



Spectroscopie à transformée de Fourier par peignes de fréquences optiques : développements et applications à l'astrophysique de laboratoire

Lucile Rutkowski

► To cite this version:

Lucile Rutkowski. Spectroscopie à transformée de Fourier par peignes de fréquences optiques : développements et applications à l'astrophysique de laboratoire. Instrumentation et méthodes pour l'astrophysique [astro-ph.IM]. Université de Rennes 1, 2022. tel-04246033

HAL Id: tel-04246033

<https://hal.science/tel-04246033>

Submitted on 17 Oct 2023

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

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

Copyright



Institut de Physique de Rennes, Université Rennes 1, UMR 6251 CNRS

Spectroscopie à transformée de Fourier par peignes de fréquences optiques : développements et applications à l'astrophysique de laboratoire

Habilitation à Diriger les Recherches, Lucile Rutkowski



Soutenue le 12/07/2022 à Rennes devant le jury :

M. Marc Brunel, président
Mme. Anne Amy-Klein, rapporteuse
M. Jérôme Genest, rapporteur
M. Thomas Südmeyer, rapporteur
M. Robert Georges, examinateur
M. Clément Lauzin, examinateur
M. Gaël Mouret, examinateur

Table des matières

Table des matières	1
Table des abréviations	2
I. Introduction.....	3
a. Peignes de fréquences optiques	4
b. Cavités optiques de Fabry-Perot.....	8
c. Spectromètres à peignes de fréquences.....	11
II. Spectroscopie par transformée de Fourier.....	12
a. Interféromètres.....	13
a. Mesure en environnement de combustion	14
b. Résolution sub-nominale	16
c. Profils de modes de cavités	20
d. Spectroscopie en cavité par temps de déclin large bande.....	24
e. Conclusion	31
III. Spectroscopie haute précision pour l’astrophysique de laboratoire.....	32
a. Détection en écoulements supersoniques uniformes et jets hypersoniques	34
b. Spectroscopie de modes vibrationnels excités.....	37
c. Spectroscopie de structures moléculaires complexes froides.....	43
d. Cinétique réactionnelle	45
IV. Conclusion	49
V. Références	50
VI. CV Lucile Rutkowski.....	57

Table des abréviations

Pour des raisons d'habitude et de simplicité, les acronymes ont souvent été conservés dans leur forme anglophone. Ils sont rappelés dans la table suivante par ordre alphabétique.

Abréviations	Français	Anglais
AOM	Modulateur acousto-optique	Acousto-optic modulator
BPF	Filtre passe bande	Band pass filter
cw	Monochromatique	Continuous wave
DAQ	Acquisition de données	Data acquisition
DBM	Mélangeur double équilibrage	Double balanced mixer
DDG	Générateur de retard numérique	Digital delay generator
DDS	Synthétiseur numérique direct	Direct digital synthesizer
DFG	Génération par différence de fréquences	Difference frequency generation
DM	Miroir dichroïque	Dichroic mirror
EOM	Modulateur électro-optique	Electro-optic modulator
f_{ceo}	Fréquence d'offset porteuse-enveloppe	Carrier-envelop offset frequency
f_{rep}	Taux de répétition	Repetition rate
FFT	Transformée de Fourier rapide	Fast Fourier transformation
FSR	Intervalle spectral libre	Free spectral range
FTS	Spectromètre à transformée de Fourier	Fourier transform spectrometer
GDD	Dispersion du second ordre	Group delay dispersion
HAB	Hauteur au-dessus du brûleur	Height above the burner
HeNe	Hélium-Néon	
HTP	Profil Hartmann-Tran	Hartmann-Tran profile
HR	Haute réflectivité	High reflectivity
LPF	Filtre passe bas	Low pass filter
$\lambda/2$	Lame demi onde	Half waveplate
$\lambda/4$	Lame quart d'onde	Quarter waveplate
OPD	Différence de marche optique	Optical path difference
OPO	Oscillateur paramétrique optique	Optical parametric oscillator
PBS	Lame séparatrice polarisante	Polarizing beam splitter
PD	Photodiode	
PDH	Pound-Drever-Hall technique	
Ph, Φ	Déphaseur	Phase shifter
PZT	Actuateur piézoélectrique	Piezo actuator
SDVP	Profil de Voigt dépendant de la vitesse	Speed dependent Voigt profile
VP	Profil de Voigt	Voigt profile

I. Introduction

La spectroscopie d'absorption est une technique bien établie qui permet la détermination de la composition des échantillons gazeux et l'étude de la structure moléculaire. Son principe fondamental est énoncé par la loi de Beer-Lambert $I(\nu) = I_0 \exp(-\alpha(\nu)L)$, qui relie la perte d'intensité en transmission I/I_0 au spectre d'absorption de l'échantillon moléculaire traversé α ainsi qu'à la longueur d'interaction entre le faisceau lumineux et l'échantillon L . Le spectre d'absorption de chaque espèce moléculaire est déterminé de manière unique par la structure de ses niveaux d'énergie. La quantité de lumière absorbée à une fréquence de transition spécifique dépend de la probabilité de transition ainsi que de la densité des espèces dans l'échantillon, et la largeur des raies d'absorption observées dépend de la pression, de la distribution de vitesse et de la température de l'échantillon. La spectroscopie d'absorption est utilisée dans des domaines allant des sciences de l'environnement (pour détecter les polluants atmosphériques et les gaz à effet de serre) au contrôle des processus industriels. C'est également l'une des rares méthodes dont nous disposons pour obtenir des informations sur des objets astrophysiques éloignés.

Jusqu'à récemment, la spectroscopie d'absorption en laboratoire ne pouvait être réalisée que dans deux régimes mutuellement exclusifs : en utilisant des sources incohérentes avec des spectromètres large bandes mais basse résolution, ou bien en utilisant des sources lasers monochromatiques et des photodétecteurs offrant une haute résolution mais une gamme spectrale limitée. Depuis les années 90, ses performances en termes de sensibilité et de résolution ont fortement bénéficié du développement de sources laser monochromatiques ajustables en fréquence. En effet, leur faisceau cohérent les rend compatibles avec de longs chemins d'absorption, en utilisant des cellules multi-passages ou des cavités optiques. Ces dernières augmentent artificiellement la longueur d'interaction et donc la sensibilité de la technique pour permettre la détection de gaz à l'état de traces.

La spectroscopie d'absorption par peigne de fréquences optiques est un domaine relativement jeune : la structure si particulière du spectre des lasers femtosecondes n'a été vérifiée expérimentalement qu'à l'orée des années 2000 et les deux premiers articles à propos de leur exploitation pour la spectroscopie ont été publiés en 2002. L'attribution conjointe du prix Nobel de physique à John L. Hall et Theodor W. Hänsch « pour leur contribution au développement de la spectroscopie de précision par laser, y compris la technique des peignes de fréquences optiques » en 2005 [1,2] a ensuite marqué le départ d'un vaste travail de recherche afin de tirer parti des propriétés remarquables de ces systèmes lasers. Ces sources lasers se sont imposées dans une multitude de domaines allant de la métrologie de fréquence aux systèmes LIDAR, en passant par l'instrumentation de terrain [3-5].

J'ai commencé ma thèse en 2011, année où pour la première fois la spectroscopie à transformée de Fourier basée sur une source laser à impulsions femtosecondes a atteint une sensibilité en limite du bruit quantique [6]. J'ai ensuite participé durant mon postdoctorat dans le groupe d'Aleksandra Foltynowicz (Umeå, Suède) au développement de la technique pour atteindre une résolution uniquement limitée par la stabilité du laser, ouvrant la voie à l'acquisition de spectres d'absorption froids ou sub-Doppler sans déformation par une fonction d'appareil et avec une précision en fréquence déterminée par celle du peigne de fréquences optiques. Je suis ensuite arrivée à l'Institut de Physique de Rennes en 2018 au sein du département de physique moléculaire, qui regroupe expérimentateurs et théoriciens, spectroscopistes et cinéticiens, autour de thématiques incluant les sciences atmosphériques, celles de la combustion et l'astrophysique de laboratoire. Dans ce cadre, mon activité s'est réorientée vers le développement de spectromètres capables de répondre aux défis posés par la détection en écoulements supersoniques uniformes, un environnement particulièrement adapté aux études à basse température. Les conditions de ces écoulements ne sont pas à l'équilibre thermodynamique local, les températures translationnelle, vibrationnelle et rotationnelle étant découplées dans ces environnements. La détection quantitative des espèces et processus chimiques présents dans de tels écoulements nécessite un instrument capable d'identifier de façon non-ambiguë plusieurs espèces présentes en faible densité simultanément, avec pour certaines applications une résolution temporelle de l'ordre de la microseconde.

L'introduction de ce mémoire rappelle les principes fondamentaux et l'état de l'art de la spectroscopie par peignes de fréquences optiques. Le second chapitre se concentre sur les développements récents de la spectroscopie par transformée de Fourier, notamment ceux en cours à l'Institut de Physique de Rennes. Le troisième chapitre décrit les problématiques scientifiques d'astrophysique de laboratoire et l'apport de la spectroscopie large bande et haute précision. J'y décris mes travaux actuels ainsi que les futurs axes de recherche qui guident les développements en cours. Enfin, une conclusion générale clôture le mémoire.

a. Peignes de fréquences optiques

Les peignes de fréquences optiques sont générés par des lasers femtosecondes à modes bloqués. Ces lasers émettent un train d'impulsions quasi identiques dans le domaine temporel grâce à l'accord de phase accompagnant le processus de blocage de modes. Le spectre correspondant, illustré Fig. 1, couvre une large gamme spectrale dont la couverture est inversement proportionnelle à la durée des impulsions en limite de Fourier. Ce large spectre est discrétisé aux harmoniques du taux de répétition de l'oscillateur, f_{rep} , correspondant à l'inverse de la période du train d'impulsions. La structure du spectre des peignes de fréquences optiques fait d'eux des

règles de fréquences très précises et exactes, qui combinent couverture spectrale large bande et structure haute résolution. La fréquence de chaque mode est donnée par une équation très simple : $\nu_k = k f_{rep} + f_{ceo}$, où k est un entier positif et f_{ceo} est la fréquence d'offset résultant du déphasage porteuse-enveloppe entre deux impulsions successives, τ_{cep} (voir Fig. 1). Ainsi, la stabilisation en fréquence d'un peigne ne nécessite que le verrouillage des paramètres f_{rep} et f_{ceo} (qui sont deux radiofréquences) à un signal de référence, ce qui permet d'obtenir avec une électronique commerciale des largeurs de modes de peigne inférieures à la centaine de kiloHertz.

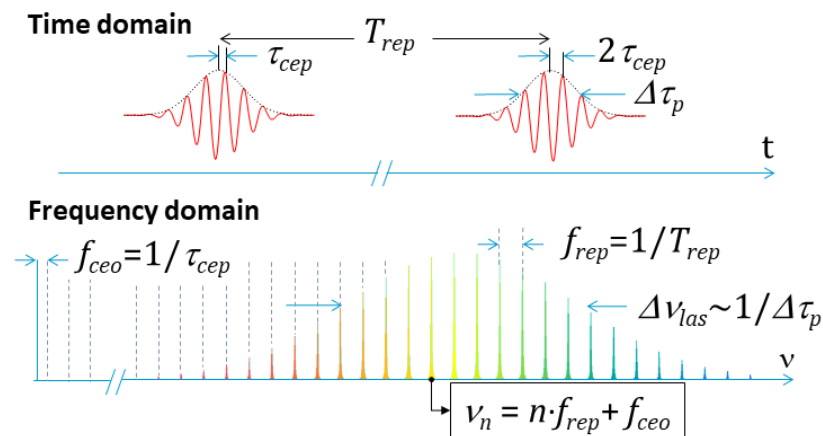


Fig. 1. Signatures temporelle et spectrale de l'émission d'un laser à modes bloqués.

Cette combinaison unique de couverture spectrale, résolution et précision en fréquence a ouvert de nouvelles possibilités en spectroscopie. Différentes méthodes ont été développées afin de bénéficier pleinement de ces caractéristiques. En particulier, la spectroscopie à transformée de Fourier (TF) permet de mesurer les spectres de bandes d'absorption entières sans être affecté par une quelconque fonction d'appareil, permettant donc l'étude précise de spectres complexes.

Peignes de fréquences moyen infrarouges – Les sources commerciales de lasers femtosecondes émettent pour la très grande majorité dans le proche infrarouge, où les transitions moléculaires sont quelques ordres de grandeur plus faibles que les transitions appartenant aux bandes fondamentales qui absorbent dans le moyen infrarouge. Sonder ces transitions requiert en général la conversion d'une source laser femtoseconde proche infrarouge vers le moyen infrarouge grâce à un cristal non-linéaire utilisé soit pour la génération de différence de fréquence (DFG) soit l'oscillation paramétrique optique (OPO). Ces deux processus non-linéaires sont illustrés Fig. 2. Les DFG sont en principe plus simples à construire et reposent sur la soustraction du peigne de fréquences optiques initial (le faisceau de « pompe ») à un réplica dont la fréquence a été modifiée dans une fibre non-linéaire (le faisceau « signal », dont la fréquence est inférieure

à celle de la pompe). Ce processus a lieu dans un cristal non-linéaire dans lequel les deux faisceaux (pompe et signal) se superposent spatialement, mais il génère des puissances moyennes plutôt faibles dans le moyen infrarouge, à cause de l'efficacité de conversion limitée des cristaux disponibles [7,8]. Ces peignes n'ont pas de fréquence d'offset par construction, car le faisceau de pompe initial et le faisceau ayant traversé la fibre non-linéaire partagent la même fréquence d'offset, qui s'annule lors du processus de DFG. Cette caractéristique simplifie la stabilisation en fréquence de la source puisqu'elle supprime un de ses degrés de liberté. Cependant, elle est aussi un frein au couplage avec une cavité optique en accord parfait (voir section I.b). Il existe des techniques permettant de circonvenir à ce problème en ajoutant un modulateur acousto-optique sur l'un des bras optiques [9], au prix d'un système légèrement plus complexe et surtout d'une perte de puissance additionnelle. Les OPO reposent quant à eux sur un processus non-linéaire résonant afin de générer la lumière moyen infrarouge recherchée (le faisceau *idler*). Ceci nécessite une cavité résonante à la fréquence optique des impulsions du faisceau de pompe et/ou signal afin d'augmenter l'efficacité de conversion, ce qui rend la stabilisation du système plus complexe. Les OPO résonants uniquement au faisceau signal peuvent générer des puissances élevées et sont dotés d'une fréquence d'offset ajustable, ce qui rend plus aisé leur couplage avec une cavité optique [10]. Les OPO doublement résonants (où les fréquences du signal et de pompe résonnent simultanément dans la cavité OPO) offrent une couverture spectrale instantanée notablement plus large mais sont plus difficiles à accorder et ne fonctionnent que pour des fréquences d'offset discrètes, ce qui rend de nouveau difficile le couplage avec une cavité optique supplémentaire [11].

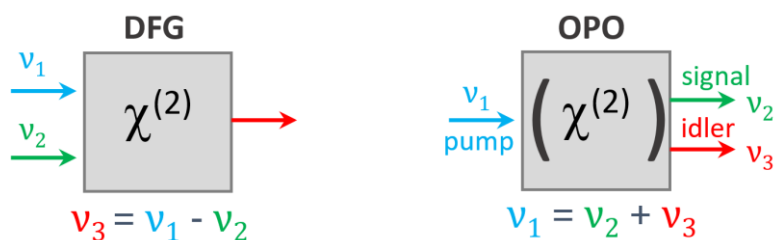


Fig. 2. Les deux principes de conversion non-linéaires pour atteindre des longueurs d'onde dans la région spectrale du moyen infrarouge.

