçu que l’étalon ne nous donnait pas un signal d’une période de 2 GHz mais plutôt de 660 MHz. Il s’est avéré qu’un des deux miroirs de l’étalon n’était pas l’optique que l’on pensait être et l’étalon produit était en fait entre le premier miroir et le détecteur de la photodiode. Nous avons procédé au changement des miroirs de celui-ci. Enfin un coupleur fibré permet maintenant d’utiliser le laser He :Ne directement à travers la même injection que le laser infrarouge utilisé pour pouvoir aligner la cavité beaucoup plus rapidement.

4.3.1 Dispositif expérimental avec ECDL

Je vais maintenant vous décrire le nouvel agencement du dispositif expérimental où le laser DFB est remplacé par un ECDL. La figure 4.12 présente le nouveau dispositif expérimental.

L’ECDL utilisé est le modèle DL PRO de Toptica. Nous réalisons le scan en fréquence en réglant le laser à la fréquence désirée avec l’ajustement du réseau. Nous réglons alors le courant pour nous assurer d’avoir un bon signal en intensité et avec un unique mode. Ensuite, à l’aide d’un programme labview similaire à celui qui modifiait le réglage du PID précédemment, nous envoyons à l’ECDL un signal qui modifie le voltage de l’actuateur piézoélectrique agissant sur l’angle du réseau. Nous permettant ainsi de scanner une bande spectrale de 1,20 à 1,50 cm^{-1} . Nous répétons ensuite la procédure précédente et ainsi de suite.

La lumière émise par l’ECDL passe par un premier BS 90/10, la majorité de la lumière part vers le BGC et le reste est envoyé vers le lambdamètre et la cellule de battement. De plus, une connexion supplémentaire a été ajoutée pour dédoubler le signal reçu par l’oscilloscope pour pouvoir utiliser un analyseur de spectre pour nous assurer que le signal est bien monomode.

La lumière qui arrive au niveau du BGC passe alors dans un BS 75/25. Les 75 % passe en air libre à travers l’AOM avant d’être réinjecté dans une fibre qui va jusqu’au BOA. Cette nouvelle configuration nous garantit une intensité maximale pour la CRDS. Le BOA est lui aussi coupé quand le seuil du comparateur est atteint pour éviter que son émission spontanée influence la mesure. Finalement la lumière amplifiée est injectée dans la cavité optique pour la CRDS. Les 25 % restant passe à travers un BS 50/50 pour l’étalon et la cellule de référence.

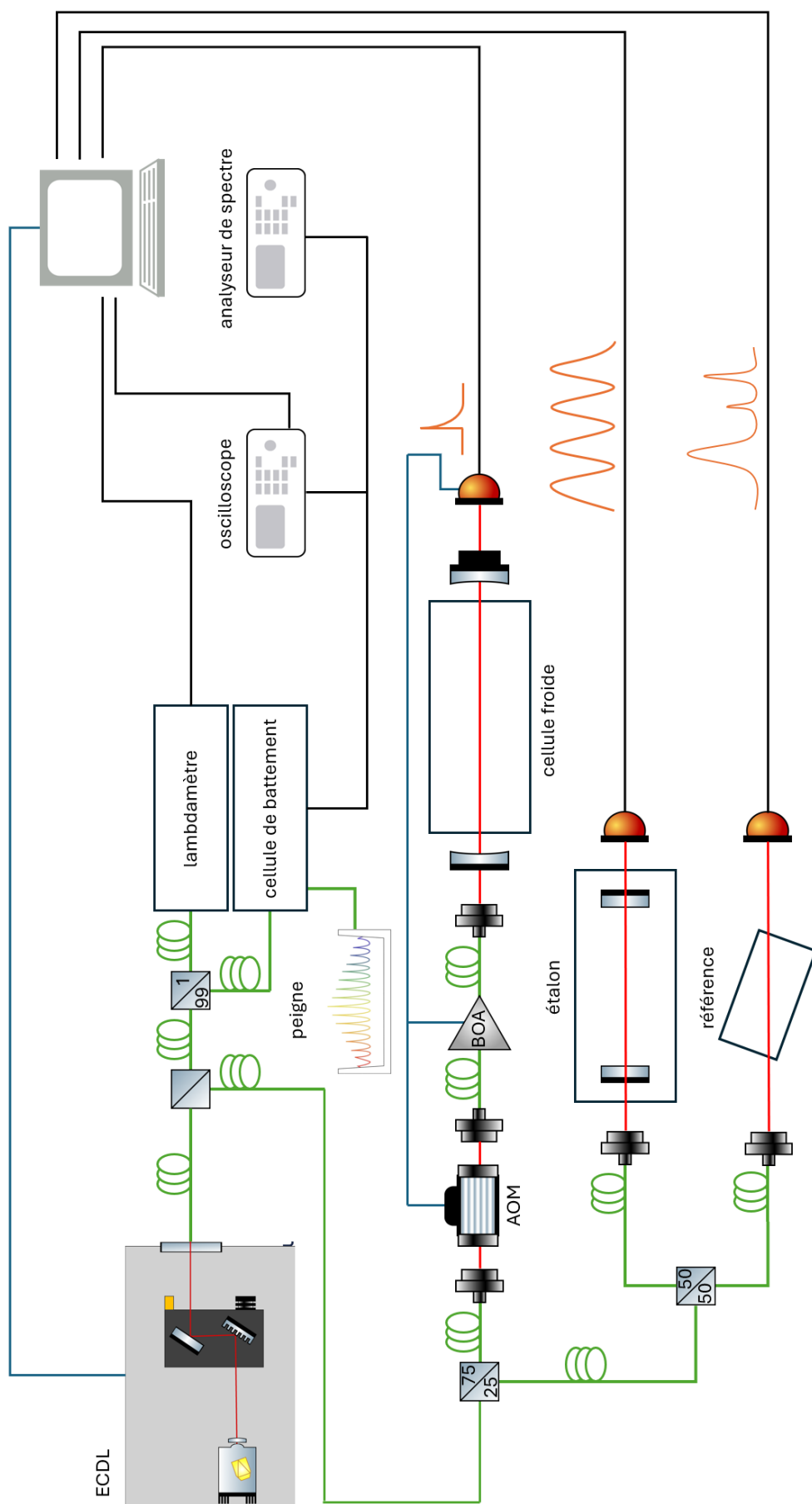


FIGURE 4.12 – Schéma du dispositif expérimental complet avec ECDL - Les portions fibrées sont en vert, en rouge les connexions électroniques qui transmettent des instructions.

4.3.2 Spectroscopie du méthanol dans la région spectrale de la seconde harmonique de l'étirement O-H à l'aide de l'ECDL

L'ECDL nous a permis de reproduire une grande partie du spectre obtenu par A. Libert auparavant comme on peut le voir à la figure 4.13. Néanmoins le spectre mesuré est lacunaire, voir figure 4.14, à cause de l'ECDL qui parfois effectue des sauts dans le scan en fréquence. Certaines régions du spectre, visible à la figure 4.14, bien qu'on observe de l'absorption et une mesure correcte, doivent être écartées suite au comportement erratique de l'ECDL. La figure 4.15 montre un zoom sur une région rejetée de l'ECDL pour laquelle on voit bien que le signal de l'étalon est étrange et on observe également un décrépit dans le signal mesuré en sortie du BGC. En effet, les lasers ECDL ont la fâcheuse tendance de réaliser des sauts de modes (zones absentes de données visible sur la figure 4.16) ou à émettre sur plusieurs modes simultanément si les paramètres en courant, température et inclinaison du réseau de diffraction ne sont pas optimaux. La présence de vapeur d'eau, qui absorbe dans la gamme des fréquences étudiées, peut également impacter la compétition des modes au sein du laser.

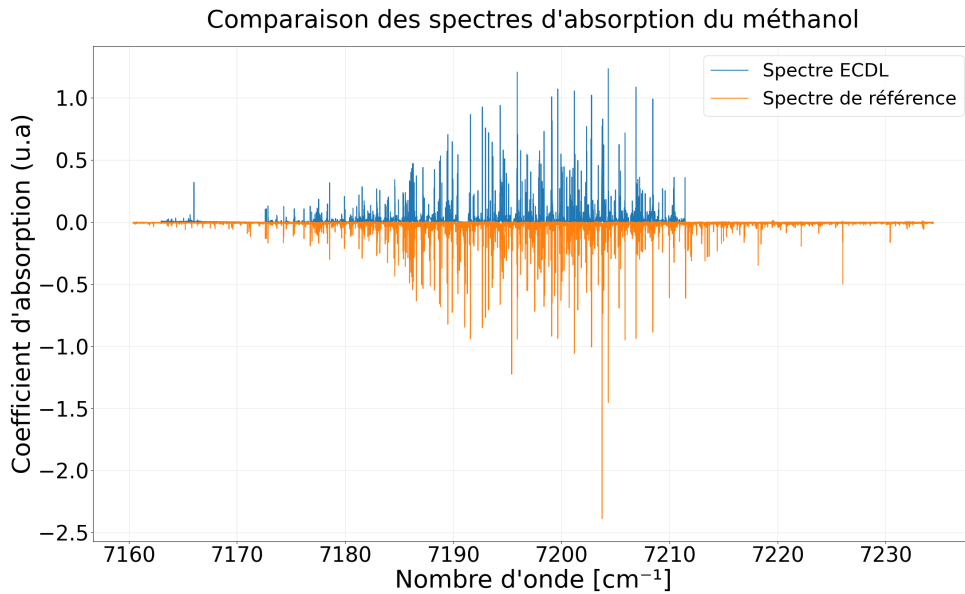


FIGURE 4.13 – Comparaison du nouveau spectre obtenu avec l'ECDL et le spectre de référence [7] - Le spectre mesuré avec l'ECDL couvre principalement la région entre $7172,55 \text{ cm}^{-1}$ et $7211,45 \text{ cm}^{-1}$.

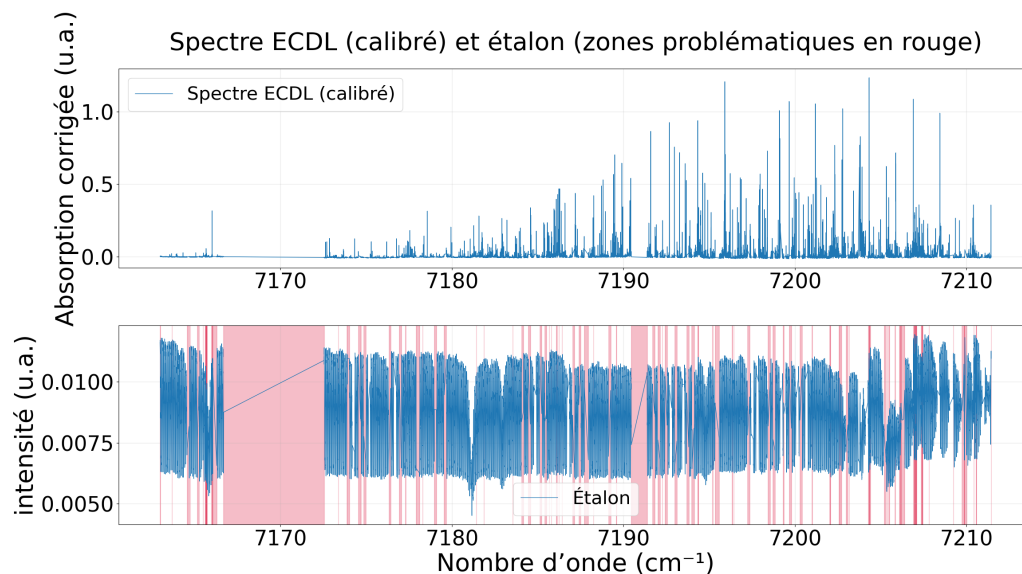


FIGURE 4.14 – Spectre mesuré avec l’ECDL et signal de l’étalon - Les zones en rouges dans le signal de l’étalon sont les zones exclues de tout traitement par absence de données ou par manque de linéarité dans le signal.