Source à l'Institut de Physique de Rennes. A l'heure actuelle, la source présente à Rennes est une source commerciale (Modelocked Technology, Hybrid Model) construite à partir d'un oscillateur fibré Erbium avec un taux de répétition de 100 MHz. Ces sources émettent autour de 1.55 μm , ce qui leur permet de bénéficier directement de toutes les avancées technologiques réalisées dans le domaine Télécom et qui les rend d'autant plus fiables et adaptables. L'oscillateur est équipé de

plusieurs actionneurs piézoélectriques ainsi que d'une platine de translation motorisée qui affecte essentiellement f_{rep} avec des bandes passantes allant de 0 à 20 kHz (pour l'actionneur piézoélectrique le plus rapide). Le courant de la diode de pompe ainsi qu'un modulateur électro-optique (EOM) monté dans la cavité de l'oscillateur offrent des bandes passantes beaucoup plus élevées (plusieurs centaines de kHz) et modifient à la fois f_{rep} et f_{ceo} . La sortie de l'oscillateur (fibrée) traverse un second EOM avant d'être amplifiée. Ce second EOM est employé pour moduler la phase du champ électrique du faisceau émis par l'oscillateur, et est un élément clé pour la technique de verrouillage Pound-Drever-Hall (voir la section I.b). Le faisceau infrarouge modulé est ensuite soit amplifié puis transmis en sortie (sortie optique 2, voir Table 1), ou bien est transféré vers 1.06 μm grâce à une fibre optique hautement non-linéaire avant d'être réamplifié dans un amplificateur non-linéaire Ytterbium (sortie optique 3). Cette seconde sortie délivre une puissance moyenne de 3 W combinée à une durée d'impulsions de 160 fs spécifiée par le constructeur. Ce train d'impulsions avec des puissances crêtes élevées a pour vocation de devenir le faisceau de pompe d'un futur oscillateur paramétrique optique [12,13].

Table 1. Propriétés optiques du système femtoseconde présent à l'IPR.

Sorties optiques	1	2	3	4
Couverture spectrale	1.52-1.59 μm	1.5-1.62 μm	1.04-1.08 μm	1.03-2.065 μm
Durée d'impulsion	-	-	156 fs	-
Puissance moyenne	1mW	110 mW	3 W	100 mW
Utilisation	Oscillateur	Spectroscopie	Pompe OPO	Calibration CRDS

Sources moyen infrarouges futures à Rennes. Un OPO uniquement résonant au faisceau de signal sera développé à Rennes. Il aura pour objectif de couvrir la région spectrale 2500 – 5000 cm^{-1} (2-4 μm) où les bandes fondamentales des modes d'étirements C-H, N-H et O-H absorbent. Obtenir une large couverture spectrale autour de 3 μm permettra à coup sûr la détection d'une grande majorité des espèces moléculaires organiques intéressantes pour l'astrophysique (voir Chapitre III), et est d'une manière générale d'un intérêt fort pour toute étude de spectroscopie moléculaire. Cet OPO sera composé d'un cristal PPLN (*fan-out periodically-poled lithium-niobate*) standard et commercial. De nombreux OPO reposant sur ces cristaux ont été publiés, qui utilisent différents lasers de pompe émettant vers 1.06 μm [12] ou bien 1.55 μm [14]. Le système développé à l'IPR sera pompé par la sortie optique 3 et le faisceau *idler* généré devrait conserver les caractéristiques du faisceau de pompe, en termes de cohérence spectrale et de modulation électro-optique, car la cavité OPO sera transparente à cette longueur d'onde [15]. Par exemple, une modulation de l'EOM du champ de l'oscillateur générera des bandes latérales à chaque mode du peigne qui seront converties ensuite vers le moyen infrarouge.

b. Cavités optiques de Fabry-Perot

Les cavités optiques, communément nommées cavités de Fabry-Perot, sont utilisées en spectroscopie comme un moyen d'améliorer la sensibilité en absorption en augmentant artificiellement la longueur d'interaction entre le faisceau lumineux sonde et l'échantillon gazeux [16]. Elles sont, dans leur version la plus simple, constituées de deux miroirs sphériques hautement réfléchissants et identiques parfaitement alignés l'un en face de l'autre de façon à ce qu'un faisceau lumineux parcourt un grand nombre d'aller-retours entre les deux miroirs. Ce nombre d'aller-retours est d'autant plus grand que la finesse F de la cavité est élevée et la valeur de F dépend elle-même du coefficient de réflexion r des miroirs utilisés : $F = \pi \sqrt{r}/(1-r)$.

La réponse spectrale d'une cavité optique est une fonction d'Airy, et est caractérisée par une série de résonances Lorentziennes quasi-équidistantes séparées par l'intervalle spectral libre (FSR, *free spectral range*) défini comme $FSR = c/2nL$; où c est la vitesse de la lumière dans le vide, L est la distance physique séparant les deux miroirs de la cavité, et n est l'indice de réfraction optique du milieu intra-cavité. Cette structure spectrale n'est pas sans rappeler celle des peignes de fréquences optiques, et ceci est la raison pour laquelle le couplage des peignes de fréquences dans des cavités est particulièrement efficace comparé à ce qui serait obtenu dans le cas d'une source incohérente.

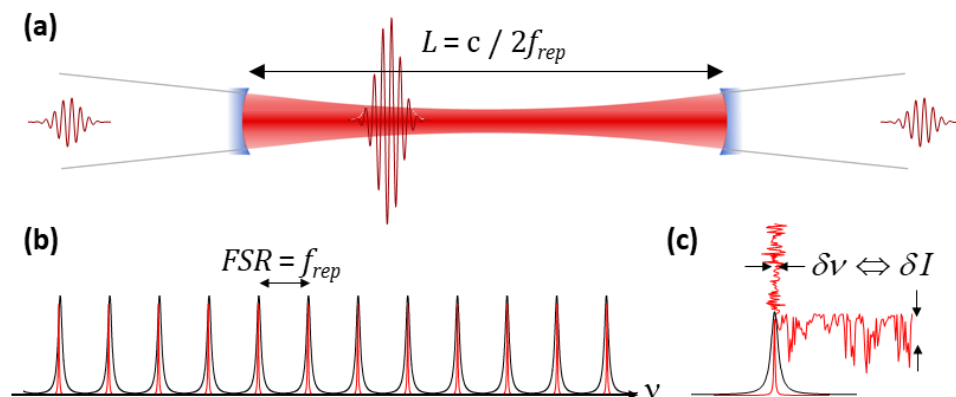


Fig. 3. Cavité optique et peigne de fréquences optiques : (a) accord de mode spatial, (b) accord de mode spectral, (c) illustration de l'effet de conversion fréquence-amplitude en transmission d'une cavité.

Accord parfait peigne-cavité. Lorsque la longueur totale de la cavité ($2nL$) est égale à la distance séparant deux impulsions successives (c/f_{rep}), les impulsions entrant dans la cavité interfèrent constructivement avec les impulsions précédentes [Fig. 3(a)]. Dans le domaine des fréquences, cela revient à accorder l'intervalle spectral libre de la cavité au taux de répétition du peigne (Fig. 3(b)). Il convient aussi d'accorder les dispersions respectives de l'oscillateur laser et de la cavité

optique (par exemple en changeant le courant de pompe ou la température du laser femtoseconde) afin d'égaliser f_{ceo} avec la fréquence d'offset de la cavité optique contenant l'échantillon gazeux. Lorsque ces deux conditions sont remplies, la quasi intégralité du peigne de fréquences optiques peut être transmise par la cavité (Fig. 2(b)). Quelques effets supplémentaires, listés ensuite, doivent cependant être considérés expérimentalement.

Conversion du bruit de fréquence en amplitude. La fonction d'Airy définissant les résonances d'une cavité Fabry-Perot est un filtre fréquentiel d'autant plus restrictif en transmission que la finesse de la cavité est grande. En conséquence, tout désaccord entre les fréquences optiques du peigne et celles des résonances de la cavité se traduit par une modulation de l'intensité transmise (Fig. 3(c)). Lorsqu'une transmission continue du peigne à travers la cavité est nécessaire (ce qui est le cas en spectroscopie à transformée de Fourier), les accords entre l'intervalle spectral libre et le taux de répétition d'une part, et entre les fréquences d'offset respectives du laser et de la cavité d'autre part, doivent être conservés dans le temps. Cette conservation peut être obtenue en verrouillant le peigne de fréquences sur les résonances de la cavité en utilisant la technique de Pound-Drever-Hall [17,10] (PDH, voir dispositif expérimental Fig. 4).

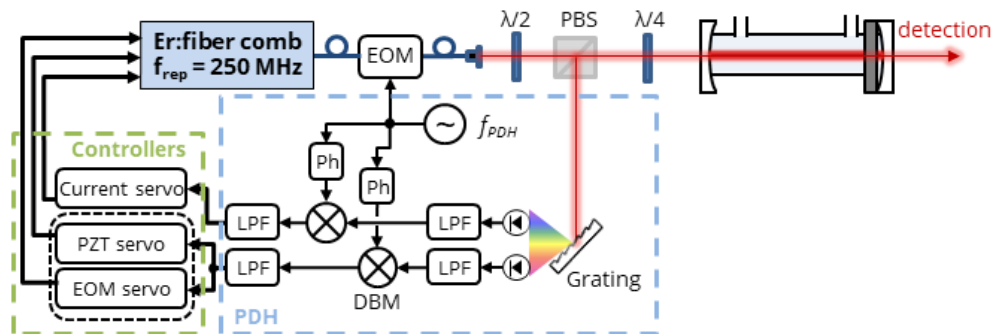


Fig. 4. Dispositif expérimental de la technique de verrouillage Pound-Drever-Hall pour un système peigne-cavité : le champ électrique est modulé par un modulateur électro-optique (EOM) à la radiofréquence f_{PDH} , le champ réfléchi par la cavité est détecté avec une bande passante adaptée puis démodulé à la fréquence f_{PDH} . Les signaux d'erreur sont obtenus après filtrage du signal optique puis mélangés avec le signal de modulation déphasé. Des servos proportionnel-intégrateurs contrôlent chacun des acteurs du laser.

Une particularité du verrouillage des peignes de fréquences optiques est qu'il est nécessaire de dériver optiquement deux signaux d'erreur différents afin de verrouiller les deux degrés de liberté du peigne de fréquences. Ceci peut être obtenu en démodulant un signal d'erreur PDH à deux fréquences différentes (et donc affectés différemment par les instabilités de f_{rep} et f_{ceo}). Il est important de noter que le verrouillage du peigne sur une cavité optique n'assure pas la stabilité absolue en fréquence des modes du peigne et qu'un asservissement supplémentaire (afin de stabiliser la longueur de la cavité) doit être réalisé. Enfin, le bruit d'intensité restant peut être

supprimé en combinant cet asservissement avec des techniques comme la détection auto-balancée spécifique aux approches à transformée de Fourier [6] ou l'ajout d'étapes de modulations/démodulations supplémentaires [18-20].

Dispersion large bande intra-cavité. En règle générale, les revêtements des miroirs composants la cavité ainsi que le milieu la remplissant (un échantillon gazeux voire liquide) ont des dispersions non nulles - c'est-à-dire que leur indice de réfraction optique n'est pas spectralement constant. La dispersion résiduelle de la cavité va avoir pour effet que des longueurs d'onde différentes se propageront sur des longueurs de cavités différentes. Cela se traduit dans l'espace des fréquences par une variation de l'intervalle spectral libre en fonction de la fréquence optique. L'accord « parfait » entre l'intervalle spectral libre et f_{rep} ne peut donc être obtenu que sur une plage de fréquence limitée et le spectre transmis par la cavité est moins large que le spectre du peigne initial [21,22].

Effet d'une raie d'absorption moléculaire. Lorsqu'une cavité optique est remplie d'un gaz absorbant, ses résonances sont modifiées au voisinage d'une transition sous l'effet de l'indice de réfraction complexe qui lui est associé. La partie imaginaire de cet indice est proportionnelle au coefficient d'absorption de la transition, qui a pour effet d'augmenter les pertes optiques à chaque aller-retour et en conséquence de réduire l'amplitude des résonances ainsi que de les élargir. Sa partie réelle est une variation locale de l'indice de réfraction qui a pour effet principal d'éloigner les modes de résonances du centre de la raie d'absorption. Ces effets sont schématisés sur la Fig. 5, et les dérivations mathématiques de ces fonctions de transfert sont dérivées dans les Refs. [16,23]. La partie réelle de l'indice de réfraction est liée à sa partie imaginaire par les relations de Kramers-Kronig [24].

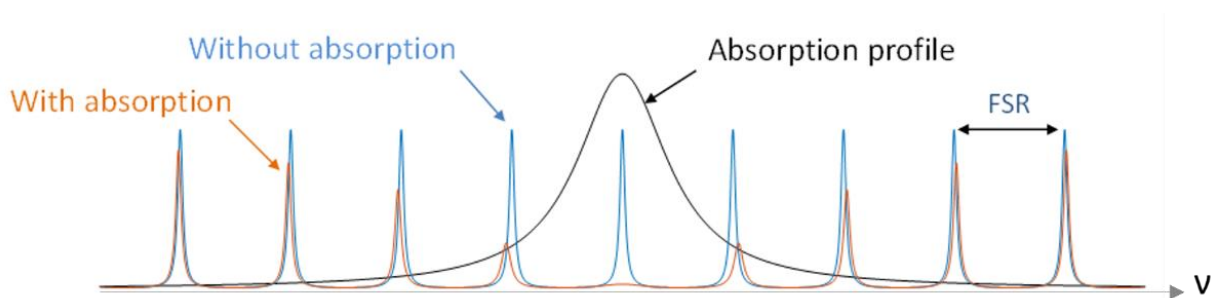


Fig. 5. Transmission spectrale d'une cavité de Fabry-Perot en présence d'un gaz absorbant (en orange) ou non (en bleu) transition moléculaire (en noir) : l'ajout de pertes intra-cavité réduit la surface des résonances et les élargies ; le changement d'indice de réfraction associé conduit à un éloignement des résonances par rapport au centre de la raie d'absorption.

Plusieurs travaux se sont attachés à mesurer ces différents effets, utilisant aussi bien des lasers continus que des peignes de fréquences optiques : la mesure de la variation d'intensité transmise

est le principe fondamental des approches de *cavity enhanced absorption spectroscopy* [16], tandis que la variation de la largeur des résonances est celui de la *cavity ring-down spectroscopy* [25,26]. Plus récemment, des mesures hautes précisions des profils de résonances ont démontré une haute sensibilité pour la mesure d'absorption, via la largeur des résonances [27,28], et celle de dispersion, via la variation locale de l'intervalle spectral libre [23,29].

c. Spectromètres à peignes de fréquences

Le spectromètre idéal utilisant des peignes de fréquences optiques devrait offrir la possibilité de mesurer rapidement l'intégralité du spectre de manière multiplexe avec une haute résolution et une haute sensibilité. Plusieurs développements ont été réalisés depuis le début des années 2000, chacun essayant de satisfaire tous ces critères avec un seul instrument, et chacun offrant une combinaison différente d'avantages et inconvénients. Ces spectromètres peuvent être séparés en deux familles : les approches dispersives et celles à transformée de Fourier.

Approches dispersives. Cette famille se découpe en trois sous-catégories : les spectromètres à réseau haute résolution [30–33], les « *Virtually Imaged Phased Arrays* » [34,28,35] (VIPA), et les spectromètres Vernier, en régime mode par mode [36–38] ou en régime continu [39]. Toutes ces approches ont l'avantage d'être compatibles avec une amplification passive en cavité et de ne pas nécessiter de verrouillage dur des modes du peigne sur les résonances de cavité. Elles reposent au contraire sur une variation périodique de la longueur de la cavité de façon à ce que tous les modes du peigne passent en résonance, leur couverture spectrale n'est donc pas limitée par la dispersion intra-cavité. Historiquement, l'approche par spectromètre à réseau de diffraction a donné lieu à la première détection d'une absorption moléculaire en cavité optique utilisant une source à impulsions femtosecondes (un oscillateur Titane-Saphir). Cette approche a par la suite été améliorée en résolution et en sensibilité pour être appliquée à la détection de radicaux atmosphériques [33]. L'approche est robuste et rapide, mais le nombre d'éléments spectraux est fixé par le nombre de pixels de la barrette ou de la caméra de détection : couverture et résolution spectrale ne sont pas indépendantes. Les approches VIPA reposent sur un système dispersif à deux dimensions, combiné à une détection par caméra. Il est alors possible de résoudre la structure de modes du peigne pour des taux de répétition proche ou supérieur au GHz mais le nombre d'éléments spectraux est de nouveau limité par la taille du détecteur. Enfin, la spectrométrie par effet Vernier utilise la structure de résonances d'une cavité optique comme d'un filtre spectral pour sélectionner un élément et ensuite scanner sa fréquence pour mesurer le spectre avec une résolution soit beaucoup plus haute que f_{rep} (en régime mode par mode [36,38]), ou inférieure à $4f_{rep}$ (en régime continu [40,41]).