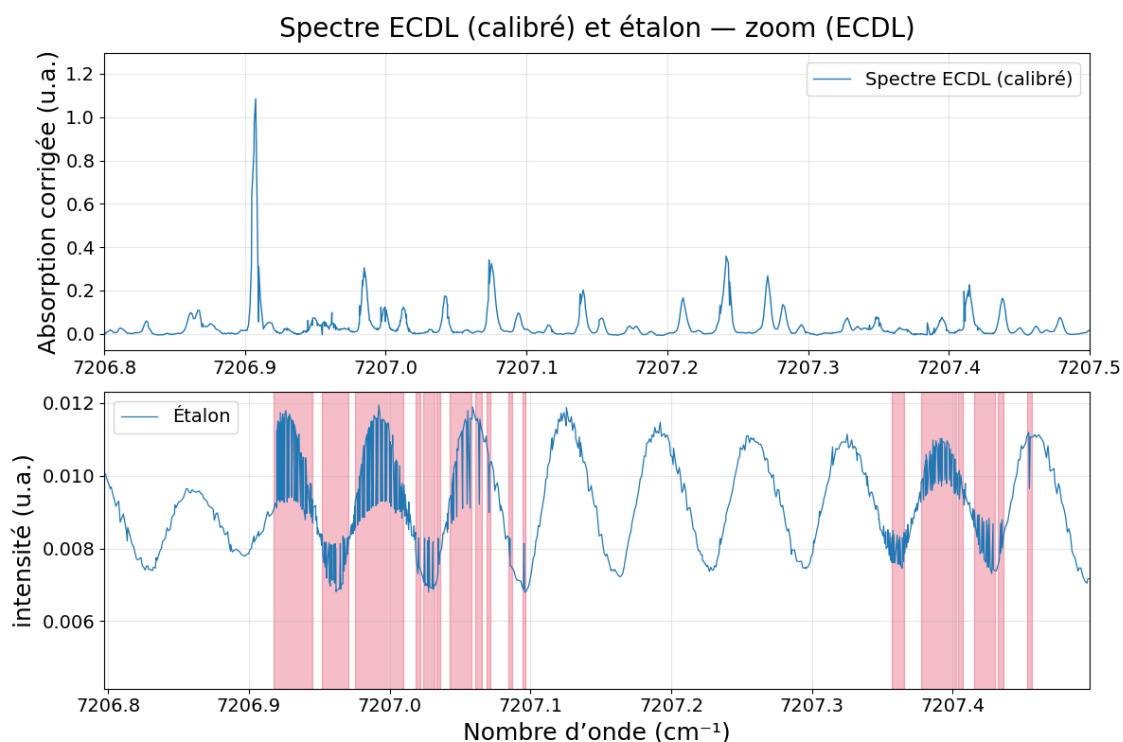


FIGURE 4.15 – Zoom sur le spectre ECDL et le signal de l’étalon - Les zones rouges présentent des décrépitudes qu’on peut lier avec une émission multimode de l’ECDL.

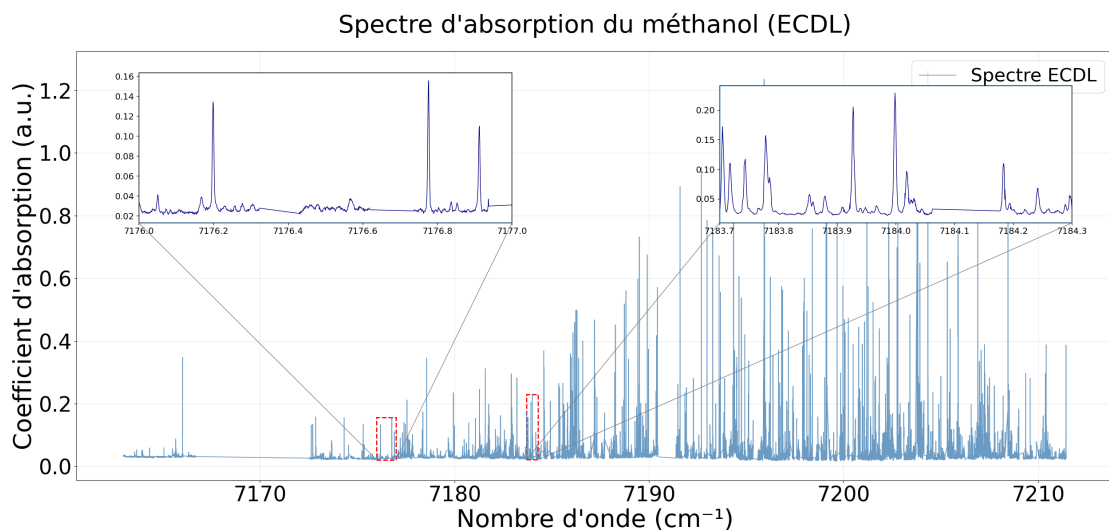


FIGURE 4.16 – Spectre mesuré à l’aide de l’ECDL - Les traits droits dans la figure correspondent aux régions pour lesquelles nous n’avons pas de données à cause des sauts de modes, de l’absorption due à l’eau ou du passage en multimode. Les raies spectrales sont bien marquées et ne présentent pas d’artefact même sans lissage. Pour information ce spectre a été réalisé en deux jours et demi et est composé de 37 scans de 40 minutes chacun.

En dehors de ces zones, les mesures sont utilisables et présentent une haute correspondance avec le spectre précédent comme l’atteste le zoom de la figure 4.17 qui présente la correspondance entre les pics communs ou non des deux spectres. Nous allons faire la même analyse qu’à la section 4.2.2 sur ces données. Nous partons d’un échantillon de 1146 raies, 92 sont exclues avec le signal de l’étalon et finalement les conditions de SNR et de distance nous laisse avec 587 transitions. nous observons grâce aux résultats, présentés à la figure 4.18, que la moyenne présente un décalage ce qui renforce la possibilité que les transitions attribuées par rapport au spectre de référence soient décalées. Avec la figure 4.19, nous observons que le SNR des différents fit est plus important plus l’on s’approche de la moyenne. La précision que nous donne l’écart type est de $5,68 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, soit 17 MHz, la meilleure précision que nous ayons eu jusque maintenant. Cette valeur correspond à la précision obtenue du spectre de référence comme indiqué dans [7].

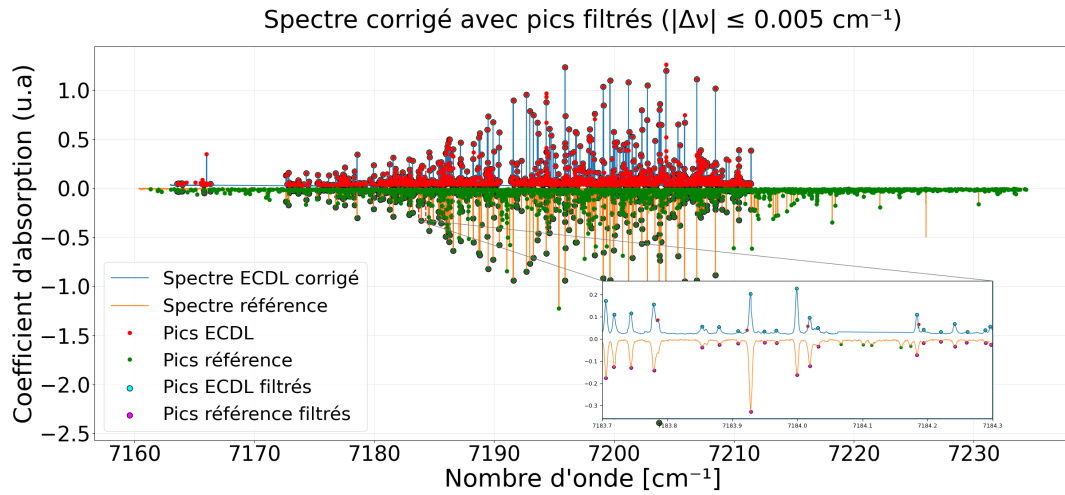


FIGURE 4.17 – Illustration de la détection des pics dans les deux spectres et de leur appariement en paire correspondant à la même raie d'absorption - Pour éviter des erreurs d'appariement, les pics distants de plus de $0,005 \text{ cm}^{-1}$ sont rejetés. Le zoom montre le niveau de similitude entre les deux spectre.

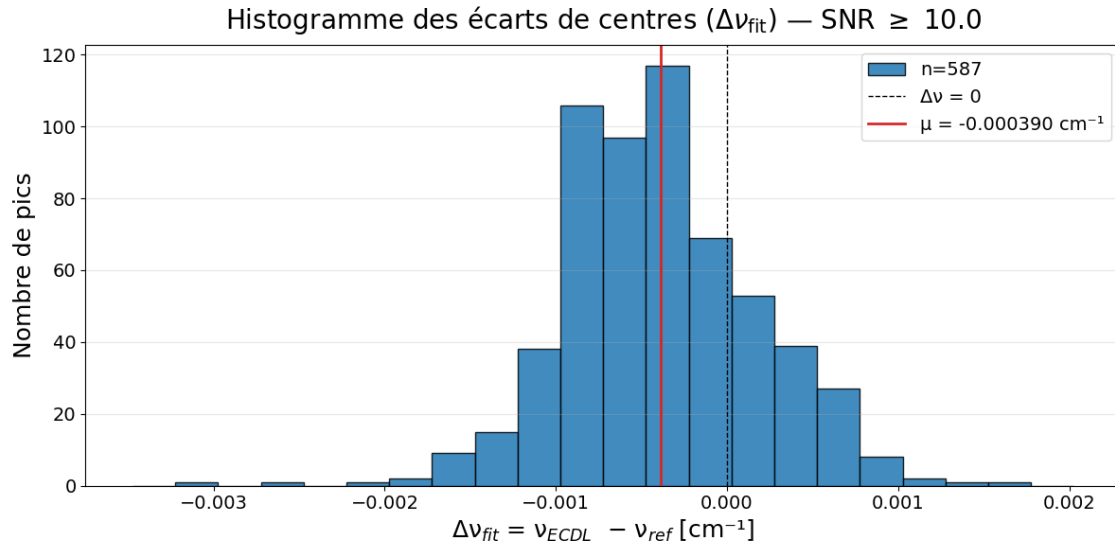


FIGURE 4.18 – Histogramme de la différence de position entre le centre d'un fit gaussien et de la transition de référence correspondante - 587 raies ont été traitées pour obtenir cette figure. La moyenne μ présente toujours un décalage qui renforce notre intuition quant à une erreur de calibration pour les raies de références.

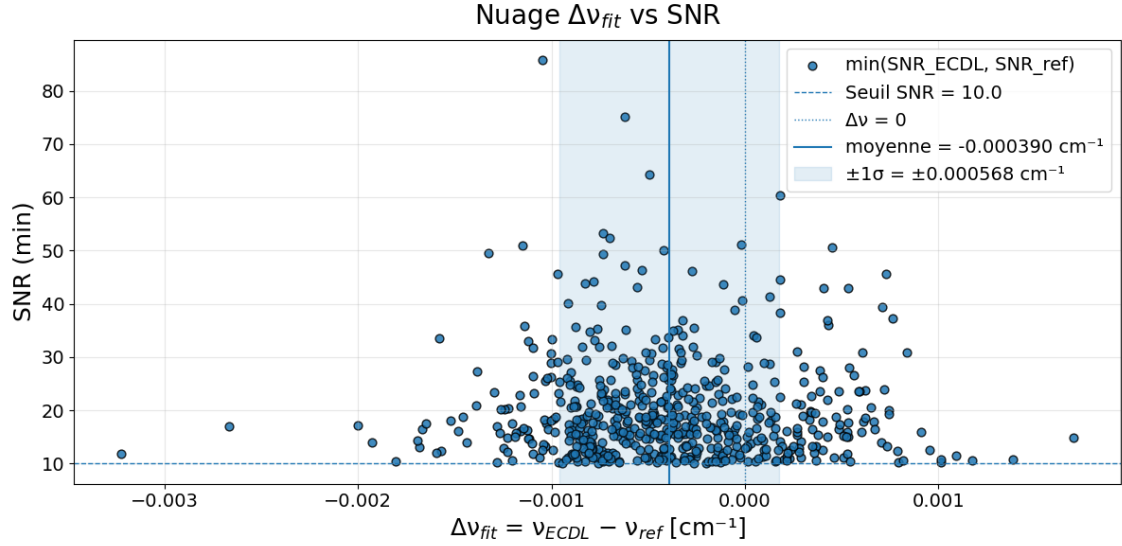


FIGURE 4.19 – Nuage de points qui pour chaque fit gaussien, indique le SNR et la différence de position de la figure 4.18 - Le SNR semble être plus élevé au plus on s’approche de la moyenne. L’écart type σ nous permet d’avancer une précision de 17 MHz.

4.3.3 Mesure de deux raies de références

Pour évaluer la précision sur une autre référence et aussi la répétabilité des mesures avec l’instrument, nous avons mesuré dix fois la région autour de deux raies qui ont été mesurées précisément dans les travaux d’Arthémise Altman par la technique NICE-OHMS. Ces deux raies spectrales sont les suivantes :

$$\Delta_{1,1} = 215\,789\,561\,381\,294\text{ Hz} \rightarrow \Delta_{1,1} = 7197,9649\text{ cm}^{-1}, \quad (4.4)$$

$$\Delta_{1,2} = 215\,777\,382\,785\,550\text{ Hz} \rightarrow \Delta_{1,2} = 7197,5587\text{ cm}^{-1}. \quad (4.5)$$

La première raie présente un épaulement avec une autre pour les conditions dans lesquelles nous travaillons. Mais comme il n’y a pas d’autres raies d’absorptions à proximité, il a été possible de réaliser le double fit gaussien de cette courbe. Les dix mesures sont représentées à la figure 4.20 et la figure 4.21 illustre un des fit de la courbe par deux gaussienne et la position de la raie de référence $\Delta_{1,1}$. La moyenne de la différence de position entre le centre des fits gaussiens et la référence est de $-1,252993 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$, pour un écart type de $2,377728 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ et donc une précision de 7 MHz.

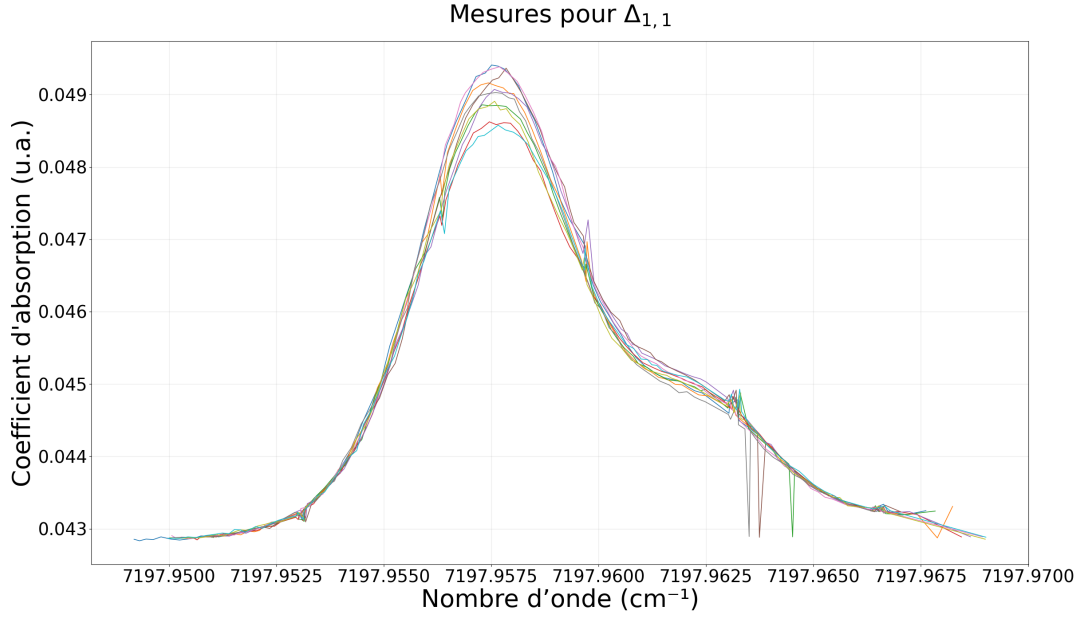


FIGURE 4.20 – Mesures pour évaluer la raie spectrale $\Delta_{1,1}$

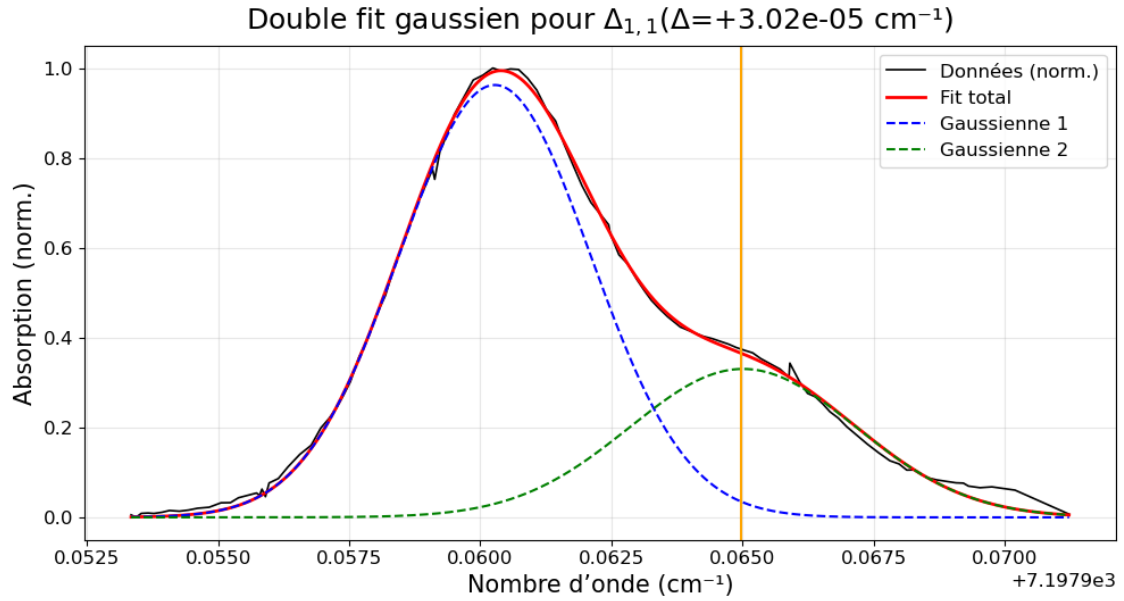


FIGURE 4.21 – Double fit gaussien pour évaluer la position de la raie spectrale $\Delta_{1,1}$ - La position de la transition de référence est en orange.

Pour la seconde raie spectrale, la situation est plus favorable car elle est bien isolée. Dans les mesures réalisées, visible à la figure 4.22, on peut voir quelques points extravagants, mais ceux-ci sont dû à l'ECDL. Dans cette situation, la moyenne des différence de position est $1,473381 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ et l'écart type $4,516838 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Des mesures d'une précision de l'ordre de 1.35 MHz sont donc atteignables sur cet instrument.

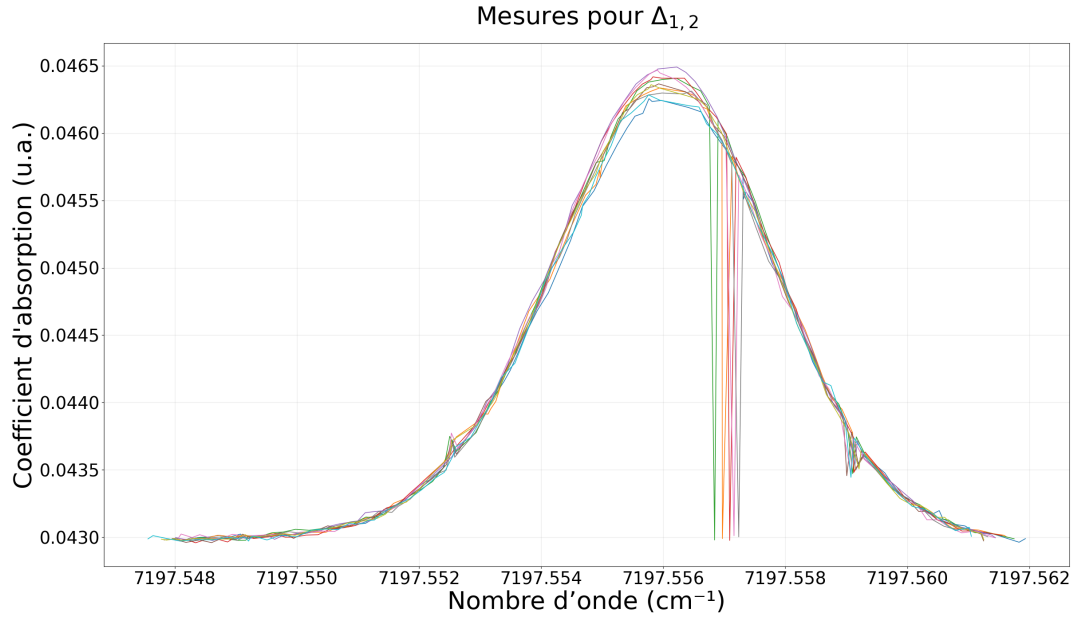


FIGURE 4.22 – Mesures pour évaluer la raie spectrale $\Delta_{1,2}$

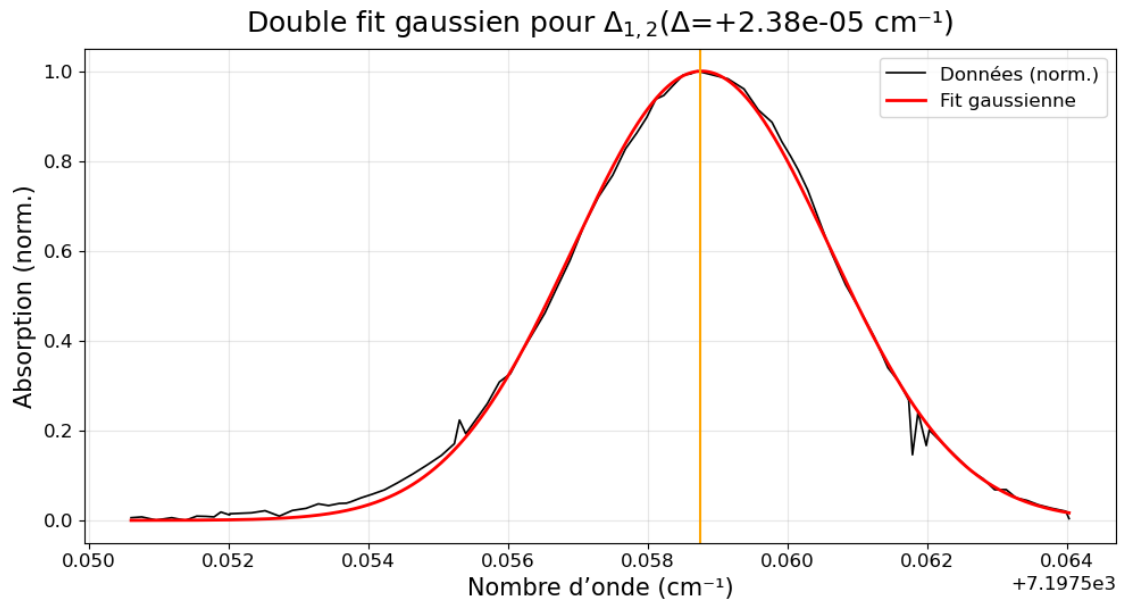


FIGURE 4.23 – Fit gaussien d'une des dix mesures réalisées - la position de la transition de référence est en orange.

4.3.4 Température translationnelle du méthanol lors des mesures

Si l'on considère que seul l'effet doppler affecte la forme des raies d'absorption du spectre [5], on peut évaluer la température translationnelle du gaz cible. Pour trouver cette température, nous allons tout simplement utiliser les fits gaussiens calculés dans la section précédente 4.3.2. Parmi tous ces fits, nous avons sélectionnés les dix dont le SNR est le plus élevé. Cette modélisation nous a ainsi permis de calculer la

largeur à la moitié du maximum, que nous appellerons FWHM dans la suite pour *Full Width at Half Maximum*. Nous avons ensuite utiliser la formule suivante [5] :

$$\Delta\tilde{\nu}_{FWHM} = 7.16 * 10^{-7} \tilde{\nu}_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (4.6)$$

Où $\Delta\tilde{\nu}_{FWHM}$ est tout simplement la FWHM, $\tilde{\nu}_0$ le nombre d'onde du centre de la raie, T la température en Kelvin et M la masse molaire du gaz cible. Cette formule peut être réexprimée comme suit :

$$T = M \left(\frac{\Delta\tilde{\nu}_{FWHM}}{7.16 \times 10^{-7} \tilde{\nu}_0} \right)^2. \quad (4.7)$$

Ainsi nous pouvons évaluer la température translationelle du méthanol au cours de nos mesures, qui ici pour l'ECDL se sont étalés sur 3 jours. Celle-ci était de 21.11 ± 0.77 K. Le détail des fits sélectionnés et les températures pour ces raies sont disponibles dans le tableau qui suit.