Approches à transformée de Fourier. Prédite avant même que les peignes de fréquences optiques soient facilement accessibles [42], l'approche à double peigne (*dual-comb spectroscopy*) applique fondamentalement le même principe que les spectromètres à transformée de Fourier, mais sans impliquer de pièces mobiles [43,44]. Cette approche a récemment rencontré un très fort engouement, porté notamment par les laboratoires développant des sources lasers ultra-stables, nécessaires à son fonctionnement. Ces spectromètres permettent l'obtention de spectres en des temps d'acquisition très courts et avec une résolution spectrale uniquement limitée par la largeur des modes du peigne sondant l'échantillon. Elle reste cependant difficile à combiner avec des cavités optiques, malgré quelques tentatives [45–47], et sa sensibilité reste de ce fait un peu moindre que les autres approches décrites ici.

Très logiquement, le couplage des peignes de fréquences optiques aux spectromètres à transformée de Fourier mécaniques existant depuis longtemps a également été réalisé rapidement [6,48]. Les spectromètres à TF n'utilisent qu'une seule source laser, et sont compatibles avec l'utilisation de cavités optiques. Ils offrent des résolutions similaires à l'approche à double peigne, sans toutefois pouvoir égaler leur rapidité d'acquisition.

II. Spectroscopie par transformée de Fourier

La spectroscopie d'absorption est une des techniques les plus performantes pour l'analyse in situ d'échantillons liquides ou gazeux. Développée dans les années 70, la technique de spectrométrie à transformée de Fourier est commercialisée depuis des décennies et s'est imposée dans la quasi-totalité des laboratoires de biologie, chimie et physique comme une méthode d'analyse à la fois robuste et quantitative. Elle présente l'avantage d'être applicable à la quasi-intégralité du spectre optique depuis l'UV jusqu'à l'infrarouge lointain [49,50], en combinaison avec des sources laser, synchrotron ou incohérentes. Les spectromètres à transformée de Fourier résolus en temps existent aussi depuis une trentaine d'année [51] et permettent des mesures de processus très rapides, avec pour condition qu'ils soient reproductibles et déclenchables [52]. La résolution spectrale de ces instruments est facilement modulable et permet de mesurer aussi bien des absorptions très large bande (comme celles caractérisant des échantillons liquides) que des bandes vibrationnelles rotationnellement résolues (comme dans le cas d'échantillons moléculaires gazeux) [53,54]. Les spectromètres basés sur des sources lumineuses incohérentes (les plus courants) ont par contre le désavantage d'être coûteux et très encombrants lorsque haute résolution, ainsi que de n'offrir que peu de sensibilité malgré des temps d'acquisition longs.

a. Interféromètres

Le développement des peignes de fréquences optiques a révolutionné le domaine de la spectroscopie par transformée de Fourier [12,6,48,55,56], en réduisant la taille des instruments et les temps d'acquisition de plusieurs ordres de grandeur (dizaines de centimètres vs mètres ; secondes vs heures). L'utilisation de peignes de fréquences comme source lumineuse sonde assouplit aussi les prérequis expérimentaux : plus besoin de placer l'interféromètre sous vide, de contrôler sa température ou encore de travailler sur la collimation du faisceau.

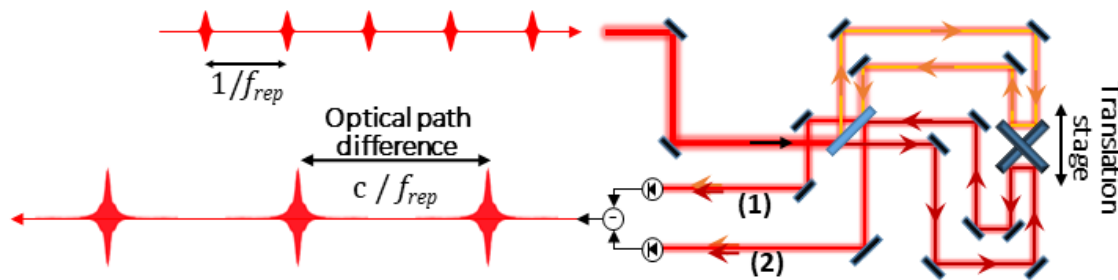


Fig. 6. Spectromètre à transformée de Fourier par peigne de fréquences optiques. Le train d'impulsions est divisé en deux bras d'intensités similaires qui vont se réfléchir sur deux miroirs en coin de cube montés dos à dos sur la même platine de translation : lorsque le chemin optique d'un des bras augmente, celui du second bras diminue d'autant. L'utilisation de coin de cube permet de mesurer les deux sorties de l'interféromètre. Les interférogrammes de ces deux sorties sont en opposition de phase : le chemin (1) résulte de l'interférence de faisceaux ayant été réfléchis un nombre pair de fois alors que c'est un nombre impair pour le (2).

Les spectromètres à TF sont construits sur le modèle des interféromètres de Michelson avec une différence de marche optique variable, comme illustré Fig. 6. La sonde lumineuse traverse l'échantillon avant d'entrer dans l'interféromètre, et son interférogramme est enregistré lorsque la différence de marche est scannée. Cette différence de marche est calibrée grâce à un interférogramme de référence produit par un laser continu stable en fréquence qui se propage sur un chemin optique parallèle à celui du faisceau sonde (non représenté sur la Fig. 6). Dans le cas d'un spectromètre à TF à scan rapide, les faisceaux de référence et de sonde sont enregistrés simultanément et la calibration de la différence de marche est le plus souvent réalisée en post-traitement. Le spectre est obtenu en calculant la magnitude complexe de la transformée de Fourier de l'interférogramme calibré en différence de marche. Il est caractérisé par une résolution nominale égale à l'inverse de la différence de marche totale (c/OPD_{max}) et une échelle de fréquence avec un pas constant égal à la résolution nominale couvrant la plage de fréquence $[0 ; N c/OPD_{max}]$, avec N le nombre de points mesurés dans l'interférogramme.

Ce type de système génère deux interférogrammes (sorties (1) et (2) sur la Fig. 6) qui ont la particularité d'être en opposition de phase mais de partager le même bruit d'intensité. Cette

propriété peut être exploitée en soustrayant un des interférogrammes au second afin de doubler l'amplitude du signal tout en s'affranchissant d'une grande partie du bruit. Une version optimisée de ce type de détection consiste à utiliser un détecteur auto-balancé [6]. Lorsque la source lumineuse analysée est un laser proche infrarouge, la source de bruit dominante est souvent le détecteur lui-même et cette détection ne permet de gagner qu'un facteur $\sqrt{2}$ sur le rapport signal/bruit. En revanche, lorsque ce laser est couplé à une cavité optique, ce type de détection permet de s'affranchir du bruit de conversion fréquence-amplitude résiduel et améliore considérablement la sensibilité en absorption du spectromètre.

b. Mesure en environnement de combustion

Publication pertinente :

An experimental water line list at 1950 K in the 6250 – 6670 cm⁻¹ region, L. Rutkowski, A. Foltynowicz, F. Schmidt, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, A. Kyuberis, N. Zobov, O. L. Polyansky, S. Yurchenko, J. Tennyson, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **205**, 213-219 (2018)

Lors de mes travaux à Umeå, nous avons montré que la spectroscopie en cavité par peigne de fréquences était un outil de détection possible et pertinent pour le diagnostic de combustion. Cette expérience est particulièrement importante d'un point de vue expérimental car elle montre qu'il est possible de verrouiller un peigne de fréquences optiques sur une cavité soumise à des turbulences fortes.

Une flamme était placée au milieu d'une cavité de basse finesse (300) et un peigne de fréquences proche infrarouges a été utilisé pour mesurer les spectres de la flamme. Le peigne de fréquences était généré par un oscillateur Er:fibré couvrant la gamme spectrale de 1.5-1.6 μm . Il était verrouillé à une cavité en air libre de 60 cm de long qui contenait la flamme (4 cm de diamètre) et la lumière transmise était analysée par un spectromètre à TF mécanique équipé d'un détecteur auto-balancé. La flamme était générée par un brûleur plan fonctionnant avec un mélange méthane/air au rapport stœchiométrique avec un débit total de 10 L/min. Le brûleur était monté sur une platine de translation verticale pour permettre de changer la hauteur sondée au-dessus du brûleur.

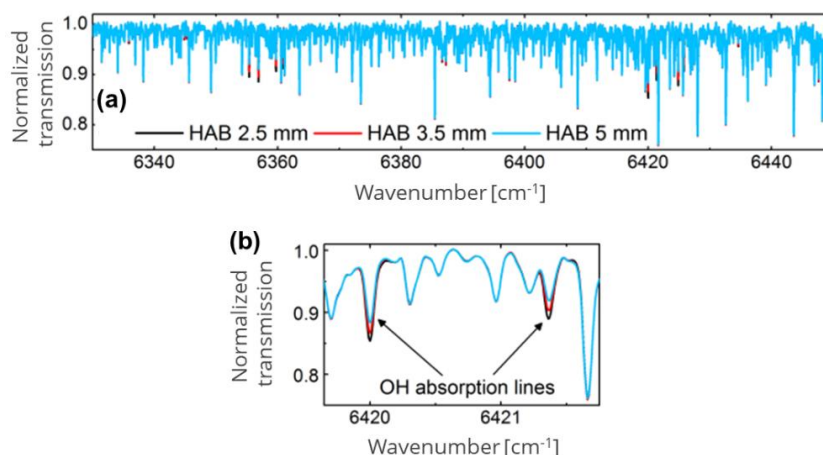


Fig. 7. Spectres mesurés à différentes hauteurs au-dessus du brûleur. (a) Spectres entiers contenant majoritairement des transitions des bandes chaudes de la vapeur d'eau ainsi que quelques transitions du radical OH, dont la concentration diminue significativement avec la hauteur de la mesure. (b) Zoom sur une plage spectrale contenant deux transitions de OH où il est clairement visible que le spectre de la vapeur d'eau est peu sensible au changement de hauteur.

La Fig. 7 montre les spectres mesurés à différentes hauteurs. Ils sont encombrés de milliers de raies d'absorption, rendant l'identification des composés de la flamme difficile, même s'il est attendu que la plupart des raies observées soient des transitions de l'eau. En effet, seuls H_2O et OH devraient avoir une contribution significative au spectre d'absorption aux conditions de pression (atmosphérique), température (~ 1950 K) et aux concentrations ($[H_2O] \sim 17\%$ et $[OH] \leq 0.28\%$) obtenues par simulation des conditions de la flamme [57].

Spectroscopie de la vapeur d'eau à haute température. La première tentative de modélisation du spectre d'absorption de l'eau dans la gamme spectrale d'intérêt en utilisant les bases de données à haute température n'a pas été couronnée de succès car toutes les raies d'absorption présentaient des décalages de fréquence et des désaccords d'intensité trop importants pour espérer obtenir une concentration d'eau significative à partir d'un ajustement. Afin d'améliorer la simulation à haute température du spectre de la vapeur d'eau, nous avons initié une collaboration avec le groupe de Jonathan Tennyson au University College London, où des calculs *ab-initio* de l'eau étaient déjà effectués. Nos spectres ont permis de confirmer l'amélioration de la précision en fréquences des raies d'absorption nouvellement calculées [58].

Détection du radical OH et thermométrie relative. Comme la concentration en eau ne change pas de manière significative avec la hauteur, la plupart des raies contenues dans les spectres de la Fig. 7 se recouvrent presque parfaitement. Seules quelques raies d'absorption montrent une dépendance par rapport à la hauteur de mesure. Par conséquent, en prenant le rapport des spectres mesurés à différentes hauteurs, il a été possible d'éliminer la plupart des raies de l'eau et d'identifier sans ambiguïté les raies d'OH. La modélisation de ces transitions a permis de retrouver

la variation relative de la température de la flamme et de la concentration d'OH avec la hauteur, en prenant une altitude comme référence et en fixant les température et concentration initiales aux résultats de la simulation des conditions de la flamme pour ce radical.

c. Résolution sub-nominale

Publications pertinentes :

Surpassing the path-limited resolution of Fourier-transform spectrometry with frequency combs, P. Masłowski, K. F. Lee, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, G. Kowzan, L. Rutkowski, A. A. Mills, C. Mohr, M. E. Fermann, and A. Foltynowicz, Phys. Rev. A, **93**, 021802(R) (2016)

Optical frequency comb Fourier transform spectroscopy with sub-nominal resolution, L. Rutkowski, P. Masłowski, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, and A. Foltynowicz, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **204**, 63-73 (2018)

Résoudre les modes du peigne de fréquence optique. Lorsque la source lumineuse qui se propage dans l'interféromètre est un train d'impulsions femtosecondes, alors l'interférogramme qui en résulte est constitué de plusieurs pics d'intensité séparés par une différence de marche égale à c/f_{rep} . Ces pics successifs sont produits par l'interférence d'une impulsion donnée avec elle-même (proche du point à différence de marche nulle) puis de l'interférence de cette impulsion avec la suivante, etc. Le spectre obtenu à partir d'un interférogramme contenant plus d'un pic ($OPD_{max} > c/f_{rep}$) a une résolution meilleure que la séparation spectrale entre deux modes du peigne, et la structure de ces modes commence à apparaître [55]. Il est possible d'optimiser la détection en mesurant un interférogramme avec une différence de marche parfaitement égale à c/f_{rep} afin de ne mesurer que les points essentiels : ceux localisés au sommet de chacun des modes du peigne.

Principe de la méthode sub-nominale. Cette méthode permet de s'affranchir de la résolution nominale de la TF pour n'être limité que par la largeur des modes du peigne. En général, lorsque les modes du peigne de fréquences sont absorbés partiellement par des transitions moléculaires bien plus étroites que f_{rep} , le spectre obtenu après la transformée de Fourier d'un interférogramme court (produisant alors une résolution nominale trop basse) sera fortement déformé par des oscillations en intensité de chaque côté des raies d'absorption. Ces oscillations résultent de la convolution du spectre d'absorption initial avec la fonction d'appareil du spectromètre à TF, un sinus cardinal lorsque la fonction d'acquisition temporelle est une fonction porte. Le principe de base de cette méthode est de mesurer un interférogramme ayant une différence de marche totale exactement égale à c/f_{rep} (Fig. 8(a)). Après transformée de Fourier, ceci revient à placer les

passages par zéro du sinus cardinal de la fonction d'appareil – qui convolue chaque mode du peigne - exactement aux positions des modes voisins (Fig. 8(b)).

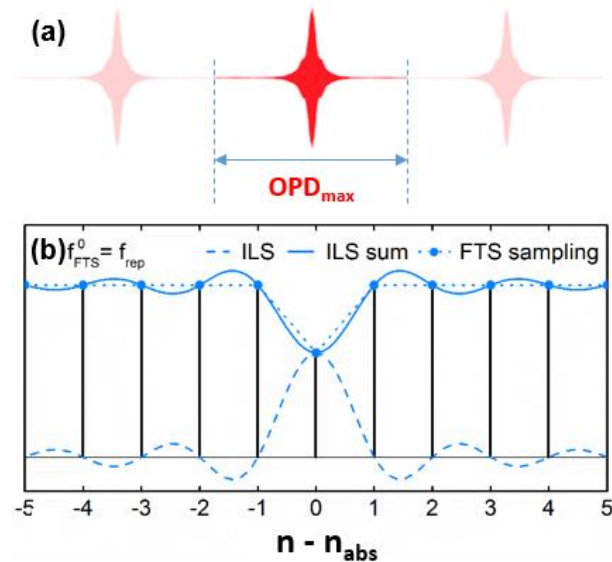


Fig. 8. Principe de la méthode à résolution sub-nominale : (a) dans le domaine de la différence de marche optique et (b) dans le domaine des fréquences. L'ajustement de la différence de marche totale à la distance séparant deux impulsions consécutives permet de placer les passages par zéro de la fonction d'appareil sinus cardinal (courbe bleue pointillée) qui convolue chaque mode du peigne (barres noires) aux positions des modes voisins. Lorsque qu'une raie absorbe uniquement un seul des modes, la somme des intensités mesurée (courbe bleue pleine) oscille autour de la ligne de base mais cette oscillation disparaît du spectre lorsque l'échantillonnage est réalisé aux fréquences du peigne (marqueurs circulaires bleus).

Il est important de noter que cette méthode n'est compatible qu'avec la mesure de raies d'absorption plus fines que le taux de répétition du peigne. Cette limitation est due à la difficulté représentée par une calibration exacte de l'échelle de différence de marche. La période de l'interférogramme de référence donne facilement accès à un pas de différence de marche constant mais il est compliqué de connaître la valeur exacte de ce pas. En effet, il serait nécessaire de connaître précisément la longueur d'onde du laser de référence dans l'air puis de quantifier les effets de la divergence et du possible désalignement des deux faisceaux lumineux (référence et peigne) [54]. Par ailleurs, la moindre erreur sur la différence de marche totale se traduit par un décalage en fréquence significatif dans le spectre final. En spectrométrie à TF traditionnelle, basée sur des sources lumineuses incohérentes, cette difficulté est contournée en mesurant une raie d'absorption/d'émission de référence qui permet de calibrer de façon absolue le spectre. Dans le cas d'un peigne de fréquences, cette calibration est plus directe : lorsque les oscillations dues au sinus cardinal disparaissent du spectre, cela signifie que les points échantillonnés dans le spectre

final correspondent aux modes du peignes (pour plus de détails à ce propos et à propos du traitement de la fréquence d'offset du peigne, voir Ref. [59]).