TABLE 4.1 – Résumé des fits sélectionnés et leur température

Centre du fit (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	SNR	T (K)
7183,998996	0,0042	331,8	21,45
7201,642593	0,0042	330,9	21,58
7210,245340	0,0041	324,6	19,80
7189,970057	0,0041	291,9	20,45
7195,124109	0,0041	248,4	20,61
7182,367031	0,0042	245,8	21,34
7189,504975	0,0042	237,5	21,20
7186,381568	0,0041	200,9	20,55
7201,680460	0,0042	192,7	21,59
7201,263161	0,0043	192,2	22,52

4.3.5 Analyse préliminaire de CDMs précédemment assignés

Un des objectifs de ce travail était de pouvoir utiliser la méthode introduite à la section 2.4 sur les mesures obtenues à l'aide du DFB et de l'ECDL. En raison des inconsistances dans les prises de mesures et les valeurs des coefficients d'absorption, le spectre obtenu avec les diodes DFB n'a pas permis d'utiliser le programme développé par A. Libert *et al.* [7]. Pour le spectre de l'ECDL se sont les zones d'ombres du spectre qui nous limitent. Néanmoins, nous pouvons analyser nos données du spectre de l'ECDL sur base des raies précédemment attribuées dans l'article sus-mentionné [7].

Sur l'ensemble des multiplets de raies attribuées, 5 d'entre eux sont intégralement inclus dans notre spectre. Cet-à-dire que toutes les raies qui le composent sont présentes, il y a un pic à une distance inférieure à $0,001 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à la raie attribuée. Une condition de rejet si le pic détecté ou la raie de référence se trouve

dans une région où l'ECDL se comporte erratiquement est aussi incluse.

On a ensuite réalisé le fit des données autour des pics détectés comme dans les sections 4.2.2 et 4.3.2. On a ici utilisé une méthode qui réalise plusieurs fits gaussiens sur la région autour de la raie du multiplet pour essayer de représenter au mieux nos données et de réduire l'erreur associée aux raies voisines ou épaulées. La figure 4.24 montre ces fits pour l'un des 5 CDMs. Enfin ce qui nous intéresse ultimement est l'écart de position entre deux raies d'un même CDM. Le tableau 4.2 nous donne l'écart en cm^{-1} pour les raies attribuées et les raies correspondantes dans notre spectre. La différence entre les deux écarts restent majoritairement de l'ordre du 7ième chiffre significatif ce qui à nouveau pointe vers une bonne précision de notre instrument amélioré et du pipeline d'acquisition des données. Les figures pour les quatres autres CDMs sont disponibles dans l'annexe B.

TABLE 4.2 – Raies et différences

	R1	R2	R3	R4
Raies réf. (cm^{-1})	7182.188027	7185.359387	7192.251367	7197.092497
Diff. réf. (cm^{-1})	3.171360	6.891980	4.841129	–
Centres fit (cm^{-1})	7182.187219	7185.359044	7192.250819	7197.091894
Diff. fits (cm^{-1})	3.171825	6.891775	4.841075	–

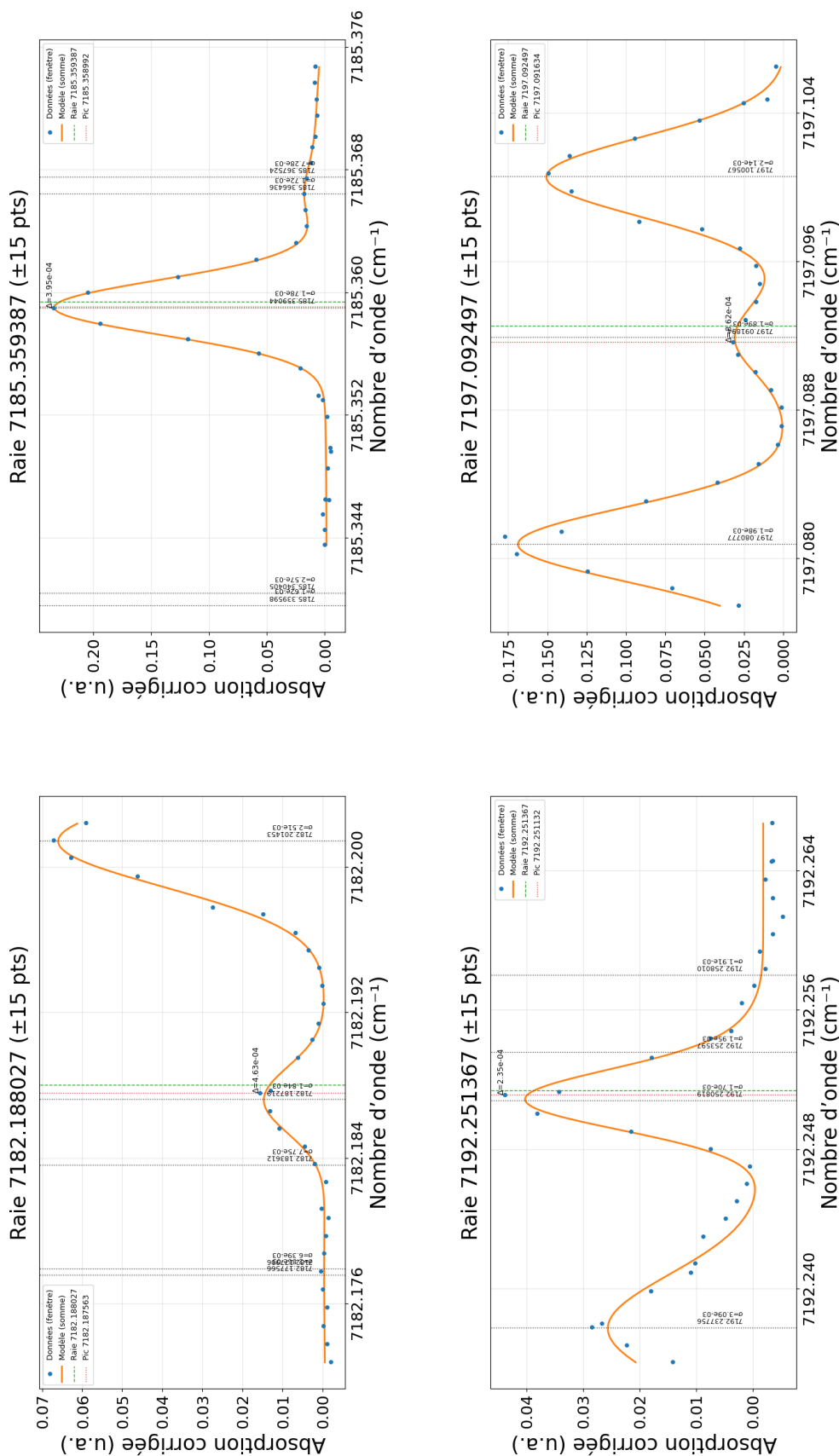


FIGURE 4.24 – Fîts de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 1- Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisés. On observe pour ce CDM qu'on retrouve à nouveau ce léger décalage vers la gauche entre raies de références et position du fit des pics correspondants.

Chapitre 5

Difficultés & Perspectives

5.1 Difficultés

Le travail de longue haleine sur cet instrument a certainement mis en avant ses capacités mais aussi une série de points qui peuvent être encore améliorés. Cette dernière section visera à ouvrir une série de pistes et d'idées qui seraient bénéfiques pour de futures améliorations ou la création d'un nouvel instrument en partant des difficultés rencontrées.

5.1.1 Réduction des vibrations

La mesure des vibrations et leurs propagations pour l'ensemble de l'instrument est un premier pas pour avoir une idée quantitative de ce qui est efficace et ce qui ne l'est pas pour les réduire. Plus le bruit du spectre d'absorption sera réduit, plus des raies d'absorptions très faible pourront être observées de manière univoque.

Le soufflet qui permet d'isoler la tête froide du reste de la cuve était une idée brillante, mais elle a amené des complications en modifiant légèrement l'orientation de la cellule froide. Pour parer à cela, un nouvel orifice a été réalisé dans une des deux parois du cube pour garantir que le faisceau ne soit pas obstrué. Ensuite c'est le bouclier thermique qui a dû lui aussi être modifié à nouveau. Pour un nouveau design, il serait judicieux de réaliser des orifices plus larges dans ce dernier afin d'éviter le besoin de modifications futures et faciliter l'alignement.

L'isolation entre les miroirs et les brides de la cuve est aussi un point critique. Les soufflets installés ne garantissent pas la meilleure isolation mécanique. Ils sont relativement rigides et si l'alignement optimal des miroirs n'est pas suffisamment perpendiculaire à ceux-ci, la tension exercée peut augmenter la transmission des vibrations pénalisant la décroissance libre. Cette tension peut aussi provoquer un désalignement progressif, nuisant alors à la prise de mesure. Les brides de la cuve sont déjà ajustables selon deux axes de translations, on peut donc déjà réduire cet effet antagoniste. Un système de verrouillage de l'orientation des miroirs éviterait aussi la perte d'alignement. L'utilisation de soufflets plus long pourrait aussi régler cet aspect et dédoubler ceux-ci en de sorte à avoir la séquence miroir→soufflet→point d'ancrage fixé à la table optique→soufflet→cuve. Cette configuration serait certainement bien plus stable.

Pour aller plus loin, l'amélioration du bâti et des tables optiques est à envisager. Le bâti est composé d'éléments assemblés sur site, ils offrent une grande adaptabilité et modularité mais un bâti d'une pièce améliorerait la stabilité de l'ensemble. Il est bien sûr question de trois bâtis, un pour les éléments optiques, un pour la cuve du BGC et un pour la tête froide. Le remplacement du bâti de la cuve serait très intéressant car il a été mis en lumière que, par exemple, la manipulation du tube d'injection, même avec précaution, peut désaligner les miroirs de la cuve.

Actuellement, les tables optiques à l'entrée et à la sortie de la cuve sont séparées. Les vibrations des deux miroirs peuvent donc être différentes. Le remplacement de celles-ci par une table monolithique serait une grande amélioration pour la stabilité.

5.1.2 Stabilité laser

Les DFBs que nous avons utilisés avaient une largeur de raie de 3 à 4 MHz ce qui est relativement large. En passant sur le DL pro nous sommes passés à une largeur de raie instantané de 90 kHz, ce qui représente déjà une amélioration considérable en terme de précision.

Il y a un élément de l'ECDL que nous avons négligé dans notre implémentation de celui-ci, il s'agit de la rétroaction anticipative ou *feed forward*. Cette option des ECDLs DL PRO permet de scanner l'ECDL sur une plus grande gamme spectrale sans saut de mode comme ceux que nous avons pu observer. Mais comme nous n'avons pas utilisé celui-ci, et que les pas étaient quand même importants, le signal de l'ECDL présente un glissement important et des sauts de modes fréquents. Sur les 2 secondes nécessaires pour que la boucle complète de la prise de mesure s'actualise, le signal se décale de 13 MHz. Le problème lié à ce drift est que nous ne pouvons pas vraiment évaluer à quel point la mesure donnée par la cellule de batttement est synchronisée avec la mesure de l'absorption. C'est donc une source d'erreur pour la fréquence de calibration. Cependant, les résultats obtenus pour les deux raies de références de l'expérience NICE-OHMs sont très réconfortant quant aux capacités de l'instrument.

5.1.3 Synchronisation et rapidité de la boucle

Un autre problème a été mis en lumière : le temps nécessaire pour que la boucle d'actualisation fonctionne. En effet la prise de mesure effective était réglée sur 500 ms, ce qui veut dire que l'ordinateur qui exécute le programme labview, le serveur sur lequel l'oscilloscope est relié et l'ECDL mettent 1,5 secondes pour communiquer. Il serait judicieux de réduire ce délai au minimum pour garantir une meilleure synchronicité et nous assurer de l'exactitude de la mesure du batttement. Cela permettrait également de réduire considérablement le temps de mesure.

5.1.4 Injection du gaz cible

L'injection du gaz cible dans le BGC est une affaire de réglages très fins. Trop de gaz tampon et vous formez de la glace trop rapidement, ce qui provoque l'adsorption des

molécules suivantes, peut boucher le tube d'injection et aussi les orifices à travers lesquels le laser passe dans la cellule froide. Pas assez et la température rotationnelle des molécules sera trop haute et les lignes d'absorption vont s'épauler ce qui réduit la résolution du spectre.

Comme dans beaucoup de situations, le mieux peut devenir l'ennemi du bien et en voulant optimiser l'absorption, il est maintenant clair que l'injection était trop importante lors de la première session de mesure réalisée avec le DFB. Ce qui amenait à tout les problèmes mentionnés précédemment. Lors de la dernière session de mesure avec l'ECDL nous n'avons formé de la glace qu'une seule fois et nous avons remarqué le grand gradient de température entre le bas de la cellule froide, 13-14 K, et le haut de la cellule froide qui est monté jusque 50 K. En reprenant les mesures ensuite nous avons repris les paramètres d'injection du livre de bord de l'instrument et la mesure s'est très bien passée. Le gradient de température n'a pas dépassé les 10 K.

Actuellement, un bulleur permet l'injection continue des molécules du gaz cible. Ce procédé simple et robuste a démontré son efficacité. Mais le réglage du débit d'hélium dans celui-ci et du débit de sortie dans la cuve peuvent s'avérer difficile. Un contrôle informatique de tout ces paramètres avec des contrôleurs de flux et des vannes solénoïdes pourrait ouvrir la porte à l'automatisation de l'instrument. La procédure d'optimisation des paramètres d'injection, pour optimiser les coefficients d'absorption, pourrait aussi être automatisée.

5.2 Perspectives

5.2.1 Utilisation du feed-forward et nouvelles mesures

En utilisant le feed-forward, il sera possible d'obtenir un spectre complet du méthanol et la faible largeur de bande de l'ECDL pourra sans aucun doute révéler de nouvelles raies spectrales faibles ou épaulées. Ce qui permettrait donc l'assignement de nouvelles transitions.

5.2.2 Nouvelles molécules

Une fois que la prise de mesures sera fiabilisée avec l'ECDL, la porte est ouverte pour mesurer le spectre de nouvelles molécules, comme l'éthanol dont nous avons discuté précédemment mais aussi l'éthylène glycol, par exemple et tout autre molécule organique qui présente des propriétés intéressantes liées au groupe hydroxyle.

L'ajout d'un guide d'onde au BGC pourrait aussi permettre de réaliser la spectroscopie de molécule présentant des doubles transitions micro-ondes/infrarouge.

5.2.3 Verrouillage du laser et résolution de l'ordre du kilohertz

Si l'on cherche à améliorer encore plus la résolution du spectre, il faudra nous tourner vers des méthodes nous permettant d'encore améliorer la largeur de bande du laser. Un des meilleurs moyen d'y arriver serait de verrouiller le laser sur la cavité

optique du BGC. Mais si l'on veut réaliser cela il faudra d'abord fortement améliorer l'immunité aux vibrations de la cavité, ou alors verrouiller le laser sur une autre cavité parfaitement stable. De plus, il faudra mettre au point un système qui permet le scan en fréquence tout en conservant le verrouillage du laser, ce qui est déjà tout un projet de recherche en lui-même.

Chapitre 6

Conclusion

Au cours de ce travail, l'accent a été mis sur la remise en fonctionnement et l'optimisation du dispositif expérimental. Plusieurs améliorations ont été apportées, tant sur le plan mécanique avec la réduction des vibrations par isolation de la tête froide et des pompes à vide, qu'électronique avec l'amélioration de la stabilité des alimentations, le contrôle plus fin du laser DFB en température, et optique avec maintenant un alignement beaucoup plus aisé. Ces changements ont permis d'accroître la fiabilité de l'instrument.

Ensuite, une première campagne de mesures spectroscopiques a été menée sur le méthanol. Ces expériences ont permis d'enregistrer des spectres et de comparer ceux-ci avec les précédents résultats avant amélioration de l'instrument. Cette première campagne nous a permis d'évaluer efficacement l'efficacité de notre nouveau système de calibration au peigne. La seconde campagne de mesures a permis de pousser la résolution de l'instrument avec le remplacement du laser DFB par un ECDL. Les résultats de cette seconde campagne ont confirmés la capacité de l'instrument à identifier des raies de référence utiles pour de futures études de spectroscopie moléculaire et ont démontré la capacité de l'instrument à atteindre une précision de l'ordre du MHz.

Enfin, les limitations observées, notamment la stabilité à long terme des lasers, l'efficacité de l'injection du gaz cible et les délais de certaines boucles de contrôle, nous indiquent les prochaines tâches à réaliser pour permettre à l'instrument de réaliser des mesures continues, qualitatives et précises.

Cet instrument optimisé constitue un outil de choix pour l'étude de molécules complexes à basse température et contribuera bientôt à une meilleure compréhension des processus physico-chimiques liés à la chimie prébiotique et pourra servir de banc de référence pour de nombreux travaux futurs.

Annexe A

Analyse des Vibrations

Les vibrations ont été évaluées à l'aide d'une puce Arduino, le modèle Nano 33 BLE Sense Rev2, doté d'un accéléromètre. Celui-ci permet d'obtenir les variations de l'accélération selon 3 axes : X,Y,Z. Dans chacune des mesures d'accélération, l'axe X est orienté "parallèlement" à l'injection du laser dans la cavité optique. L'axe Y est dans le plan horizontal et perpendiculaire à l'axe d'injection. L'axe Z est la verticale. Il nous reste ensuite à le fixer en différents points de l'instrument. En réalisant la transformée de Fourier des signaux pour chaque axe, on obtient les spectres de vibrations. Il est alors évident que l'isolation entre les 2 pompes a permis de réduire les vibrations transmises. L'accéléromètre a été placé sur la connexion entre la pompe primaire et le tuyau, sur la connexion entre le tuyau et la pompe turbo, sur la tête froide et sur les 2 montures des miroirs de la cavité. La figure A.1 met en évidence que le sac de sable renforce l'amplitude des fréquences ce qui peut sembler contre-productif. Mais si l'on regarde le résultat de la figure A.2, on observe bien que l'amplitude des vibrations est réduite de moitié pour les fréquences les plus importantes et est presque nulle pour les autres. La figure A.3 correspond aux vibrations de la tête froide. Il est important de noter que par son principe de fonctionnement, la tête froide ne va pas produire une vibration régulière mais plutôt un signal comparable à une impulsion qui va à son tour produire de nombreuses fréquences. Les figures A.4, A.5 et A.6 ont été réalisées avec le cryostat et les pompes en marche. Il est clairement visible que les vibrations diminuent en amplitude avec le minimum d'intensité au niveau des miroirs. Sur les 3 dernières figures, une vibration de 20 hertz est présente.

Cette première analyse des vibrations fut intéressante et elle pourrait permettre à l'avenir l'implémentation d'une boucle de rétroaction qui permettrait de ne pas mesurer dans la période où les perturbations sont les plus importantes. Cependant la vitesse d'échantillonnage de l'accéléromètre a limité les fréquences mesurables à un maximum de 33 Hz et sa sensibilité limitée ne nous a pas permis de pousser plus loin notre analyse.

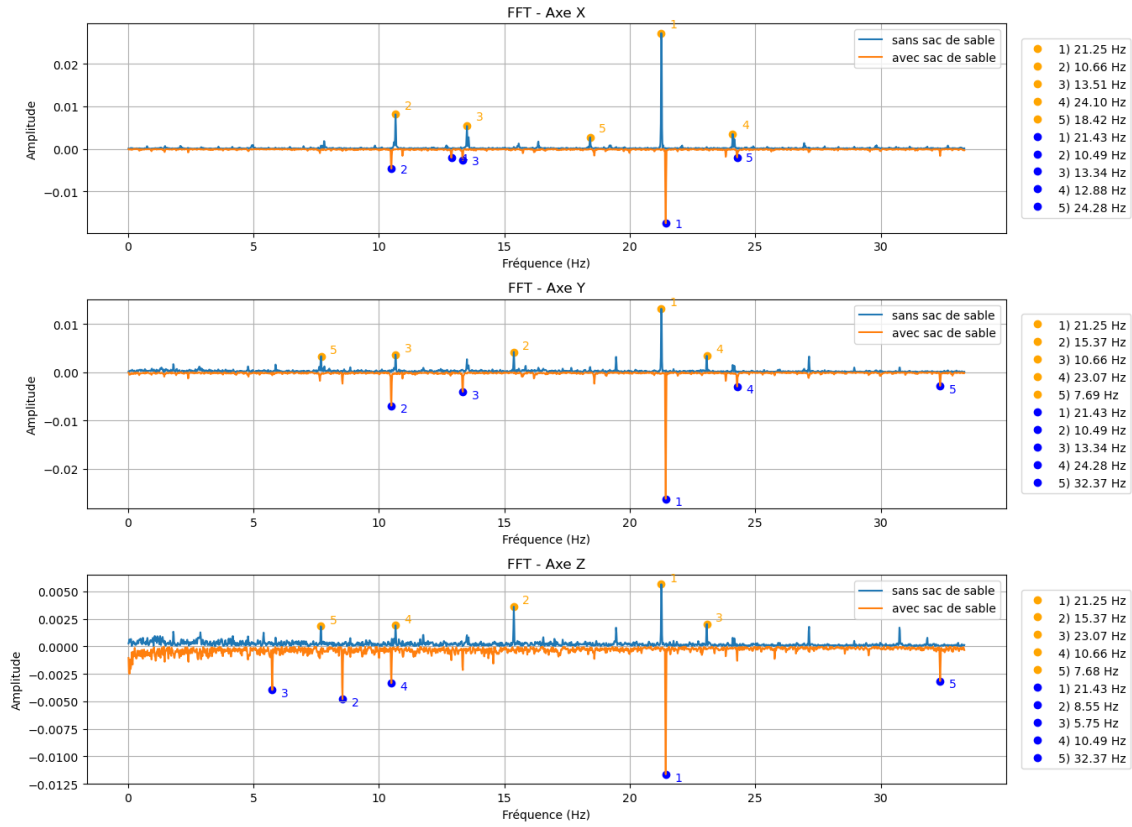


FIGURE A.1 – Spectres des vibrations au niveau de la pompe primaire - En bleu pour le cas sans sac de sable et en orange avec celui-ci. Pour les 3 axes, les fréquences ne sont pas exactement. Excepté pour l'axe X, on a une augmentation de l'amplitude avec le sac de sable. Il semblerait que la longueur du tuyau plus courte entre le sac de sable et la pompe primaire soit la cause de cet effet de résonance.

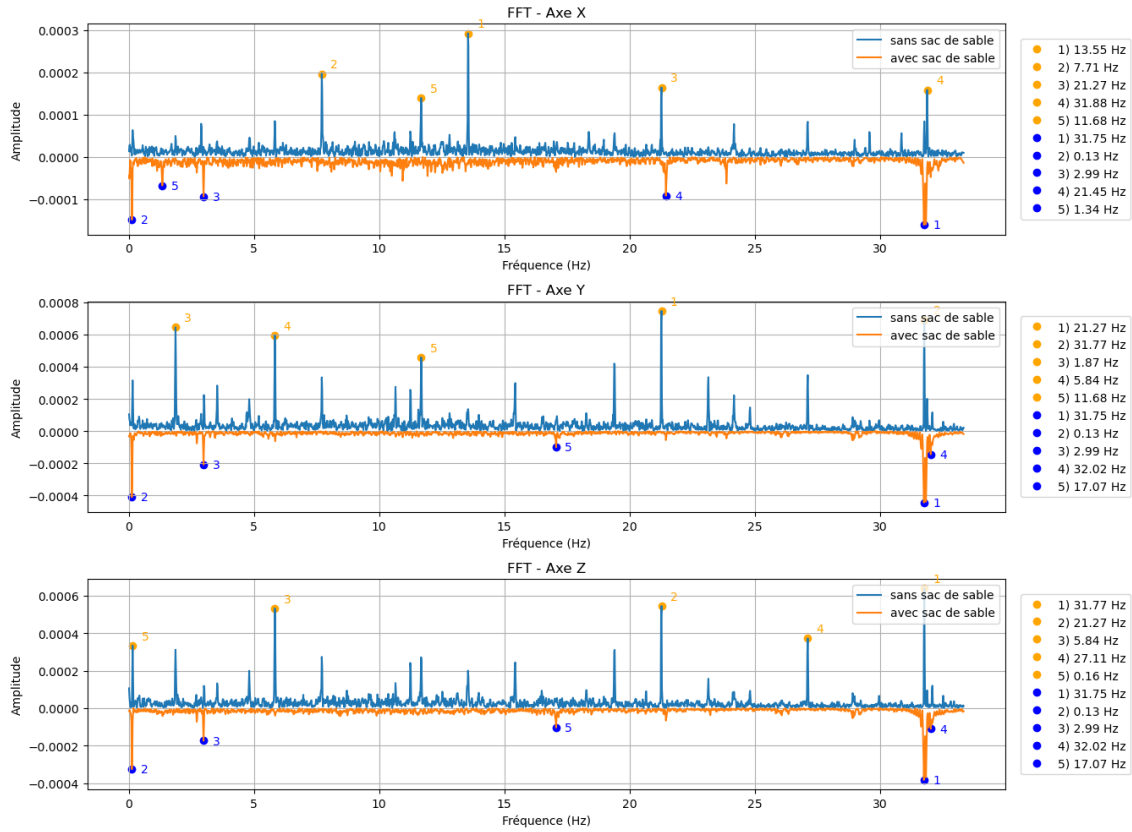


FIGURE A.2 – Spectres des vibrations au niveau de la pompe turbo - En bleu pour le cas sans sac de sable et en orange avec celui-ci. On observe bien une baisse de l'amplitude quand le sac est en place pour une majorité des fréquences. Et également que la variété de fréquences est bien moindre.