Entrelaçage spectral. Lorsque les transitions mesurées sont bien plus étroites que le taux de répétition, le spectre à résolution sub-nominale obtenu n'est pas suffisant pour décrire fidèlement le spectre d'absorption (voir par exemple le spectre en trait rouge plein tracé sur la Fig. 9). Afin de décrire le profil des différentes transitions (voire tout simplement de les identifier si elles sont vraiment très fines), il est nécessaire de mesurer plusieurs spectres avec des paramètres du peigne f_{rep} , f_{ceo} différents et quantifiés. De cette manière, il est possible lors du traitement des données de reconstruire l'intégralité du profil d'absorption et le nombre final d'éléments spectraux est ajustable en fonction des besoins de l'expérience.

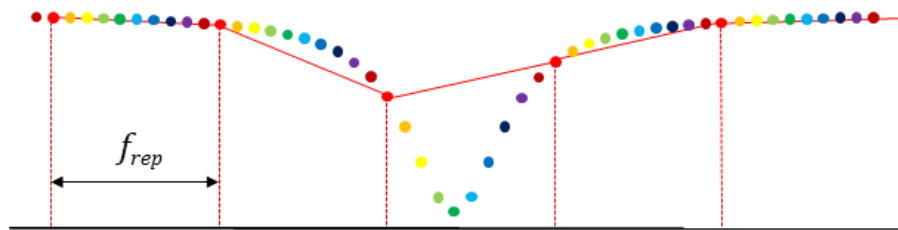


Fig. 9. Principe de l'entrelacement de spectres mesurés pour différentes valeurs de f_{rep} , f_{ceo} . La raie d'absorption n'est pas décrite avec suffisamment de points avec une seule mesure (trait plein rouge) mais son profile est résolu lorsque plusieurs spectres mesurés avec un décalage en fréquence contrôlé sont entrelacés.

Démonstration expérimentale. Le dispositif expérimental est basé sur le verrouillage du peigne de fréquences sur la cavité optique par la technique PDH, comme introduit section I.b, avec l'addition d'une boucle de verrouillage supplémentaire pour stabiliser la longueur absolue de la cavité. En effet, la boucle PDH permet de garantir que les modes du peigne vont suivre les variations en fréquence des résonances de la cavité. Cela signifie aussi que les dérives thermiques ou mécaniques de la cavité se traduiront par une dérive des fréquences absolues des modes du peigne. Si cette variation a lieu sur une échelle temporelle lente comparée au temps nécessaire pour mesurer un spectre, alors les éléments spectraux sondés ne sont pas les mêmes d'une mesure à l'autre et les spectres successifs ne peuvent pas être moyennés. Si cette variation a lieu plus rapidement que la durée d'acquisition d'un spectre, alors le profil des modes du peigne tel que mesuré par le spectromètre à TF est déformé par la dérive et la résolution ultime du système est dégradée. Afin d'éviter ce problème, il est possible de mesurer le taux de répétition et de stabiliser sa valeur par rapport à une radiofréquence ajustable, générée par un synthétiseur numérique (DDS). De cette façon, toute fluctuation de la valeur du taux de répétition sera compensée en corrigeant la longueur de la cavité grâce à un actuateur piézoélectrique collé à un de ses miroirs.

La dispersion de la cavité est quant à elle intrinsèquement stable sur des périodes de temps relativement longues (plusieurs jours, voire des mois, tant que les miroirs et l'échantillon moléculaire intra-cavité restent inchangés). La lumière transmise par la cavité est ensuite analysée avec un spectromètre à TF dont la différence de marche est ajustée au taux de répétition. Un interférogramme plus long que c/f_{rep} est mesuré puis tronqué jusqu'à ce que les oscillations d'intensité sur le spectre obtenu après transformée de Fourier disparaissent. L'échelle de fréquence du spectre final est donnée directement par les paramètres laser, qui sont monitorés par un compteur de fréquences.

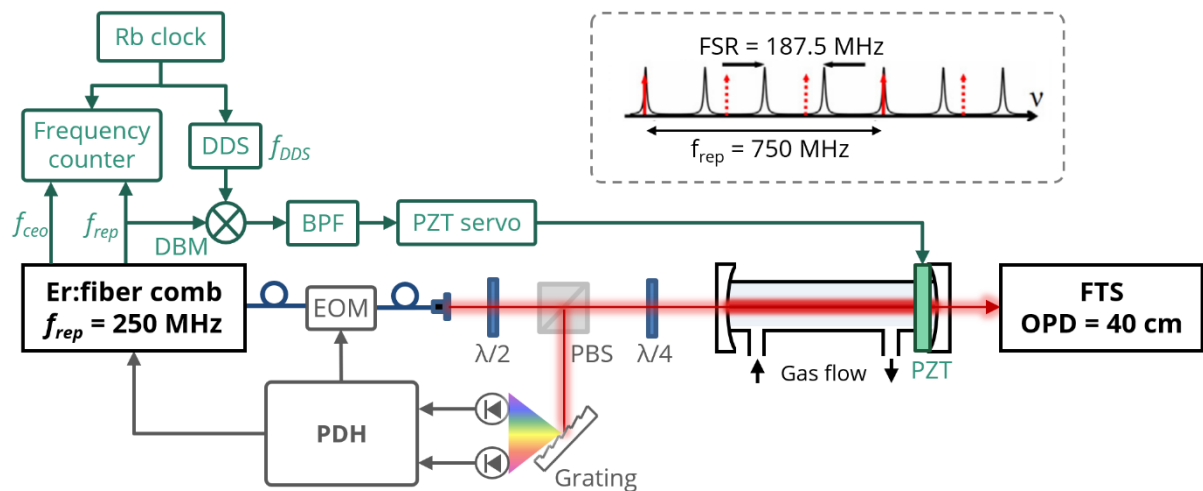


Fig. 10. Dispositif expérimental pour la mesure sub-nominale. Les modes du peigne de fréquences sont verrouillés avec la technique PDH sur une cavité longue de 80 cm qui transmet donc un mode sur trois. La longueur de la cavité est stabilisée en verrouillant la valeur de f_{rep} sur une radiofréquence f_{DDS} générée par un synthétiseur numérique direct (DDS) référencé à une horloge à Rb. Les valeurs de f_{ceo} et f_{rep} sont mesurées en temps réel par un compteur de fréquence. Le spectre transmis par la cavité est analysé avec un spectromètre à TF avec une résolution nominale de 750 MHz.

Spectroscopie haute précision. La démonstration de la méthode a été réalisée avec un échantillon gazeux de CO_2 , et 40 spectres avec des taux de répétitions légèrement différents ont été mesurés puis réarrangés afin de décrire le spectre entier. La Fig. 11(a) montre le spectre basse pression de CO_2 dilué dans de l'azote (1000 ppm à 26 Torr). Il a été mesuré dans le proche infrarouge en utilisant un peigne de fréquence fibré Erbium avec un taux de répétition de 750 MHz, obtenu en filtrant le peigne initial, $f_{rep} = 250$ MHz, à travers les modes d'une cavité optique de 80 cm de long, caractérisée par un intervalle spectral libre de 187.5 MHz. Malgré le fait que les largeurs à mi-hauteur des raies d'absorption (~ 400 MHz) soit bien inférieure au taux de répétition, aucune oscillation n'est visible sur la ligne de base. Ceci est mis en évidence sur la gamme spectrale montrée Fig. 11(b) où le spectre mesuré (courbe noire) est comparé à celui qui aurait été mesuré avec un spectromètre à TF basé sur une source incohérente et ayant la même résolution nominale (courbe bleue, décalée pour plus de clarté). Aucun des effets propres à la convolution avec la

fonction d'appareil du spectromètre à TF (élargissement des raies, diminution d'intensité et oscillations de la ligne de base proche des raies) n'est visible sur le spectre mesuré. Grâce à cette méthode, nous avons pu démontrer une précision suffisante pour observer des effets de vitesse sur le profil de la raie tracée en Fig. 11(c), ce qui était à l'époque une première en spectroscopie par peigne de fréquences : l'ajustement d'une raie isolée avec un modèle basé sur un profil de Voigt (VP, ne prenant pas en compte ces effets de vitesse) ne réussit pas à reproduire de façon satisfaisante les données expérimentales alors que le même ajustement basé sur un profil plus complexe (*speed dependent Voigt*, SDVP) produit un résidu plat.

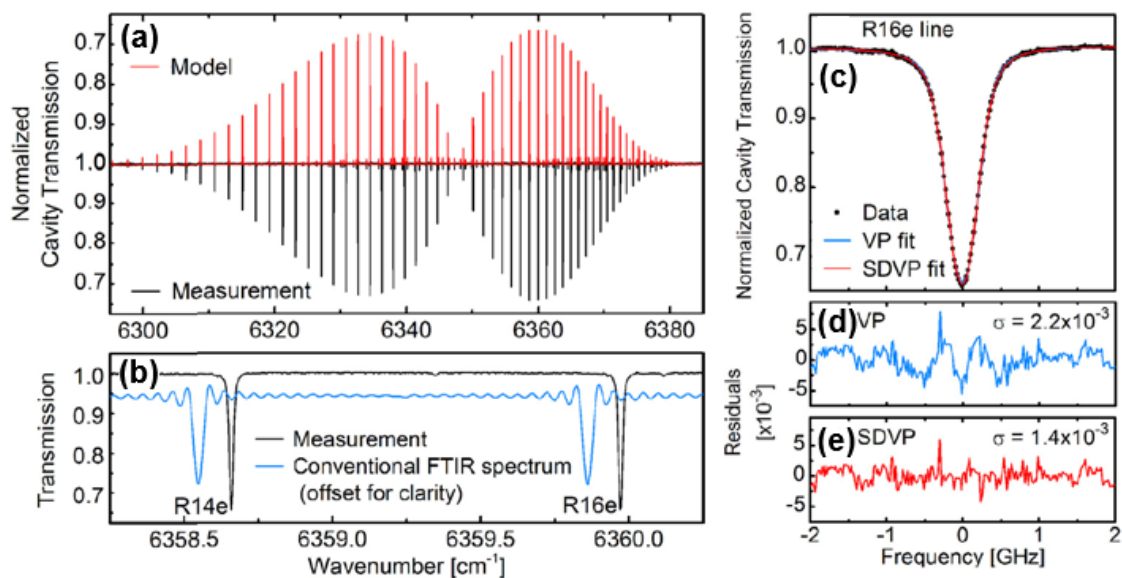


Fig. 11. Spectroscopie sub-nominale de CO_2 dilué dans N_2 . (a) Spectre entier divisé par l'enveloppe du peigne (courbe noire) comparé avec un modèle basé sur la fonction réponse de la cavité, des profils de Voigt et les paramètres HITRAN (courbe rouge, inversée). (b) Comparaison entre le spectre mesuré (noir) et la simulation de ce qui aurait été mesuré avec un spectromètre TF et une source incohérente avec la même résolution nominale (bleu). (c) Zoom sur la transition R16e (proche de 6360 cm^{-1}) et son ajustement non-linéaire basé sur la fonction réponse de la cavité et un profil de Voigt (VP, résidu d) ou un profil Voigt dépendant de la vitesse (SDVP, résidu e).

d. Profils de modes de cavités

Publications pertinentes :

Sensitive and broadband measurement of dispersion in a cavity using a Fourier transform spectrometer with kHz resolution, L. Rutkowski, A. C. Johansson, G. Zhao, T. Hausmaninger, A. Khodabakhsh, O. Axner, A. Foltynowicz, Opt. Express, **25** (18), 21711-21718 (2017)

Broadband calibration-free complex refractive index spectroscopy via measurement of cavity modes using a comb-based Fourier transform spectrometer, A. C. Johansson, L. Rutkowski, A. Filipsson, T. Hausmaninger, G. Zhao, O. Axner, A. Foltynowicz, Opt. Express, **26** (16), 20633-20648 (2018)

Afin de démontrer la limite ultime de résolution spectrale qui peut être atteinte grâce à la méthode sub-nominale, nous avons ensuite mis en place un dispositif expérimental afin de mesurer les profils de résonances d'une cavité optique haute finesse sur l'intégralité de la gamme spectrale du peigne de fréquences. L'idée était de stabiliser le peigne de fréquence le mieux possible avant de balayer ses modes à travers les résonances de cavité leur correspondant. Il était donc nécessaire dans cette expérience de ne pas verrouiller le peigne de fréquences directement sur la cavité optique mais plutôt d'utiliser un laser continu intermédiaire afin de stabiliser le peigne et la cavité avec une différence de fréquence contrôlable.

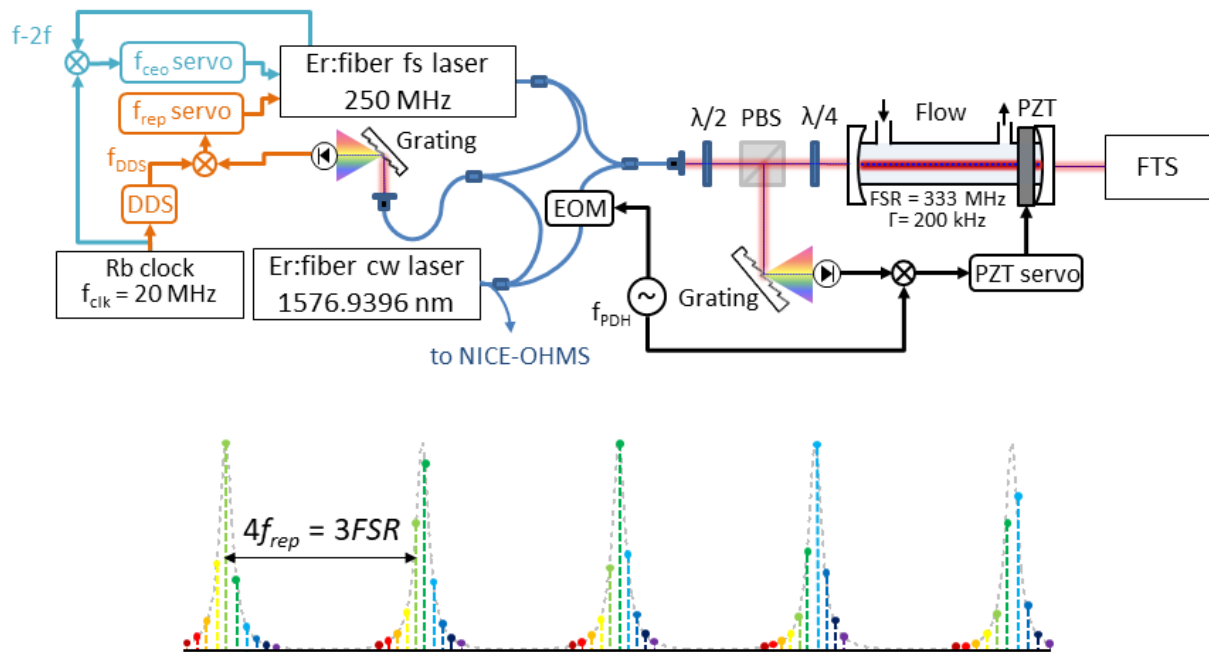


Fig. 12. Dispositif expérimental mesurant les profils de résonances de cavité : un laser proche infrarouge continu est stabilisé sur une transition saturée en utilisant la technique NICE-OHMS [60] et la longueur de la cavité est verrouillée sur ce laser ultra-stable en utilisant la technique PDH. Le peigne de fréquence utilisé pour sonder les modes de cavité est référencé lui aussi au laser ultra-stable de façon à ce que l'offset de fréquence entre le laser continu et le mode du peigne le plus proche soit ajustable (via le DDS). La lumière transmise par la cavité est ensuite analysée avec un spectromètre à TF dont la résolution nominale est ajustée à $4f_{rep}$, le taux de répétition transmis par la cavité. Partie basse : principe de l'entrelaçage spectral lors de cette mesure.

L'analyse de la lumière transmise était réalisée grâce à un spectromètre à TF avec une résolution nominale de 1 GHz (le taux de répétition transmis par la cavité, Fig. 12) et 150 spectres ont été mesurés puis réarrangés pour obtenir le spectre montré en Fig. 13(a). Malgré la résolution de la TF, les résonances de la cavité optique, d'environ 200 kHz de largeur à mi-hauteur, sont résolues sans déformation notable (Fig. 13(b)). Chaque résonance a ensuite été ajustée avec un profil Lorentzien pour en retrouver la largeur. La comparaison avec le résultat obtenu d'une mesure de temps de déclin de la cavité a permis de mettre en évidence une résolution spectrale de 3 kHz, la

largeur du mode laser continu verrouillé sur la transition sub-Doppler et auquel le peigne était référencé.

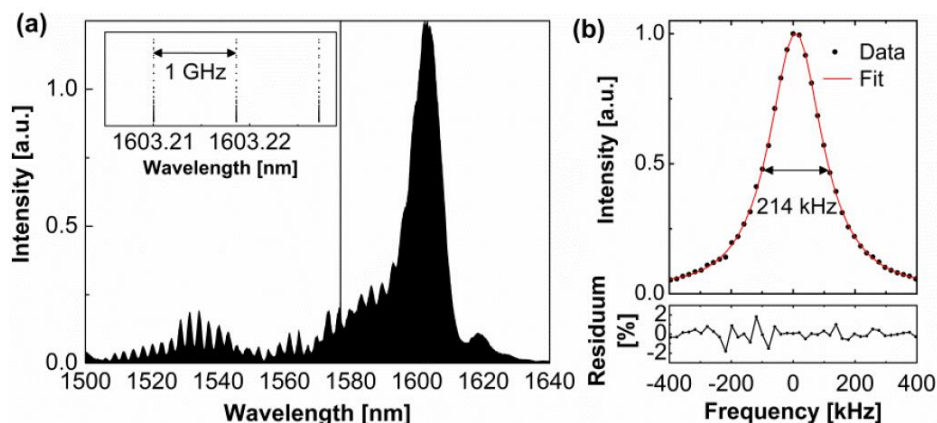


Fig. 13. Résonances de la cavité : (a) spectre complet contenant près de 15 000 résonances résolues, l'enveloppe est définie par l'intensité du peigne de fréquence et le pic à 1574 nm est celui du laser continu, transmis lui aussi par la cavité ; (b) zoom sur une résonance (points noirs) ajustée avec un profil Lorentzien (courbe rouge) et son résidu (courbe noire).

Mesure de dispersion. Au-delà de la démonstration du potentiel de la technique, la mesure large bande des profils des résonances de la cavité donne aussi accès à une information précieuse sur la dispersion de la cavité (celle des miroirs ainsi que celle du milieu les séparant). Les fréquences de résonance (données par les fréquences centrales des profils) mesurées lorsque la cavité est vide ou bien remplie d'azote à pression atmosphérique donne accès à la dispersion du second ordre (GDD, voir Ref. [61] pour les calculs complets). Ceci a conduit à la mesure de la GDD de l'azote avec une précision de 1 fs², évaluée en comparant notre mesure à la GDD calculée à l'aide de l'équation de Sellmeier, comme le montre la Fig. 14.

Cette mesure est aussi sensible à la présence d'un absorbant moléculaire de plusieurs façons (voir I.b et Fig. 15) : il est ainsi possible de retrouver la dispersion associée à une bande d'absorption. La mesure de la variation de position des résonances ainsi que de leur élargissement donne même accès à ces grandeurs sans nécessiter de calibration supplémentaires (voir Ref. [29] pour les calculs complets).

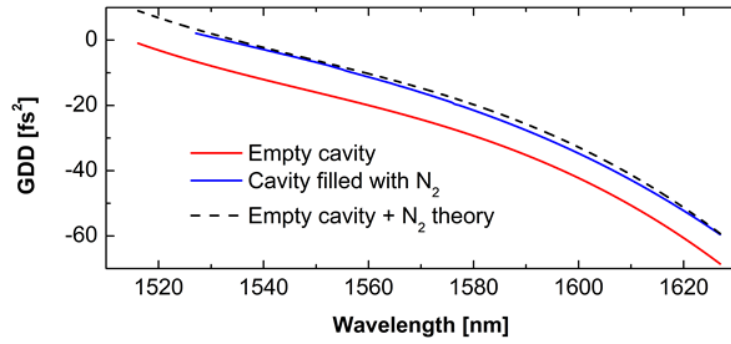


Fig. 14. Dispersion mesurée à partir de la position des résonances : (a) dispersion du second ordre de la cavité avec (courbe bleue) et sans (courbe rouge) azote à pression atmosphérique

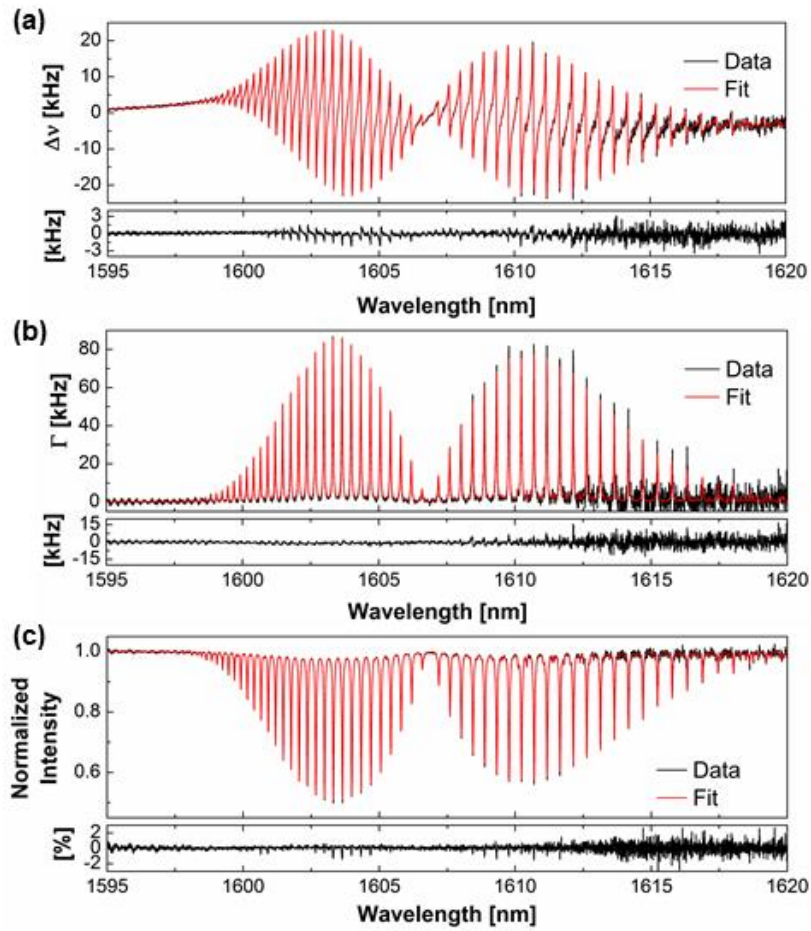


Fig. 15. Variation de (a) la fréquence centrale, (b) la largeur à mi-hauteur et (c) l'intensité maximale des résonances d'une cavité optique contenant 1000 ppm de CO₂ dilués dans N₂ à pression atmosphérique.

Cette approche pour la spectroscopie moléculaire a par la suite été optimisée pour la spectroscopie moléculaire très large bande [29].

e. Spectroscopie en cavité par temps de déclin large bande

Projet financé par l'ANR JCJC CECOSA

Doctorant impliqué dans le projet :

Romain Dubroeuq (2020-2023, co-encadré à 50% par Robert Georges)

Publication pertinente :

Optical frequency comb Fourier transform cavity ring-down spectroscopy, R. Dubroeuq, and L. Rutkowski, Opt. Express, **30** (8), 13594-13602 (2022)

Principe de la spectroscopie par temps de déclin - CRDS. Cette technique spectroscopique repose sur la mesure du taux de pertes d'une cavité optique. Lorsque le faisceau d'un laser continu accordé à une des fréquences de résonances de la cavité est brusquement éteint, l'intensité lumineuse transmise par la cavité commence à décroître exponentiellement avec un temps caractéristique, τ_{rd} , défini par la longueur de la cavité et par les pertes en intensité subie par le faisceau. Ces pertes sont en partie dues aux réflexions sur les miroirs de la cavité, mais aussi à l'absorption d'un échantillon moléculaire placé à l'intérieur de la cavité. La technique offre plusieurs avantages : la mesure est réalisée quand le faisceau laser est éteint ce qui la rend insensible aux bruits d'intensité de la source laser ; et le spectre du temps caractéristique de déclin donne directement accès à celui d'absorption sans étapes de calibration supplémentaires (inutile de connaître la dimension physique de la cavité ni la réflectivité de ses miroirs).

Développement de la technique. La CRDS basée sur des sources continues est l'une des techniques les plus répandues et les plus polyvalentes pour mesurer un spectre d'absorption. Elle offre une grande sensibilité mais souffre d'un temps d'acquisition assez long en raison de la gamme spectrale limitée des lasers à diode utilisés. Il y a un réel intérêt à réaliser une mesure CRDS large bande qui offrirait la haute sensibilité en même temps qu'une acquisition multiplexée afin de limiter des sources d'erreur systématiques. Les travaux antérieurs qui se sont emparés de cette problématique n'ont pas permis d'atteindre une sensibilité compétitive par rapport aux autres spectromètres CRDS [62,63]. Ce n'est que tout récemment qu'un spectromètre à double peigne a réussi la mesure multiplexe de déclin de cavité [64]. Dans le cadre de la thèse de Romain Dubroeuq, nous avons réalisé la détection CRDS sur une large gamme spectrale avec un système basé sur un peigne de fréquences proche infrarouges détecté à l'aide d'un spectromètre à TF résolu en temps. Nous l'avons appliqué à la spectroscopie du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau présent dans l'air ambiant.

La Fig. 16 montre le dispositif expérimental. Le peigne de fréquences est émis par un laser femtoseconde Er:fibré amplifié. Il est verrouillé à la cavité de mesure par la technique PDH, afin de garantir une transmission quasi-continue, nécessaire pour le spectromètre à TF. La cavité mesure 70 cm de long, a une finesse de 2100 et est ouverte à l'air du laboratoire. Un AOM est placé sur le chemin optique avant la cavité pour éteindre la lumière du peigne et initier la décroissance du champ électrique intra-cavité. La transmission de la cavité est analysée à l'aide du spectromètre à TF décrit sur la Fig. 17. Un interférogramme de référence, produit par un laser Hélium-Néon (HeNe) stabilisé en fréquence, est envoyé à un synthétiseur numérique direct (DDG, *digital delay generator*) qui génère un signal déclenchant l'AOM et la carte d'acquisition. Les décroissances de la cavité sont enregistrées aux deux sorties de l'interféromètre (PD1 et PD2 sur la Fig. 17) pendant $12\mu\text{s}$ (180 pts à 15 Ms/s) avec un pas de différence de marche égal à deux fois la longueur d'onde du HeNe. 400 000 événements sont enregistrés en 25 s - soit une différence de marche totale de 50.6 cm.

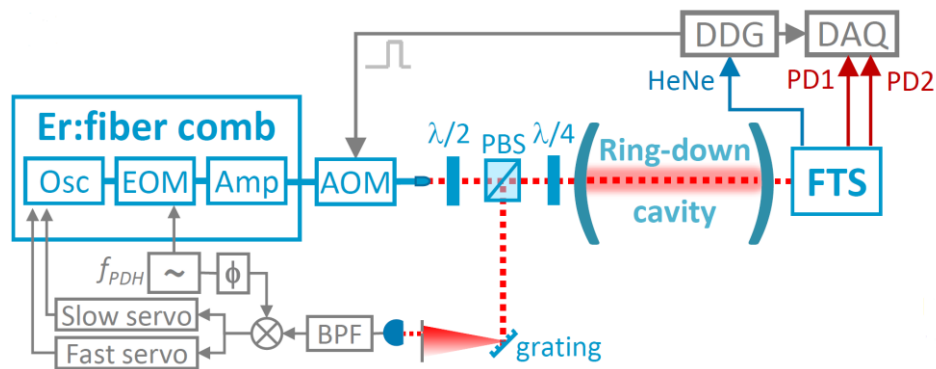


Fig. 16. Dispositif expérimental pour la CRDS par peigne de fréquences optiques : le peigne de fréquences est verrouillé sur la cavité grâce à la technique PDH et un modulateur acousto-optique est inséré sur le chemin optique afin de permettre l'extinction du faisceau. La lumière transmise par la cavité est analysée avec un spectromètre résolu en temps.

Spectromètre à transformée de Fourier. Le spectromètre développé à Rennes (voir Fig. 17) suit un design éprouvé et utilisé dans de nombreux laboratoires. Il est basé sur le fonctionnement d'un interféromètre de Michelson replié deux fois. Le mouvement de la platine de translation est continu, avec une vitesse ajustable aux besoins expérimentaux.

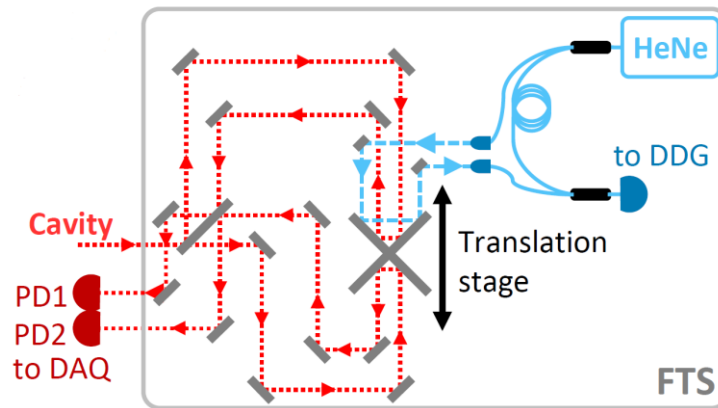


Fig. 17. Spectromètre à TF développé à Rennes. Le faisceau du peigne de fréquence se propage librement dans l'interféromètre dans une configuration très proche de celle illustrée Fig. 6.

Quelques variantes ont été introduites par rapport aux interféromètres déjà existants :

- Le laser de référence utilisé pour calibrer le déplacement de la platine de translation est fibré et ne se propage librement que sur la moitié de l'interféromètre, ce qui a pour conséquence que la variation de sa différence de marche est égale à la moitié de celle du peigne de fréquences.
- La détection de l'interférogramme du peigne de fréquences par la carte d'acquisition est déclenchée par un signal généré par le DDG, qui lui-même est déclenché par l'interférogramme de référence. La carte d'acquisition acquiert en continu les signaux des deux interférogrammes à une fréquence d'échantillonnage f_{ac} fixée par l'utilisateur, mais seules les données sélectionnées sont envoyées en temps réel vers l'ordinateur. Cette approche permet une acquisition optimisée en termes de flux de données et supprime une étape de calibration, mais induit une incertitude sur la différence de marche exacte égale à la distance parcourue en un temps $1/f_{ac}$. Cette incertitude a pour le moment un effet non mesurable sur les mesures réalisées.

Les deux sorties optiques du Michelson sont mesurées simultanément mais ne sont pas détectées à l'aide d'un détecteur auto-balancé mais plutôt par deux photodiodes indépendantes. Ces deux interférogrammes sont ensuite ajustés en gain et soustraits l'un à l'autre afin de supprimer le plus efficacement possible le bruit d'intensité affectant le peigne de fréquences analysé.

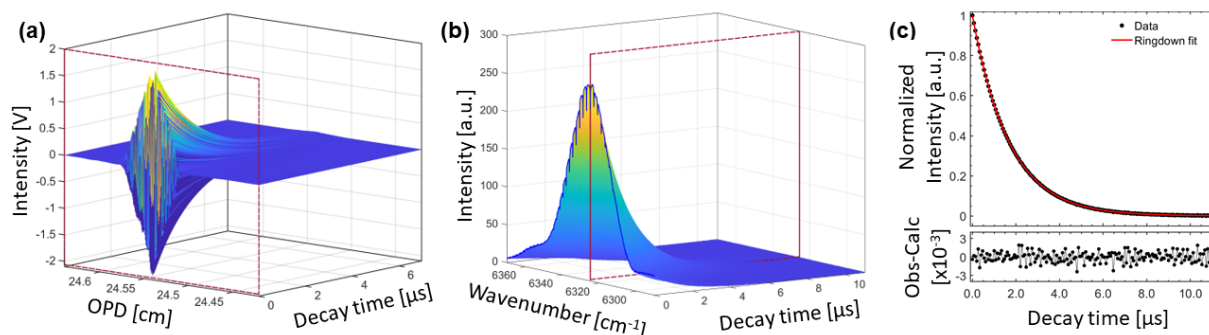


Fig. 18. Traitement des données pour obtenir un déclin de cavité résolu en fréquence. (a) Interférogramme avec une dimension supplémentaire suivant le déclin de la cavité, (b) spectre 3D obtenu après calcul de la valeur absolue de la FFT de l'interférogramme et (c) déclin de la cavité résolu en fréquence et ajusté avec un modèle de déclin mono exponentiel.