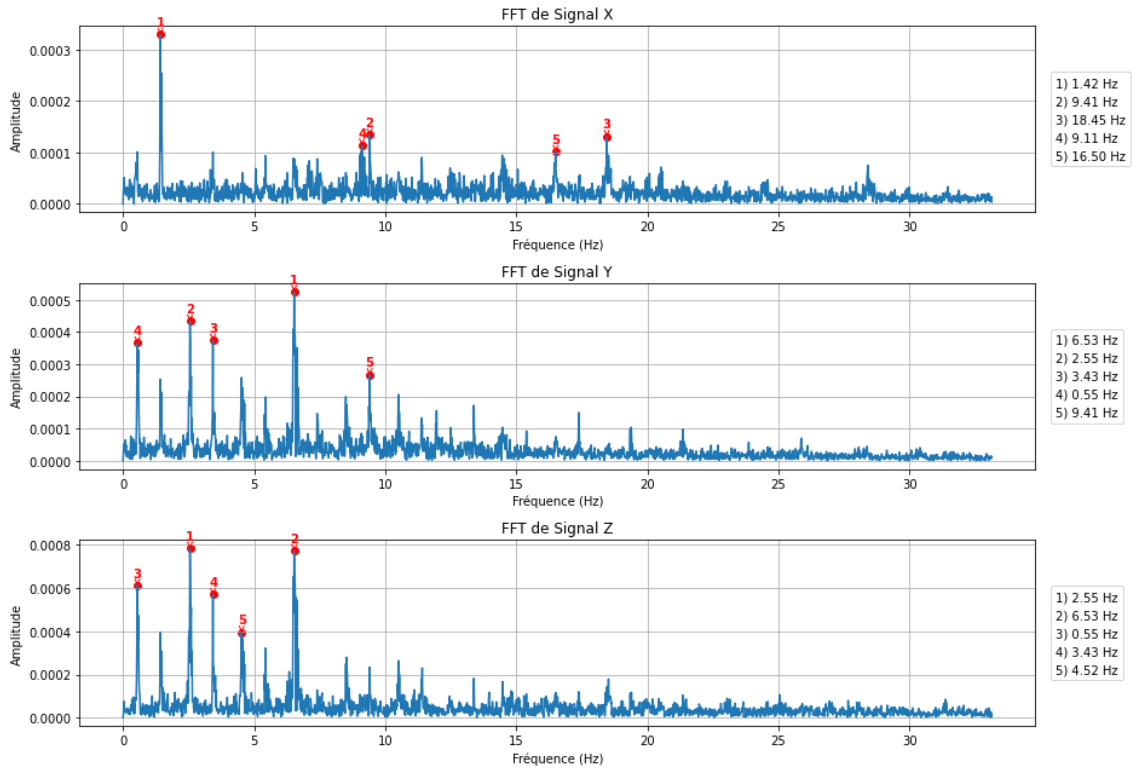


FIGURE A.3 — Spectres des vibrations au niveau de la tête froide - Le piston de la tête froide à une fréquence autour de 1 hertz, mais son principe de fonctionnement fait que quand le piston remonte pour la compression, cela produit plus une impulsion qui va stimuler toute une série de fréquences qu’une vibration continue. Les résultats pour l’axe Y et Z sont très similaires, même si les amplitudes varie les fréquences sont les mêmes. Le spectre pour l’axe X ne présente pas cette similitude, cependant les 2 premiers pics à 0.55Hz et 2.55 Hz sont présent pour tout les axes.

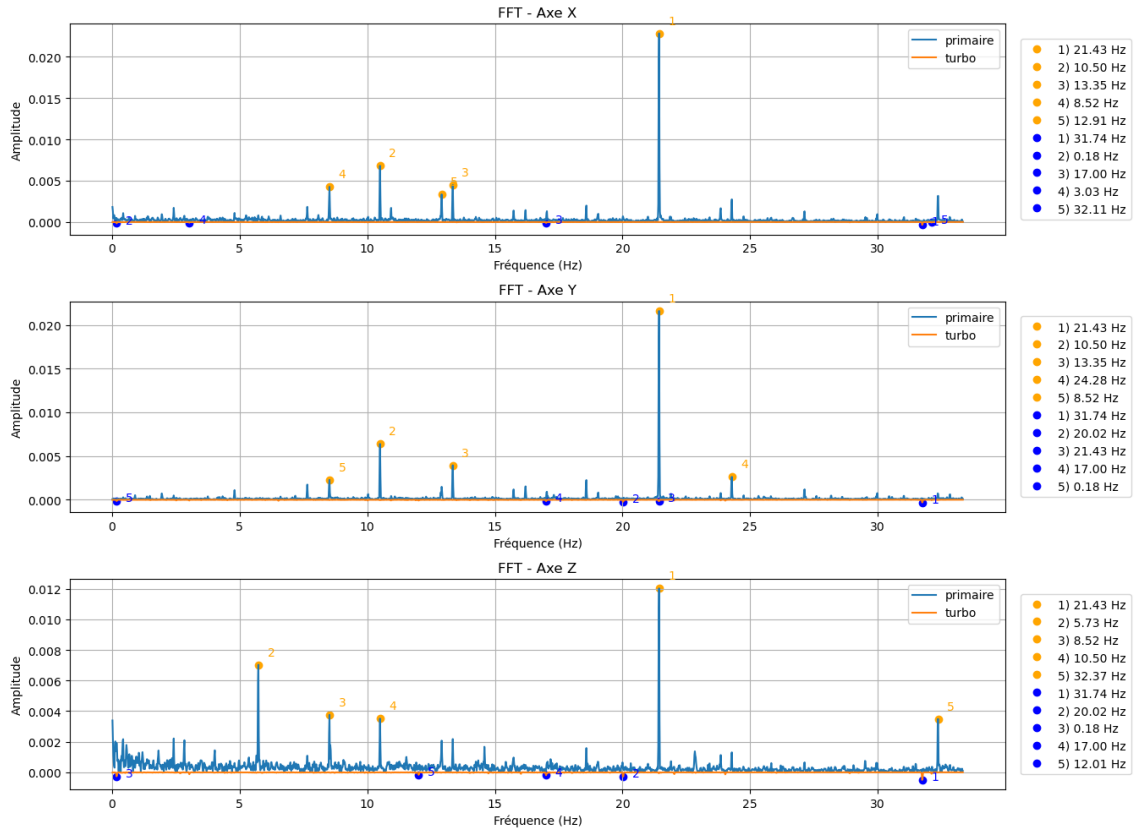


FIGURE A.4 – Spectres des vibrations de la pompe primaire, en bleu, par rapport à celle au niveau de la pompe turbo, en orange, avec réduction des vibrations - La réduction de vibration est indéniable avec un ordre de grandeur de différence.

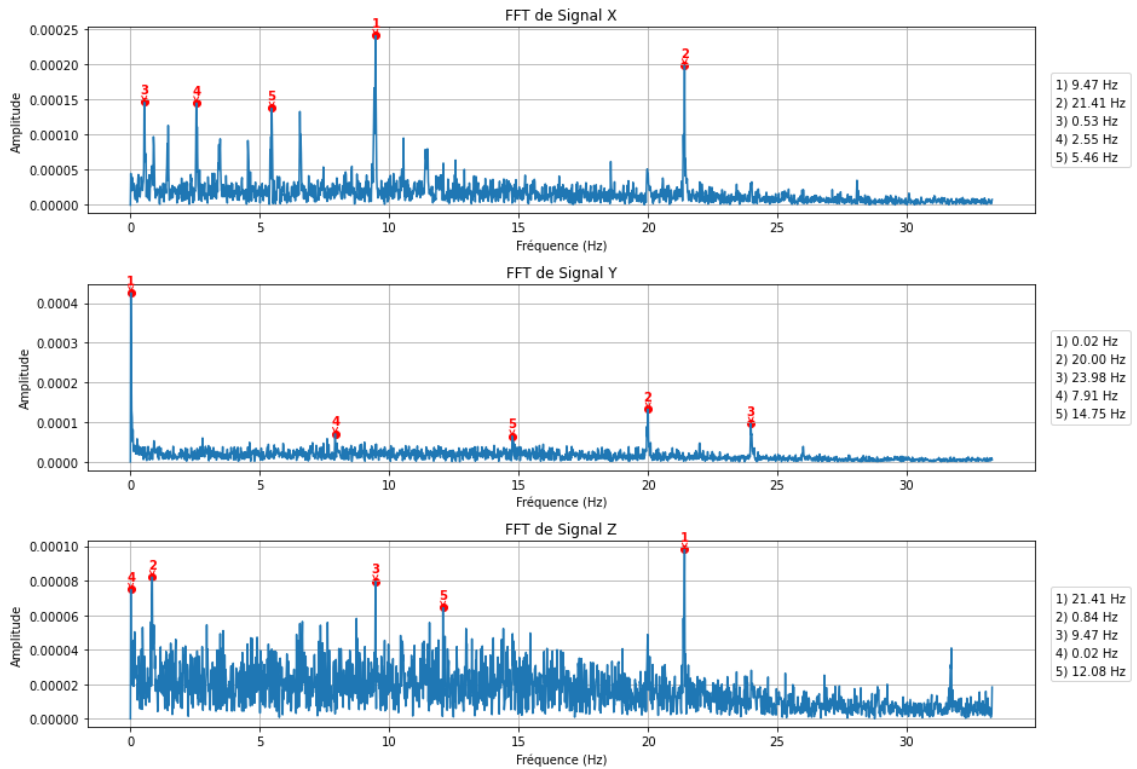


FIGURE A.5 – Spectres des vibrations au niveau du miroir d'entrée de la cavité optique.

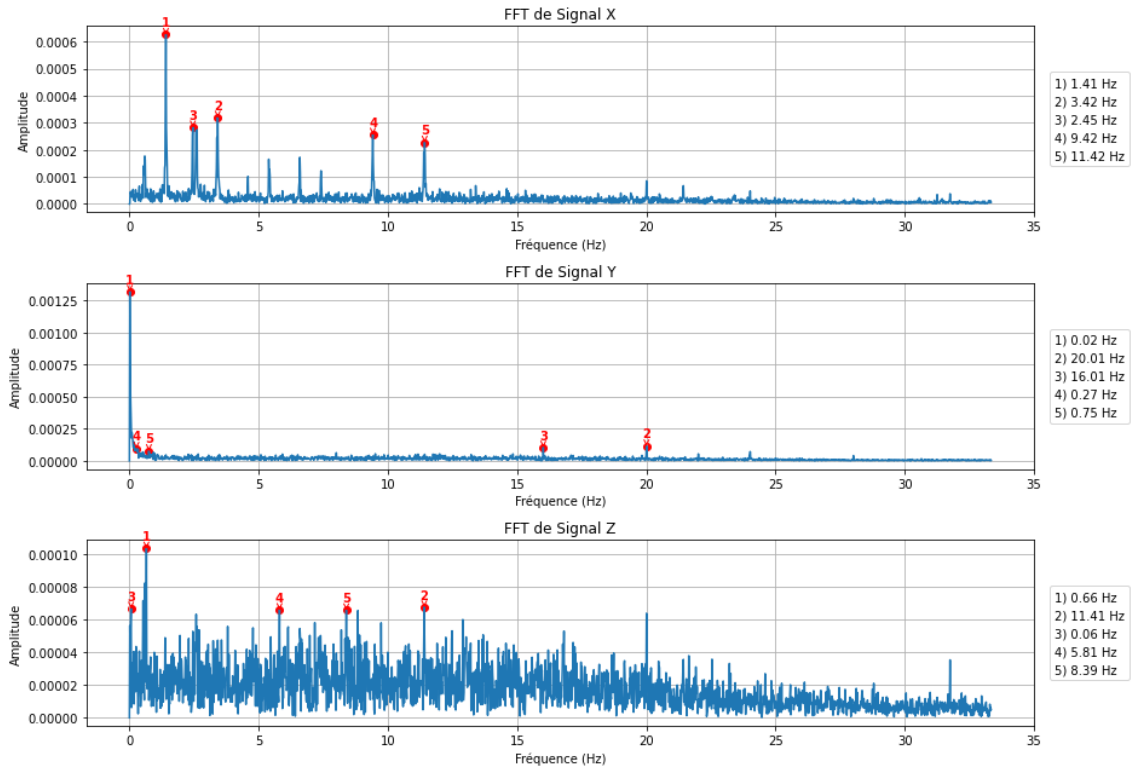


FIGURE A.6 – Spectres des vibrations au niveau du miroir de sortie de la cavité optique.