Traitement des données post-acquisition. L'acquisition du spectromètre à TF peut être réorganisée en deux interférogrammes 3D, et la partie centrale de l'interférogramme auto-balancé (c'est-à-dire PD1-PD2) est représentée sur la Fig. 18(a). Outre les axes de l'intensité et de la différence de marche, la troisième dimension est le délai à partir du déclenchement du DDG. En considérant les interférogrammes à chaque retard (illustré en pointillé à $t = 0$ s), le calcul de la valeur absolue de la magnitude de la FFT donne le spectre 3D présenté à la Fig. 18(b). La résolution spectrale est dans ce cas limitée par la différence de marche totale à 590 MHz. Les déclins de la cavité à chaque élément spectral sont extraits et la Fig. 18(c) montre celui extrait à 6325 cm^{-1} (voir le plan défini en pointillé dans le panneau (b)). Le déclin est ajusté avec un modèle de décroissance exponentielle défini comme $y_0 + A \exp(-t/\tau_{rd})$, avec y_0 une valeur offset ; A , l'amplitude du signal ; t l'échelle de temps ; τ_{rd} est le temps caractéristique du déclin. Le résidu plat montre que le spectromètre à TF réussit à résoudre des événements ne durant que quelques μs . L'écart-type du résidu est de $1,15 \times 10^{-3}$, et le rapport signal/bruit est égal à 870 au maximum d'intensité du spectre.

Le spectre résultant est illustré Fig. 19(a). La variation spectrale du temps de déclin τ_{rd} est convertie en coefficient d'absorption en utilisant la relation : $[c \tau_{rd}(\nu)]^{-1} = [c \tau_0(\nu)]^{-1} + \alpha(\nu)$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide, ν est le nombre d'onde, τ_0 est une variation spectrale lente du temps de déclin induite par la variation de la réflectivité des miroirs de la cavité. La soustraction de la ligne de base au spectre initial permet d'isoler la contribution de l'échantillon moléculaire α , à savoir H_2O et CO_2 dans la gamme spectrale couverte. La Fig. 19(b) montre le spectre en absorption ainsi que les spectres synthétiques calculés à partir de profils d'absorption de Voigt et des paramètres HITRAN des deux espèces. La calibration relative en fréquence est réalisée grâce au laser de référence HeNe, tandis que celle absolue est faite en prenant comme référence une raie du CO_2 car la résolution est limitée par l'interféromètre. L'ajustement du modèle d'absorption

donne accès aux concentrations $[\text{CO}_2] = 1000 \text{ ppm}$ et $[\text{H}_2\text{O}] = 1,48\%$, en accord avec des conditions atmosphériques standard pour un environnement fermé. Le résidu de l'ajustement est montré dans la partie inférieure de la figure Fig. 19(b). L'écart-type du résidu autour de 6320 cm^{-1} est égal à $1,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ et la structure résiduelle observable pour certaines raies d'absorption est probablement due au fait que la longueur de cavité n'était pas stabilisée et dérive probablement durant les 25 s d'acquisition. La couverture spectrale du spectre obtenu est principalement limitée par la méthode de verrouillage peigne-cavité (pour lequel un unique signal d'erreur est utilisé).

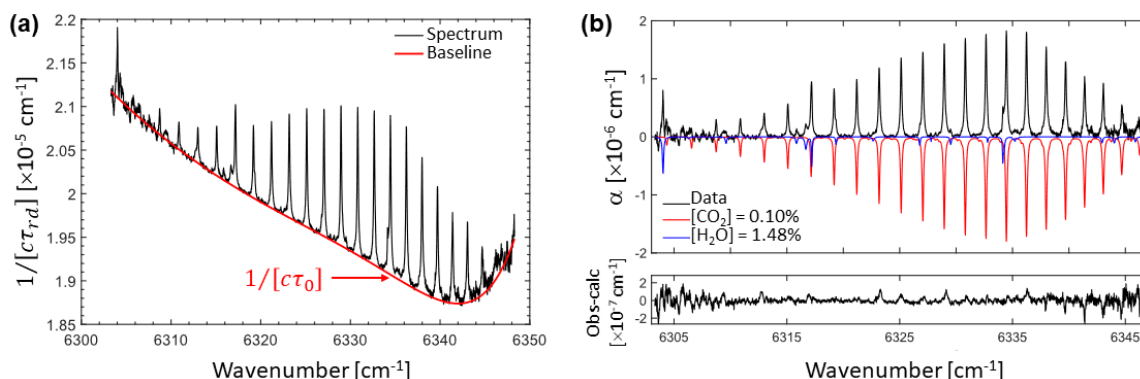


Fig. 19. Démonstration de la CRDS par transformée de Fourier pour la détection atmosphérique. (a) Spectre de temps de déclin brut. (b) Spectre d'absorption mesuré comparé aux spectres de CO_2 et H_2O calculés à partir de profils de Voigt, les paramètres HITRAN et des concentrations ajustées.

Cette démonstration de la technique était suffisamment satisfaisante pour justifier sa publication mais souffrait néanmoins de trois défauts : le signal d'asservissement du peigne sur la cavité s'éteint lorsque que le déclin a lieu (limitant la finesse maximale de la cavité), la longueur de la cavité n'était pas stabilisée (empêchant toute tentative de moyenne et déformant les spectres mesurés), l'enceinte de la cavité n'était pas fermée (impossible de mesurer un échantillon contrôlé afin de s'assurer de l'exactitude des spectres mesurés).

Gagner en sensibilité. Afin de contourner ces obstacles, et d'adapter la technique à des cavités de finesse plus proches de celles usuellement employée en CRDS continue, nous avons modifié l'approche du verrouillage peigne-cavité. Cette étape a été réalisée dans le laboratoire de Piotr Maślowski à Toruń en Pologne, où Romain Dubroeuq a travaillé pendant 2 mois en binôme avec Dominik Charczun.

La nouvelle approche du verrouillage peigne-cavité est illustrée en Fig. 20. Son principe fondamental est l'emploi d'un laser continu qui découpe l'asservissement en deux parties : le laser continu est verrouillé sur une résonance de la cavité en utilisant la technique PDH puis le peigne de fréquence est référencé au laser continu en verrouillant la note de battement entre le laser continu et le mode du peigne le plus proche sur une radiofréquence contrôlable. De cette façon, le

- La structure résiduelle qui était auparavant visible a maintenant disparu.

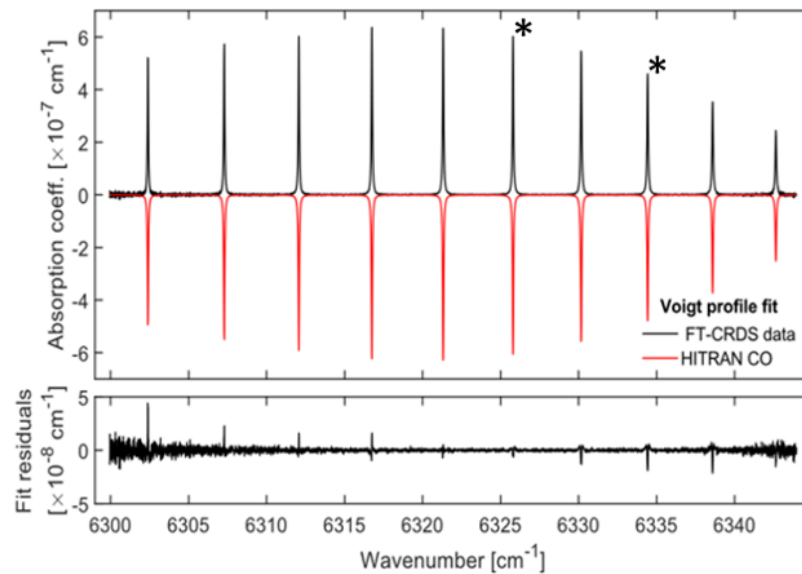


Fig. 21. Spectre obtenu en plaçant dans la cavité 250 ppm de CO dilué dans Ar à 534 Torr (courbe noire), tracé en miroir du spectre synthétique calculé à partir de profil de Voigt, les paramètres HITRAN et une concentration ajustée linéairement. Résidu visible dans le panneau inférieur. Les deux raies marquées par une étoile sont celles sélectionnées pour l'étude approfondie des profils d'absorption discutée ensuite.

L'analyse plus précise des profils des raies mesurées a été commencée : elle consiste à réaliser un ajustement non-linéaire des différents paramètres définissant la fréquence de transition, son élargissement et son intensité. La Fig. 22 montre deux raies extraites du spectre précédent ainsi que les résidus obtenus de leur ajustement non-linéaire avec un profil de Voigt (VP) ou un profil de Hartmann-Tran (HTP, REF). Ces deux raies ont été choisies pour cette analyse car elles offrent les avantages d'être mesurées avec un rapport signal/bruit élevé et d'avoir déjà été étudiées avec une autre technique [65]. La structure résiduelle observable avec le profil de raie le plus simple (VP) disparaît lorsque l'ajustement non-linéaire est réalisé avec le modèle plus avancé (HTP). Les paramètres extraits de cette analyse sont en bon accord avec les paramètres mesurés précédemment, mais ce travail doit encore être approfondi.

Outre la finalisation de l'analyse des profils des raies déjà mesurées, la suite du développement de cette approche implique son adaptation à la méthode sub-nominale. La méthode de verrouillage actuelle, qui conduit à retrouver une partie de l'intensité du laser continu servant d'intermédiaire dans l'interférogramme final, ne permet pas encore son application directe et devra être revue.

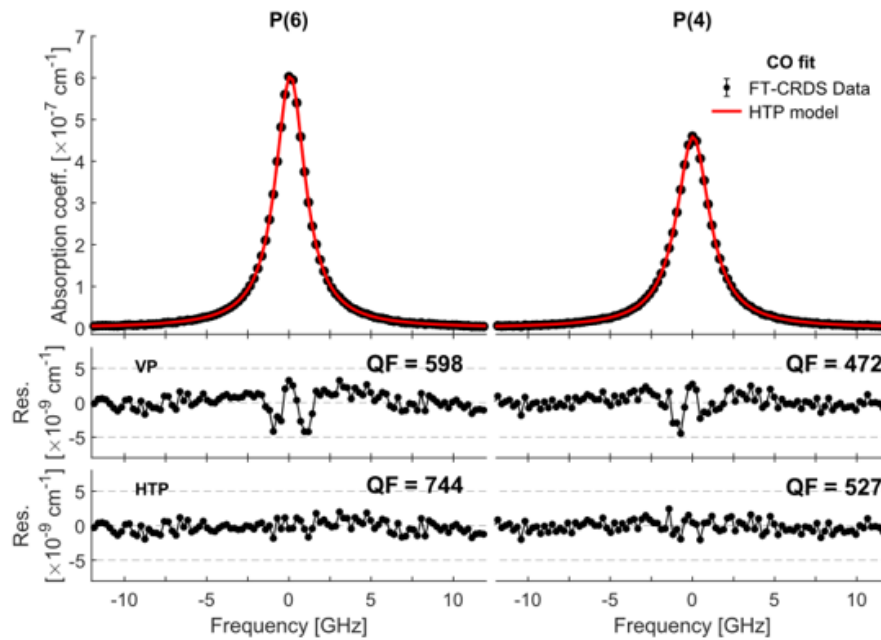


Fig. 22. Zoom sur les raies P(6) et P(4) de CO dilué dans Ar. Les profils sont ajustements non linéairement avec un profil de Voigt (VP, résidu dans le panneau intermédiaire) puis un profil de Hartmann-Tran (HTP, panneau inférieur). Le facteur de qualité de chaque ajustement est indiqué avec le résidu correspondant.

f. Conclusion

Les développements qui viennent d'être exposés ont contribué à créer une nouvelle génération de spectromètres à transformée de Fourier. Ces instruments permettent de bénéficier de la gamme spectrale des peignes de fréquences, dont la nature pulsée permet une conversion efficace par génération d'harmoniques ou division de fréquence, tout en bénéficiant d'une résolution spectrale uniquement limitée par la largeur des modes laser. Grâce à ces travaux, nous avons développé des spectromètres capables de mesurer des formes d'absorption large bandes et/ou spectralement fines, dans des environnements fortement turbulents et avec la possibilité de mesurer avec une résolution temporelle de l'ordre de la microseconde. L'éventail d'applications pouvant bénéficier de telles performances est très large, et l'astrophysique de laboratoire en fait partie.

L'objectif principal de mon recrutement à l'Institut de Physique de Rennes est de transférer les développements instrumentaux réalisés en spectroscopie par peigne de fréquences optiques aux communautés nationales et internationales travaillant en astrophysique et en astrochimie, et plus généralement travaillant dans des environnements extrêmes. L'objectif est de développer des spectromètres dédiés aux besoins spécifiques de la spectroscopie dans des conditions thermodynamiques exotiques, c'est-à-dire de faibles densités et de hautes/basses températures, et adaptés au suivi en temps réel de processus moléculaires dynamiques.

III. Spectroscopie haute précision pour l'astrophysique de laboratoire

L'astrophysique de laboratoire est un domaine scientifique ayant pour objectif de fournir des clés de compréhension et d'interprétation en soutien des observations réalisées avec les télescopes terrestres et/ou spatiaux tels que ALMA, Hubble ou plus récemment le télescope spatial James Web. Ces télescopes couvrent les domaines millimétrique, THz et infrarouge et sont développés pour l'étude d'une très large variété d'environnements extraterrestres allant des comètes aux étoiles en passant par le milieu interstellaire et la recherche ou l'étude des exoplanètes. Les spectres mesurés par ces instruments sont peu résolus et denses en raies d'absorption et une partie du travail des astronomes est l'attribution des raies observées à une espèce particulière : une raie d'absorption non attribuée représente potentiellement une nouvelle espèce détectée. Le travail de laboratoire a pour objectif de fournir (à travers des mesures et des calculs *ab initio*) des spectres de référence des espèces dont la présence est présumée aux températures pertinentes, mais aussi des données comme les taux de rendement cinétiques de réactions élémentaires entre atomes, petites molécules, radicaux et ions présents dans différents environnements astrophysiques. Les températures pertinentes vont dépendre du type d'environnements étudiés : ~ 5 K pour le milieu interstellaire, ~ 20 K pour un nuage interstellaire dense, ~ 100 K pour les études de l'atmosphère ténue de Titan, jusqu'à 3000 K pour les atmosphères des exoplanètes appartenant à la famille des Jupiters chauds. Toutes les données mesurées et calculées sont ensuite stockées dans des bases de données telles que TheoReTS [66], HITEMP [67], ExoMol [68], ou KIDA [69] qui sont à présent regroupées au sein du consortium VAMDC [70,71]. La tâche expérimentale est immense, couvrant l'étude des atmosphères planétaire, les ondes de choc, la chimie interstellaire, la physique stellaire, etc. Parmi ces multiples directions, deux seront au cœur de mes futurs travaux : la spectroscopie de précision haute température d'espèces pertinentes pour l'étude de l'atmosphère des exoplanètes de la classe des Jupiters chauds et la spectroscopie multi-espèces appliquée au monitoring de la cinétique de réactions entre radicaux à basse température.

Atmosphères des Jupiters chauds. Les exoplanètes sont détectées puis observées par la méthode des transits qui étudie la modification de la luminosité d'une étoile afin d'identifier une possible périodicité [72]. La variation du spectre de ces étoiles lorsque leur lumière traverse l'atmosphère d'une exoplanète donne une indication à propos de la composition chimique de cette atmosphère. En particulier, les exoplanètes de la classe des Jupiters chauds sont des planètes gazeuses géantes qui orbitent très près de leurs étoiles, ce qui entraîne des températures de surface pouvant atteindre 3000K. Evidemment, les spectres de leurs atmosphères collectés grâce à la méthode de

transit sont très loin d'être résolus et il est nécessaire de disposer de données spectroscopiques précises afin de les modéliser et les interpréter. Du méthane [73] et de l'acétylène [74] ont déjà été détectés dans de tels environnements, et la présence d'autres petits hydrocarbures, dont l'éthylène (C_2H_4), est attendue. Malheureusement, la modélisation précises des transitions moléculaires à de telles températures n'est pas évidente. Expérimentalement, ce type de mesures est très difficile aux températures pertinentes et les spectres obtenus – ne serait-ce qu'à 1000 K – sont très congestionnés et difficiles à analyser (voir par exemple le spectre haute température de la vapeur d'eau, Fig. 7).