Annexe B

Données supplémentaires de l'analyse préliminaire des CDMs

TABLE B.1 – Raies et différences — CDM 2

	R1	R2	R3	R4
Raies réf. (cm^{-1})	7183.210634	7186.381798	7193.274025	7198.115099
Diff. réf. (cm^{-1})	3.171163	6.892228	4.841073	–
Centres fit (cm^{-1})	7183.210099	7186.381569	7193.273903	7198.114551
Diff. fits (cm^{-1})	3.171470	6.892334	4.840648	–

TABLE B.2 – Raies et différences — CDM 3

	R1	R2	R3	R4
Raies réf. (cm^{-1})	7185.917864	7189.088903	7195.980880	7200.822022
Diff. réf. (cm^{-1})	3.171039	6.891977	4.841143	–
Centres fit (cm^{-1})	7185.918211	7189.089009	7195.979328	7200.823205
Diff. fits (cm^{-1})	3.170798	6.890319	4.843877	–

TABLE B.3 – Raies et différences — CDM 4

	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Raies réf. (cm^{-1})	7183.999247	7187.225699	7189.504962	7194.346511	7197.977841	7203.467568
Diff. réf. (cm^{-1})	3.226452	2.279263	4.841549	3.631329	5.489727	–
Centres fit (cm^{-1})	7183.998997	7187.225603	7189.504983	7194.345905	7197.977204	7203.466239
Diff. fits (cm^{-1})	3.226606	2.279380	4.840921	3.631299	5.489035	–

TABLE B.4 – Raies et différences — CDM 5

	R1	R2	R3	R4
Raies réf. (cm^{-1})	7190.433423	7193.605928	7200.497819	7205.337808
Diff. réf. (cm^{-1})	3.172505	6.891890	4.839990	–
Centres fit (cm^{-1})	7190.433594	7193.604644	7200.497343	7205.337862
Diff. fits (cm^{-1})	3.171050	6.892699	4.840519	–

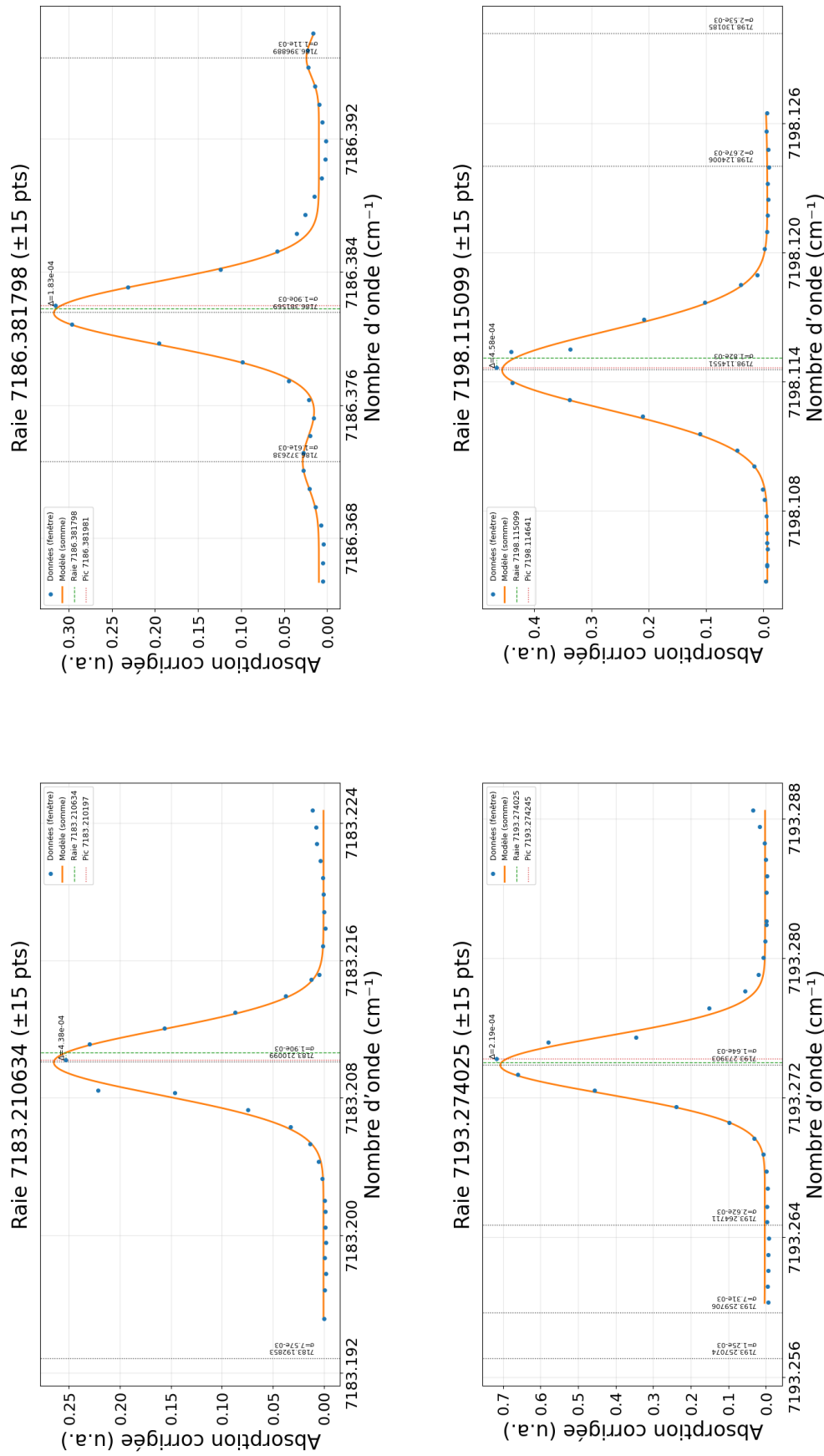


FIGURE B.1 — Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 2 - Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisés. Les mêmes observations que pour la figure 4.24 s'applique ici.

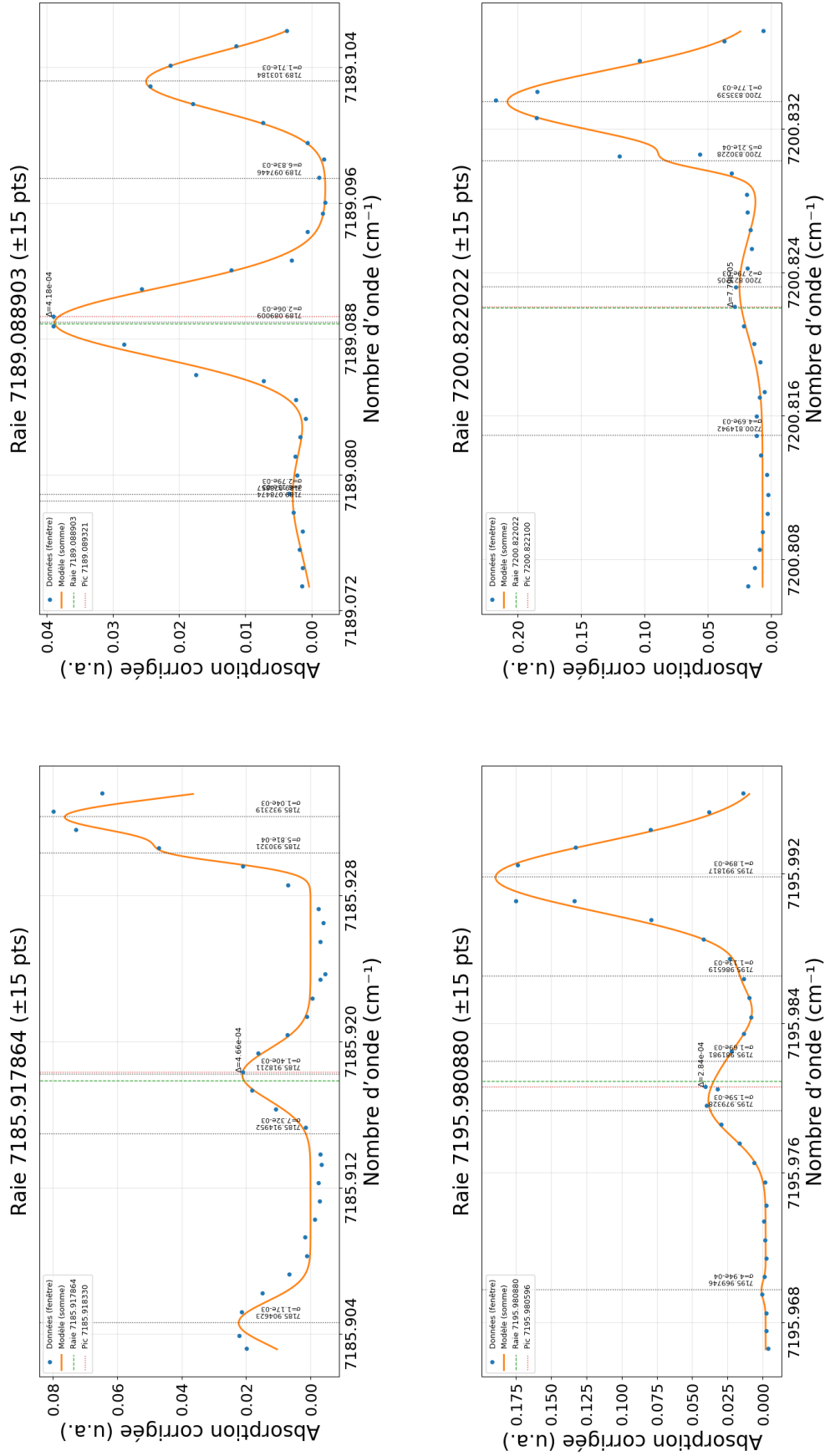


FIGURE B.2 – Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 3 - Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisés. Il est intéressant de noter que pour la figure en haut à gauche et en bas à droite, le fit multiple a permis d'identifier deux épaulements supposés. Si cette situation se confirme, elle validerait notre approche de modélisation.

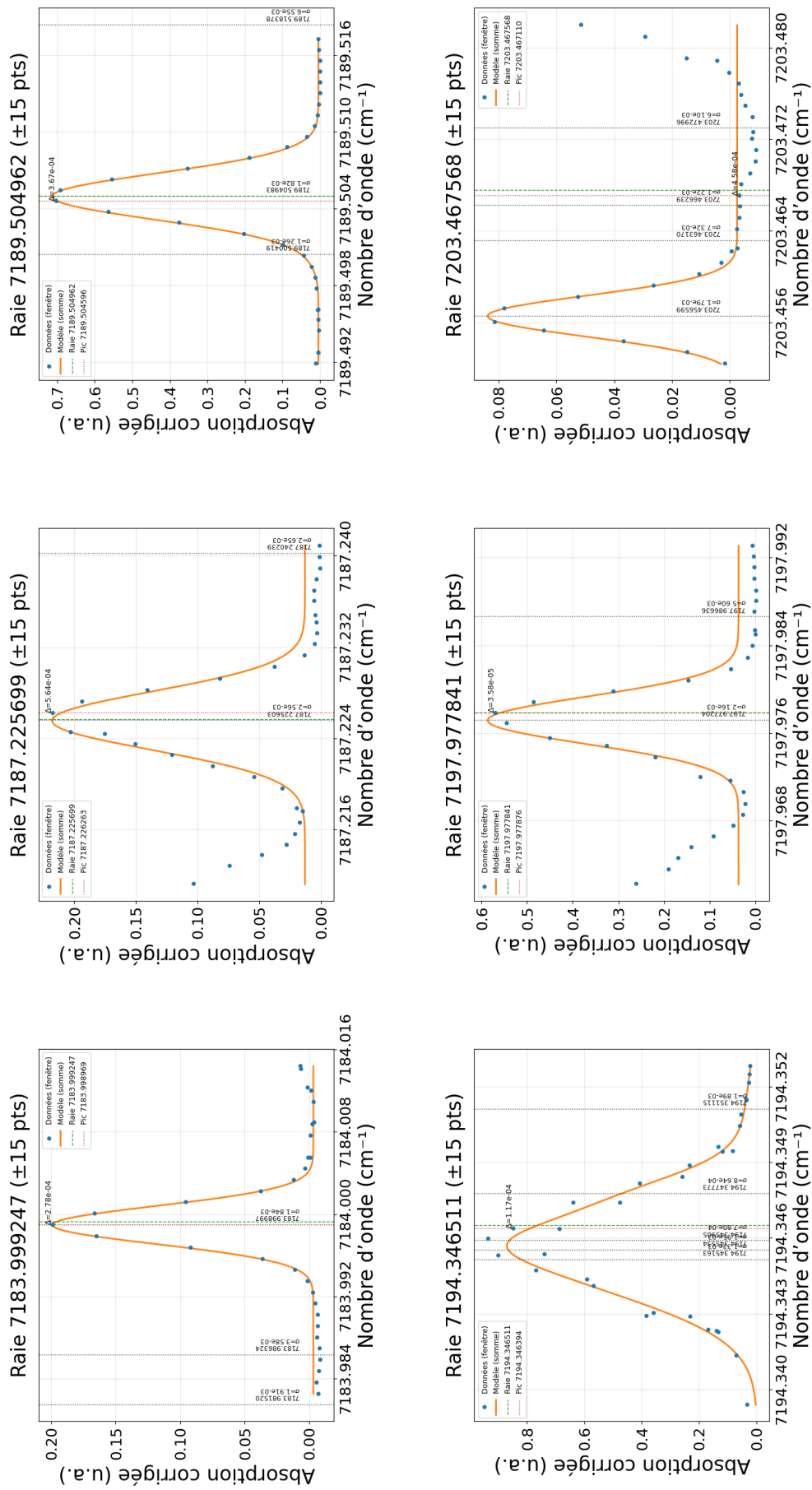


FIGURE B.3 – Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 4 - Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisées. Ici le CDM possède six raies attribuées. Dans le cas présent, le modèle semble avoir eu plus de difficulté à évaluer la forme des données comme on peut le voir pour les deux figures au centre. La figure en bas à droite montre les limites du modèles dans des situations où l'absorption est faible.