Cinétique en phase gazeuse dans les nuages interstellaires et les atmosphères froides. Les voies menant à la grande diversité de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire et les atmosphères planétaires ne sont pas entièrement comprises [75,76]. Il est possible que leur formation ait lieu à la surface des grains interstellaires, dans les glaces ou encore en phase gazeuse.

Dans le cas des réactions en phase gazeuse, la caractérisation expérimentale des coefficients de vitesse cinétique à basse température est nécessaire pour rendre les modèles plus précis [77]. Les réactions impliquant des radicaux sont particulièrement importantes car leur efficacité n'est, dans de nombreux cas, pas limitée par une barrière d'activation à basse température. Ces réactions peuvent avoir plus d'un canal de sortie, en particulier lorsqu'elles impliquent des hydrocarbures. Elles sont également très difficiles à modéliser, car les calculs de leur constante de cinétique doivent tenir compte de la multiplicité des surfaces d'énergie potentielle reliant les réactifs aux produits, et pas seulement de la surface d'énergie minimale [78]. Les expériences de laboratoire sont donc d'une grande importance pour l'identification et la quantification des coefficients de vitesse des différents canaux de sortie de ces réactions. Malgré des réalisations remarquables, ces études en laboratoire restent un défi expérimental à basse température. Ce défi réside dans le diagnostic complet multi-espèces et résolu dans le temps qu'elles nécessitent. L'instrument de diagnostic idéal est rapide, sensible et capable de détecter les produits au cours de la réaction (voir le graphique supérieur gauche de la Fig. 31).

La spectroscopie d'absorption infrarouge est reconnue depuis longtemps comme l'une des techniques les plus complètes pour l'identification des espèces. Cependant, en raison de la lutte technologique que représente l'amélioration de sa sensibilité et de sa résolution temporelle, elle est restée au second plan par rapport à d'autres techniques telles que la spectrométrie de masse, malgré des avantages remarquables : il s'agit d'une technique in situ, non invasive et quantitative, qui sonde les raies ro-vibrationnelles fournissant une empreinte unique pour chaque espèce.

a. Détection en écoulements supersoniques uniformes et jets hypersoniques

Projet financé par l'ANR JCJC CECOSA

Doctorant impliqué dans le projet :

Romain Dubroeuq (2020-2023, co-encadré à 50% par Robert Georges)

Les écoulements gazeux supersoniques offrent la possibilité de mesurer des spectres d'absorption dans un environnement particulièrement froid.

Écoulements supersoniques uniformes. Similaires aux détenteurs en jets libres, les écoulements supersoniques uniformes sont générés par des détenteurs adiabatiques entre un réservoir et une chambre à vide avec une différence de pression de plusieurs ordres de grandeur afin de refroidir le gaz. La différence avec les jets libres est qu'au lieu de traverser un simple trou ou une fente, le gaz se détend à travers une tuyère spécialement conçue.

Une tuyère de Laval est une tuyère convergente-divergente dans laquelle le gaz accélère depuis son état de repos dans le réservoir jusqu'à la vitesse du son au niveau du col, et jusqu'à des vitesses supersoniques dans la partie divergente de la tuyère. En se dilatant, le gaz se refroidit et peut atteindre des températures aussi basses que 12 K [79], et même plus froides en utilisant une tuyère et un réservoir pré-refroidis à l'azote liquide [80]. Des températures tout aussi froides peuvent être obtenues en jet libre, sans toutefois conserver l'uniformité du jet sur une distance supérieure à une dizaine de centimètres et au prix d'une diminution conséquente des densités des écoulements générés. L'idée des tuyères de Laval est qu'en ajustant le ratio de pression entre le réservoir et la chambre ainsi que la géométrie de la tuyère, il est possible d'obtenir un écoulement gazeux unidirectionnel et uniforme en vitesse, pression et température. La mesure du nombre de Mach de l'écoulement via la pression d'impact sur une sonde de Pitot renseigne sur la température de l'écoulement, ce qui permet de sonder les molécules dans des conditions connues. Ces écoulements sont couramment utilisés à Rennes pour des mesures de cinétiques chimiques à basse température [77], mais aussi dans des expériences plus exotiques comme la spectroscopie hors équilibre de petites molécules [81,82].

Diagnostic en écoulement supersoniques uniformes. La détection quantitative de produits dans des écoulements supersoniques uniformes est un domaine de recherche actif car le problème posé par le besoin de sensibilité tout en restant quantitatif n'a pas de solution évidente. De nombreuses techniques de diagnostic ont été développées pour fonctionner dans ces écoulements, atteignant différents équilibres entre sensibilité, et résolution temporelle, caractère non-ambiguë des identifications, et polyvalence :

- La fluorescence induite par laser (LIF) [83–85] : la LIF offre une haute sensibilité et une résolution temporelle rapide. Cependant, elle nécessite une calibration complexe pour obtenir des densités absolues et une connaissance préalable de l'identité des différents produits. Le dispositif est spécifique à chaque espèce et doit être modifié pour détecter chaque nouvelle espèce, à la condition préalable qu'elle soit fluorescente.
- La spectrométrie de masse [86–88] : la spectrométrie de masse est une technique très sensible capable de détecter plusieurs espèces simultanément. Cependant, la détection sans ambiguïté de produits partageant le même rapport masse/charge nécessite une source de photoionisation finement accordable telle qu'un faisceau synchrotron ultraviolet, ce qui est très coûteux et limite le temps de mesure à quelques jours par an au mieux. La spectrométrie de masse est également difficile à calibrer en densité, car elle nécessite l'ajustement de spectres de photoionisation peu résolus pour les différentes espèces présentes dans l'écoulement supersonique uniforme.
- La spectroscopie micro-ondes à transformée de Fourier à impulsions chirpées (CP-FTMW, *Chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy*) [89,90] : la CP-FTMW est rapide, sensible, quasi-universelle et elle peut être mise en œuvre à l'aide de composants électroniques commerciaux. Le principal défi consiste à trouver la densité optimale de l'échantillon, les études CP-FTMW sont généralement réalisées à des pressions inférieures aux conditions standard de l'écoulement afin d'éviter le déphasage collisionnel qui dégrade la décroissance de l'induction libre moléculaire, mais la diminution de la pression globale de la chambre menace également l'efficacité du refroidissement collisionnel. Elle est également limitée à la détection des espèces polaires, ce qui empêche la détection de nombreuses espèces pertinentes dans l'atmosphère et le milieu interstellaire (CH_3 , C_6H_6 , C_4H_4 , etc). Cette approche a été couplée à la détection en écoulement supersonique uniforme dans le cadre du projet européen porté par Ian Sims : deux spectromètres couvrant les bandes E [91] et Ka [91] Télécom ont été développés et employés pour la détection en écoulement supersonique uniforme [92].
- La CRDS avec des lasers continus [81,93] : la CRDS dans des écoulements supersoniques fait appel à la spectroscopie d'absorption infrarouge pour l'identification et la quantification des réactifs et des produits. Elle est généralement plus efficace dans le proche et le moyen infrarouge, où les cavités de plus haute finesse sont disponibles. Les principaux avantages de cette technique sont qu'elle ne nécessite aucune calibration et qu'elle offre une forte robustesse aux vibrations. Toutefois, elle présente l'inconvénient de reposer sur des sources laser accordable dont la plage spectrale est limitée. La résolution temporelle des techniques en cavité est aussi limitée par la dynamique de la cavité, sauf dans le cas de l'approche combinant étude cinétique et CRDS (technique SKaR [81,94]) où la variation d'absorption due à la

réaction est déconvoluée du signal de déclin exponentiel de la cavité, ce qui n'est possible qu'avec un rapport signal/bruit très élevé.



Fig. 23. Photographie de la chambre supersonique utilisée à Rennes pour des applications spectroscopiques.

Couplage d'un spectromètre d'absorption avec un écoulement supersonique. Atteindre une sensibilité suffisante nécessite l'utilisation d'une cavité optique et la première étape consiste à concevoir le couplage mécanique entre la cavité et la chambre d'écoulement. Le jet supersonique est sondé transversalement et placé au centre de la cavité comme par exemple sur la Fig. 25. Les miroirs de la cavité sont montés de chaque côté de l'écoulement supersonique. Les supports des miroirs sont fixés à des soufflets connectés à la chambre à vide afin d'isoler la cavité des vibrations mécaniques sans compromettre les conditions de vide. Cette approche est employée avec succès à Rennes en combinaison avec un dispositif CRDS proche infrarouge dans des écoulements hypersoniques [95] (voir Section III.b). La difficulté supplémentaire attendue lors du couplage avec un peigne de fréquences optiques est que la longueur de la cavité devra être maintenue constante pour stabiliser les fréquences du peigne.

Les premiers essais de couplage entre un peigne de fréquences proche infrarouge, une cavité optique de basse finesse (~ 300), une chambre supersonique (Fig. 24) et un spectromètre à TF sont en cours. Le peigne de fréquences et le dispositif pour le verrouillage PDH à deux points sont isolés dans une salle attenante au laboratoire principal. Les éléments optiques nécessaires à l'obtention des signaux d'erreur PDH sont situés dans cette même salle (voir Fig. 4). Le faisceau du peigne est ensuite collimaté dans une fibre à maintien de polarisation de 10 m de long qui est déroulée jusqu'à la cavité et la chambre supersonique. La transmission de la cavité est de nouveau collimatée pour revenir par une seconde fibre identique jusqu'à la pièce voisine où est situé le

spectromètre à TF décrit section II.e. A l'heure actuelle, le verrouillage PDH à deux points fonctionne et le spectromètre à TF peut être utilisé pour analyser la transmission. Les efforts se concentrent à présent sur la stabilisation de la longueur de la cavité en utilisant la technique exposée section II.b.

En attendant la maturité technique de ce dispositif, plusieurs expériences sont déjà en cours qui utilisent d'autres approches pour réaliser la spectroscopie de plusieurs espèces d'intérêt astrophysique.

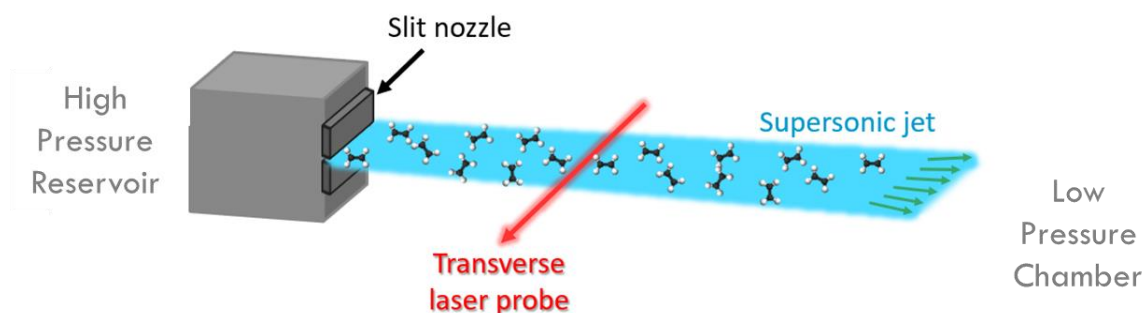


Fig. 24. Jet supersonique issu d'une ouverture en fente.

b. Spectroscopie de modes vibrationnels excités

Doctorante impliquée dans le projet :

Solène Perot (2021-2024, co-encadrée à 50% par Robert Georges)

Publications pertinentes :

Sub-Doppler Double-Resonance Spectroscopy of Methane Using a Frequency Comb Probe, A. Foltynowicz, L. Rutkowski, I. Silander, A. C. Johansson, V. Silva de Oliveira, O. Axner, G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, K. K. Lehmann, *Phys. Rev. Lett.*, **126**, 063001 (2021)

Measurement and assignment of double-resonance transitions to the 8900–9100 cm^{-1} levels of methane, A. Foltynowicz, L. Rutkowski, I. Silander, A. C. Johansson, V. Silva de Oliveira, O. Axner, G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, K. K. Lehmann, *Phys. Rev. A*, **103**, 022810 (2021)

Comme précédemment évoqué, la mesure de spectres à haute température est difficile et leur analyse approfondie est quasi-impossible. Afin de contourner le problème de la congestion spectrale, deux approches complémentaires ont été développées qui donnent accès à des états excités tout en produisant des transitions très fines.

Spectroscopie hors équilibre de l'éthylène. Une approche pour simplifier le spectre d'absorption des bandes chaudes moléculaires est de sonder les molécules d'intérêt en fort déséquilibre

thermodynamique. Cette approche a été développée par Robert Georges à l'IPR avant mon arrivée – notamment dans le cadre de la thèse d'Eszter Dudás [96]. Le principe de cette technique est de porter à haute température le gaz contenu dans un réservoir avant de le détendre dans une chambre supersonique. L'étape de chauffage du gaz peuple un grand nombre de niveaux d'énergies ro-vibrationnelles des molécules qui le compose (nombre défini par la fonction de partition propre de la molécule). La détente supersonique va permettre la relaxation des degrés de liberté rotationnels de ces molécules mais pas celle des modes de vibration. En conséquence, le spectre d'absorption est simplifié (voir la figure 1 de l'article [82] – qui illustre cet effet par l'exemple du spectre de CO). Pendant sa thèse, Ezster Dudás a commencé l'étude du méthane grâce à cette approche, et l'analyse de ces spectres est encore en cours. Avec l'arrivée de Solène Perot en thèse, nous avons commencé l'étude de l'hydrocarbure suivant en termes de complexité : l'éthylène (C_2H_4). Avant de commencer à chauffer le réservoir à haute température, la première étape de ce projet consiste à mesurer et identifier les raies des bandes froides autour de $1.65\ \mu m$ car ces transitions ne sont listées dans aucune base de données. Ce manque est dû à la grande densité de transitions de C_2H_4 excitées à température ambiante qui produit des spectres trop congestionnés pour permettre une identification sûre des transitions individuelles. Nous avons donc commencé par mesurer les spectres d'absorption de l'éthylène à basse température, en utilisant la combinaison de jet supersonique et de CRDS.

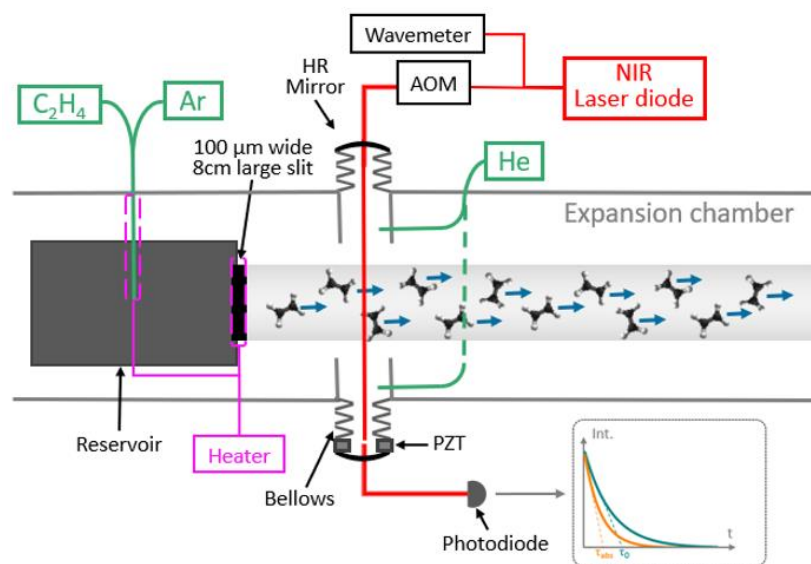


Fig. 25. Dispositif expérimental de la CRDS dans un jet supersonique hors équilibre. La molécule d'intérêt C_2H_4 est mélangée au gaz tampon Ar dans le réservoir et la détente supersonique est réalisée en passant par une fente et produit un écoulement moléculaire peu divergent. La CRDS sonde de manière transverse l'écoulement supersonique : la diode monomode est fibrée, une petite partie de son intensité est envoyée vers un lambdamètre tandis que le reste traverse un AOM avant de se propager librement jusqu'à la cavité. Un des miroirs de cavité est collé à un actuateur piézoélectrique afin de scanner la longueur de la cavité. Deux tubes sont montés parallèles à l'axe optique à l'intérieur de la chambre et une fuite de He les remplit afin de limiter l'effet du gaz statique sur le spectre d'absorption et de protéger la surface des miroirs de possibles pollutions. La détection est réalisée avec une photodiode rapide placée en transmission.