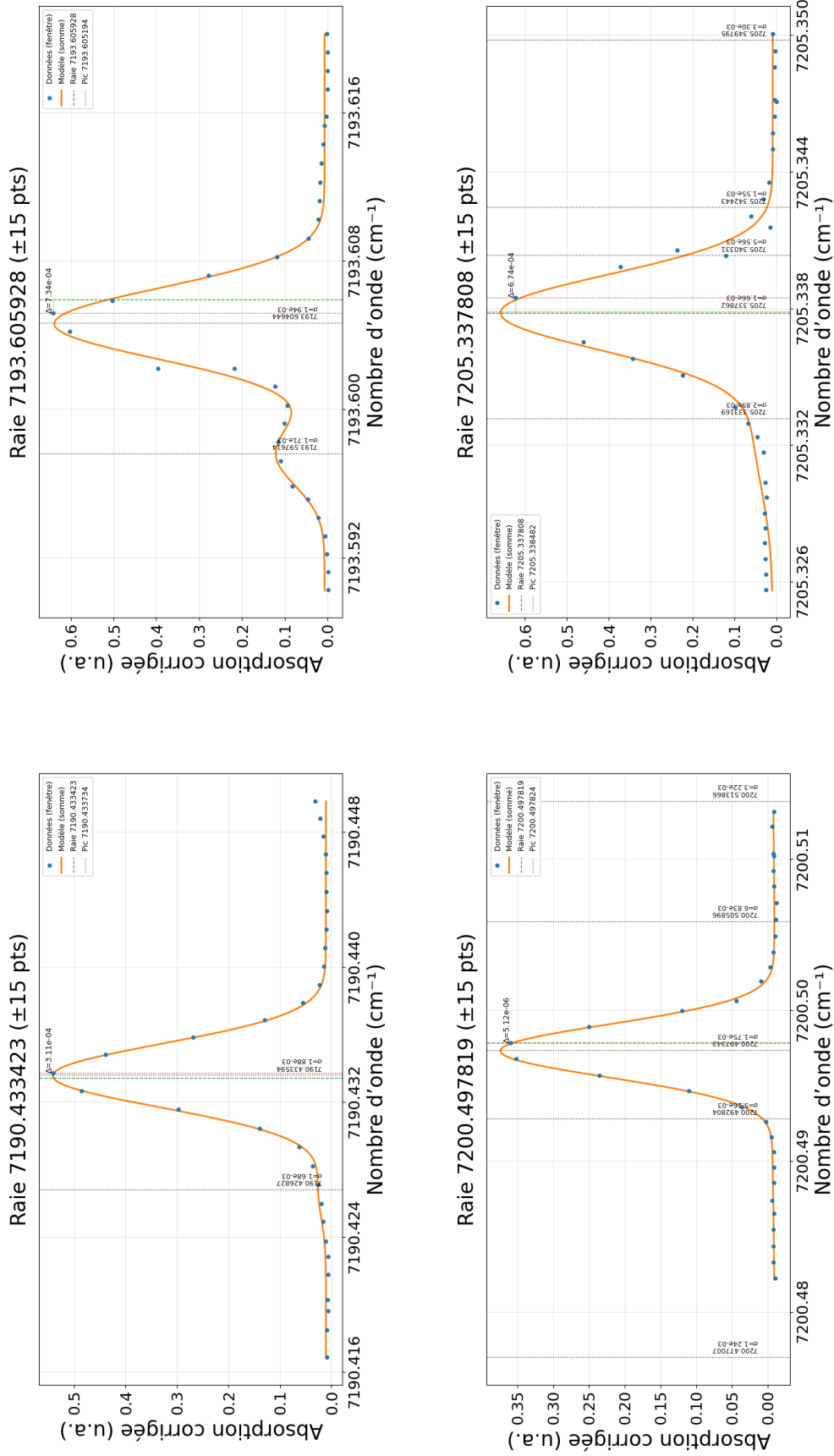


FIGURE B.4 – Fits de tout les pics locaux détectés dans la région autour des raies de références pour le CDM 5 - Chaque figure représente le fit, en orange, des données, en bleu, pour la région d'intérêt. La position de la raie de référence est en pointillé vert, celle du pic le plus proche en pointillé rouge et en pointillé noir on a la position des différents fits gaussiens utilisés. Les mêmes observations que pour la figure 4.24 s'applique ici, si ce n'est que le modèle semble identifier des gaussiennes extrêmement ténues. Une condition sur la FWHM pourrait éviter ces potentielles erreurs.

Bibliographie

- [1] J. Seufert, M. Fischer, M. Legge, K. Roessner, R. Werner, J. Hildenbrand, J. Herbst, A. Lambrecht, and J. Koeth, “Dfb laser diodes and quantum cascade lasers for sensors in safeguard applications,” *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 10 2008.
- [2] S. C. Doret, “Simple, low-noise piezo driver with feed-forward for broad tuning of external cavity diode lasers,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 89, no. 2, p. 023102, 2018.
- [3] A. Franzen, “Componentlibrary : Vector graphics library for illustrations of optics experiments,” <http://www.gwoptics.org/ComponentLibrary/>, 2006, creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.
- [4] J. Rakovský, V. Svoboda, V. Horká-Zelenková, and O. Votava, “Pattern recognition as a new strategy in high-resolution spectroscopy : Application to methanol oh-stretch overtones,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 36, pp. 20 193–20 200, 2021. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1039/D1CP02639A>
- [5] A. Libert, “Design and fabrication of instruments for broadband spectroscopy of cold molecules,” PhD thesis, Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium, 2022, supervisors : Clément Lauzin and Xavier Urbain. [Online]. Available : <http://hdl.handle.net/2078.1/258234>
- [6] N. Picqué and T. W. Hänsch, “Frequency comb spectroscopy,” *Nature Photonics*, vol. 13, pp. 146–157, 2019.
- [7] A. Libert, A. Roucou, B. Hays, R. Glorieux, S. Robert, B. Fabre, S. Kassi, X. Urbain, and C. Lauzin, “Assignment of the methanol oh-stretch overtone spectrum using the pattern recognition method,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 26, pp. 1–8, 2024.
- [8] S. L. Miller, “A production of amino acids under possible primitive earth conditions,” *Science*, vol. 117, no. 3046, pp. 528–529, 1953.
- [9] A. Lazcano and S. L. Miller, “The origin and early evolution of life : Prebiotic chemistry, the pre-rna world, and time,” *Cell*, vol. 85, no. 6, pp. 793–798, 1996.
- [10] J. D. Sutherland, “Studies on the origin of life — the end of the beginning,” *Nature Reviews Chemistry*, vol. 1, no. 2, p. 0012, 2017.
- [11] A. Sen, S. Das, and D. K. Sahu, “Methanol in the rna world : An astrochemical perspective,” *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, vol. 9, p. 809928, 2022.
- [12] I. A. Finneran, P. B. Carroll, S. T. Shipman, and B. H. Pate, “Hydrogen bond competition in the ethanol–methanol dimer,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 34, pp. 23 816–23 824, 2016.

- [13] J. Perrero, J. Enrique-Romero, B. Martínez Bachs, C. Ceccarelli, N. Balucani, P. Ugliengo, and A. Rimola, “Non-energetic formation of ethanol via cch reaction with interstellar H_2O ices : A computational chemistry study,” *ACS Earth and Space Chemistry*, vol. 6, no. 3, pp. 456–466, 2022.
- [14] J. M. Hollis, F. J. Lovas, and P. R. Jewell, “Interstellar antifreeze : Ethylene glycol,” *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 540, no. 2, pp. L107–L110, 2000.
- [15] H. Duan, R. M. Lees, and J. T. Hougen, “Torsion ν_{12} combination band and other higher-lying vibrational states of methanol,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1299, p. 135331, 2024.
- [16] R. M. Lees, J. T. Hougen, and E. Herbst, “Torsional-vibrational energy levels of methanol and its isotopes,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 87, no. 1, pp. 134–148, 1980.
- [17] A. C. A. Boogert, P. A. Gerakines, and D. C. B. Whittet, “Observations of the icy universe,” *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, vol. 53, pp. 541–581, 2015.
- [18] L.-H. Xu and J. T. Hougen, “The torsion-rotation spectrum of methanol in the ground and first excited torsional states,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 169, no. 2, pp. 396–421, 1995.
- [19] E. K. Plyler, “Infrared absorption spectra of ethyl alcohol in the region from 2 to 36 microns,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 48, no. 4, pp. 281–286, 1952. [Online]. Available : https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/048/jresv48n4p281_A1b.pdf
- [20] J. Terwisscha van Scheltinga, N. F. W. Ligterink, A. C. A. Boogert, E. F. van Dishoeck, and H. Linnartz, “Infrared spectra of complex organic molecules in astronomically relevant ice matrices. i. acetaldehyde, ethanol, and dimethyl ether,” *Astronomy & Astrophysics*, vol. 611, p. A35, 2018. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201731998>
- [21] H. Kogelnik and C. V. Shank, “Coupled-wave theory of distributed feedback lasers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 5, pp. 2327–2335, 1972.
- [22] M. M. Haque and R. Ferdousy, “Study on characteristics of distributed feedback (dfb) laser as light source for optical fiber communication system,” *International Journal of Science and Research (IJSR)*, vol. 3, no. 1, pp. 216–224, January 2014.
- [23] C. Bragard, “Construction, characterisation and frequency stabilisation of an external cavity diode laser for future high-precision and high-power studies,” *Mémoire de master en physique*, UCLouvain, 2025.
- [24] W. H. Wollaston, “A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 92, pp. 365–380, 1802.
- [25] J. v. Fraunhofer, “Determination of the refractive and color-dispersing power of different types of glass, in relation to the improvement of achromatic telescopes,” *Memoirs of the Royal Academy of Sciences in Munich*, vol. 5, pp. 193–226, 1814.
- [26] G. Kirchhoff, “On the fraunhofer lines,” *Monthly Reports of the Royal Prussian Academy of Sciences in Berlin*, pp. 662–665, 1860.

- [27] J. J. Balmer, “Note on the spectral lines of hydrogen,” *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 25, pp. 80–87, 1885.
- [28] N. Bohr, “On the constitution of atoms and molecules,” *Philosophical Magazine*, vol. 26, no. 151, pp. 1–25, 1913.
- [29] E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Physical Review*, vol. 28, no. 6, pp. 1049–1070, 1926.
- [30] P. A. M. Dirac, “The quantum theory of the electron,” *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 117, no. 778, pp. 610–624, 1928.
- [31] V. Henri, “Étude des spectres d’absorption et de fluorescence du benzène,” *Journal de Physique et le Radium*, vol. 3, no. 6, pp. 181–211, 1922.
- [32] J. T. Hodges, H. P. Layer, W. W. Miller, and G. E. Scace, “Frequency-stabilized single-mode cavity ring-down apparatus for high-resolution absorption spectroscopy,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, no. 4, pp. 849–863, 2004.
- [33] A. O’Keefe and D. A. G. Deacon, “Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, no. 12, pp. 2544–2551, 1988.
- [34] K. K. Lehmann, “Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection,” unknown Patent US5 528 040A, June 18, 1996, u.S. Patent 5,528,040. [Online]. Available : <https://patents.google.com/patent/US5528040A>

ChatGPT a été utilisé ponctuellement au cours de la rédaction de ce mémoire pour des corrections orthographiques, grammaticales et de style.

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

Faculté des sciences

Place des sciences, 2 bte L6.06.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/sc