La Fig. 25 représente le montage expérimental utilisé pour sonder le gaz froid dans la gamme spectrale de 1.65-1.68 nm. Le jet supersonique a été obtenu en détendant le gaz à travers une fente de 8 cm de long et de 100 μm de large. Les miroirs de la cavité CRDS ($F \sim 200\,000$) sont montés sur les parois de la chambre à l'aide de soufflets pour isoler le spectromètre des vibrations induites par le fonctionnement du groupe de pompage nécessaire. Les éléments spectraux sont enregistrés "à la volée" alors que la température de la diode sonde est balayée : la longueur de la cavité est balayée sur un intervalle spectral libre en continu (à 50 Hz) et l'AOM coupe le faisceau de la diode laser lorsque la condition de résonance est remplie. Le calibrage de la fréquence est assuré par un lambdamètre à haute résolution (60 MHz).

Le spectre froid, visible sur la Fig. 26, a été obtenu en utilisant 20 slm de gaz tampon Ar et 1 slm de C_2H_4 mélangés dans le réservoir à température ambiante. Il a été mesuré en utilisant six diodes fibrées successives (illustrées par le changement périodique de couleur). Chaque diode est scannée sur sa gamme complète en 4h, il a donc fallu quelques jours pour obtenir ce spectre. Une des difficultés de cette approche est donc la nécessité de garder des conditions d'écoulements identiques pendant une longue durée. La gamme spectrale couvre 130 cm^{-1} et contient plusieurs milliers de raies d'absorption à identifier. Une variation lente de la ligne de base est observable, due à l'absorption d'agrégats faiblement liés de C_2H_4 qui se forment à basse température.

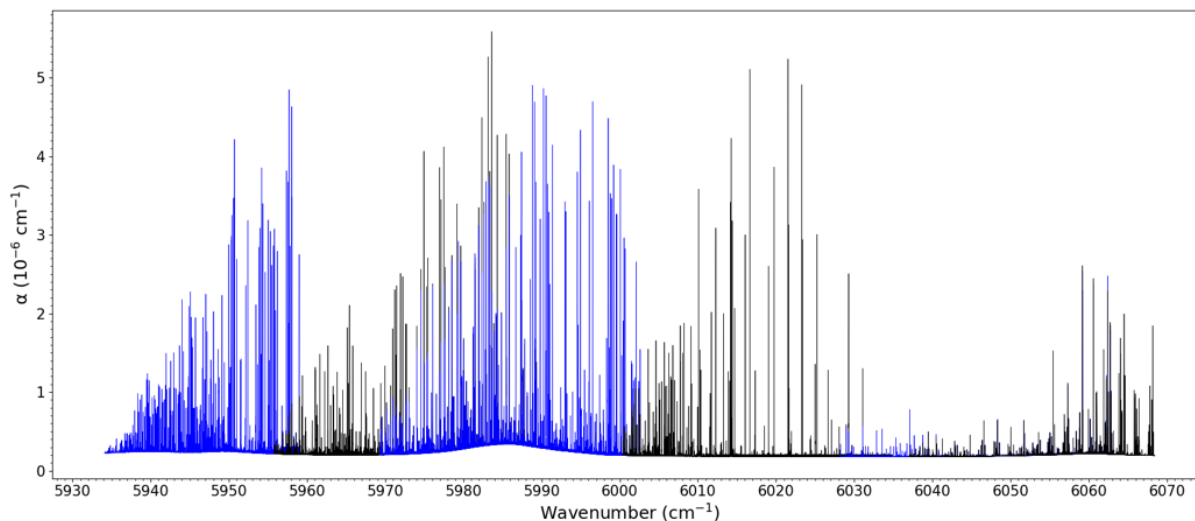


Fig. 26. Spectre de l'éthylène mesuré à froid. Au-delà de 10^{-6} cm^{-1} , les raies absorbent la quasi intégralité de la lumière du laser sonde et rendent la mesure du déclin difficile.

La figure Fig. 27 montre une petite portion du spectre précédent (marqueurs rouges). Les largeurs de ligne mesurées ont été utilisées pour estimer la température de translation de l'échantillon à 13 K. Nous avons répété l'expérience à 24 K, en utilisant 20 slm d'Ar, et 3 slm de C_2H_4 préchauffé à 160°C avant la détente. Le spectre résultant est représenté en noir : des transitions appartenant

aux bandes chaudes sont apparues et l'écart d'intensité entre les transitions froides est inversé. La ligne de base est descendue avec l'augmentation de la température, car les agrégats deviennent plus moins stables lorsque la température augmente.

Cette technique expérimentale offre l'avantage d'être très rentable en termes de nombre de transitions détectées en une mesure. Par contre, l'analyse de ces spectres est une tâche ardue, limitée par le manque de modèles fiables à ces températures (et dont la fiabilité diminue encore quand la température augmente). L'identification des raies sera réalisée ultérieurement par la méthode des deux températures [97] et avec l'aide du programme de simulation moléculaire PGOPHER. Nous étendrons ensuite la gamme de température vers 1000 K, ce qui permettra de valider les simulations TheoReTS, qui visent à fournir des listes de raies de l'éthylène aux températures pertinentes pour l'étude des Jupiters chauds.

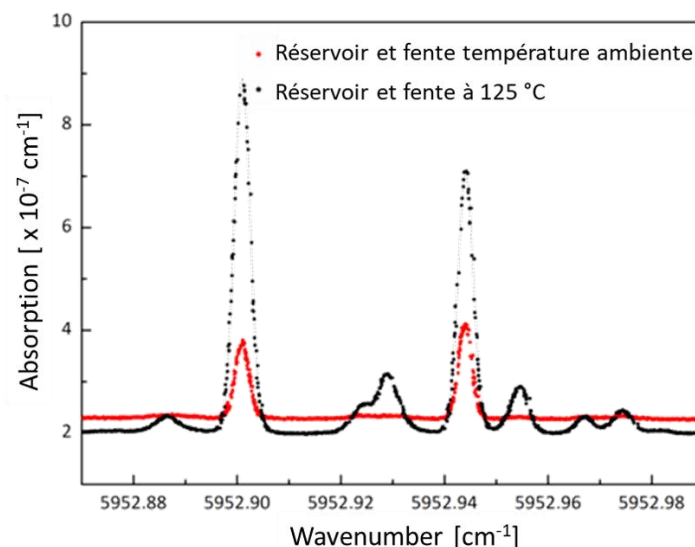


Fig. 27. Spectres mesurés dans des conditions de températures et de débits différentes, conduisant à des températures de translation, vibration et rotation différentes.

La difficulté posée par l'analyse spectroscopique de ces données hors équilibre – du méthane comme de l'éthylène – peut être en partie simplifiée par l'identification non-ambigüe de quelques transitions. Une information de ce type peut être obtenue en utilisant une approche plus métrologique comme celle de la spectroscopie par double résonance.

Spectroscopie du méthane par double résonance. La spectroscopie à double résonance est une technique éprouvée (schématiquement représentée Fig. 28) permettant d'atteindre des états vibrationnels qui ne seraient pas excités à température ambiante en utilisant un laser de pompe

intense qui sature une transition partant du niveau fondamental vers un état excité déjà connu. Un second laser de sonde est ensuite utilisé pour mesurer les transitions partant du niveau excité vers des niveaux supérieurs. Au contraire de la méthode précédente, cette approche offre l'avantage de simplifier radicalement l'identification des raies mesurées : le niveau d'énergie de départ est parfaitement connu : il s'agit du niveau d'arrivée de la transition saturée par le faisceau de pompe. Néanmoins, le rendement en termes de nombres de transitions mesurées est particulièrement faible.

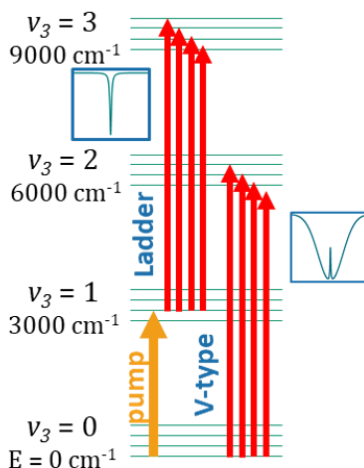


Fig. 28. Schéma du principe de la spectroscopie à double résonance par peigne de fréquences. Un laser continu de haute puissance est utilisé pour saturer une transition partant de l'état vibrationnel fondamental et ainsi peupler un niveau d'énergie intermédiaire défini. Le faisceau sonde, le peigne de fréquences, est ensuite utilisé pour mesurer les transitions des bandes chaudes partant de ce niveau intermédiaire.

L'adaptation de cette approche à la spectroscopie par peigne de fréquences a été réalisée à Umeå dans le groupe d'Aleksandra Foltynowicz en collaboration avec Kevin Lehmann (University of Virginia, Etats-Unis). L'espèce moléculaire sondée était le méthane et a conduit à l'identification de plusieurs dizaines de transitions jusqu'alors inconnues [98,99]. Le dispositif est représenté Fig. 29: le faisceau de pompe était généré par un OPO continu haute puissance (ajustable entre 3.1 et 3.7 μm), stabilisé en fréquence sur une transition du méthane, tandis que le faisceau sonde était un peigne de fréquences couvrant la gamme 1640-1700 nm. Les deux faisceaux étaient superposés spatialement dans une cellule simple passage refroidie à la température de l'azote liquide afin d'augmenter l'efficacité du pompage de l'OPO. Le peigne de fréquence transmis par la cellule était ensuite analysé avec un spectromètre à TF en utilisant les méthodes sub-nominale et d'entrelacement spectral afin de produire des spectres large bande ($200\text{ cm}^{-1}/6\text{ THz}$) avec un pas en fréquence de 2 MHz et une résolution inférieure à 100 kHz, le taux de répétition du peigne de fréquence et sa fréquence d'offset étant alors référencés à une horloge à Rubidium. Cette haute résolution était nécessaire pour détecter les raies de double résonance car le laser de pompe était

spectralement très fin (et verrouillé sur la transition cible par la méthode *Lamb-dip*), ce qui implique que seules les molécules de la classe de vitesse nulle étaient excitées.

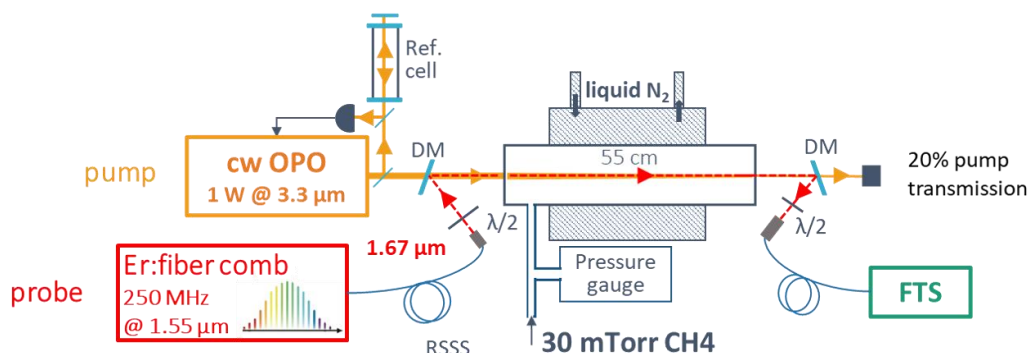


Fig. 29. Dispositif expérimental de double résonance. Le faisceau de pompe et le peigne de fréquences sont combinés spatialement puis séparés après la cellule à l'aide de miroirs dichroïques (DM) et le faisceau sonde est envoyé vers le spectromètre à TF. La puissance de pompe traversant les optiques est contrôlée afin de s'assurer que toutes les molécules se trouvant se le chemin optique sont saturées.

Le spectre obtenu pour un faisceau de pompe verrouillé sur la transition $R(0)$ de la bande fondamentale ν_3 (cas illustré sur la Fig. 28) est tracé sur la Fig. 30(a). La plupart des raies d'absorption visibles dans le spectre appartiennent à la bande fondamentale $2\nu_3$, dont les transitions sont élargies par l'effet Doppler et non concernées par la double résonance. Les seules transitions affectées sont celles dont le niveau de départ est le même que celui de la transition de pompe : dans ces cas spécifiques, un creux étroit est observable au centre de la transition (transition V-type, Fig. 30(b)) qui est dû à la dépopulation sélective en vitesse de ce niveau d'énergie. Enfin, certaines raies d'absorption de ce spectre sont beaucoup plus fines et sont les transitions de la bande chaude partant du niveau d'énergie saturé (Fig. 30(c)). Bien que plus résolu et plus large en gamme spectrale, le temps d'acquisition de ce spectre reste plus court que celui obtenu en CRDS hors équilibre (quelques heures, au lieu de quelques jours).

Cette approche apparaît parfaitement complémentaire avec la précédente, et nous comptons exploiter la combinaison de ces deux approches, toujours en collaboration avec l'université d'Umeå, pour obtenir une identification exacte de l'intégralité des modes accessibles avec la mesure hors équilibre.

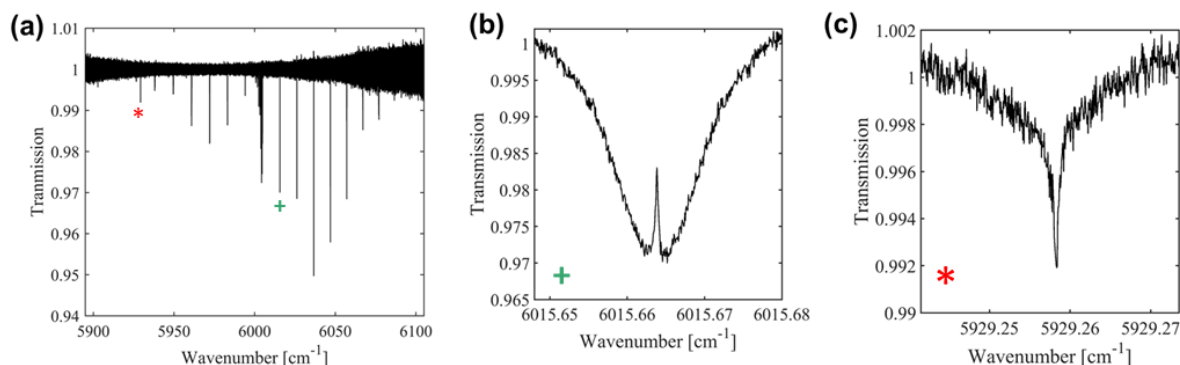


Fig. 30. Spectre du méthane mesuré lorsqu'une transition de pompe est saturée. (a) Spectre entier, contenant majoritairement les transitions Doppler de la bande fondamentale. Deux transitions sont marquées : la croix indique la transitions Doppler partageant le même niveau inférieur que la transition saturée (b), l'astérisque indique la transition la plus intense partant du niveau peuplé par le faisceau de pompe vers des niveaux d'énergie plus élevés (c).

c. Spectroscopie de structures moléculaires complexes froides

Doctorant impliqué dans le projet :

Julien Lecomte (2021-2024, co-encadré à 50% par Robert Georges)

Spectroscopie de molécules complexes. Les molécules de plus de 6 atomes sont caractérisées par des constantes rotationnelles petites comparées à la largeur Doppler des raies d'absorption à température ambiante, ce qui a pour conséquence de produire des spectres fortement congestionnés très difficiles à analysés, même à basse pression. La solution à ce problème est leur refroidissement afin de retrouver une structure rotationnelle résolue. Cette approche a été employée avec succès sur de multiples molécules soit en jets supersoniques combinés à un spectromètre à TF basé sur un rayonnement synchrotron infrarouge [50], soit en cellule de refroidissement par gaz tampon (*buffer gas cooling cells*, [100]) combinée avec une CRDS proche infrarouge [101].

Une première tentative de spectroscopie par peigne de fréquences en jet supersonique a été réalisée en 2009, mais avait été limitée en résolution par la divergence du jet moléculaire, qui déformait les profils d'absorption mesurés [102]. Plus récemment, la spectroscopie directe par peigne de fréquences en cavité refroidie par gaz tampon a été employée avec succès pour la mesure des spectres résolus du naphthalène, du hexaméthylènetétramine et de l'adamantane à 3 μm [103]. Cette approche a été ensuite appliquée au buckminsterfullerène C_{60} vers 8 μm [104] (le peigne utilisé était alors généré non-linéairement par différence de fréquences) : ceci représente le premier et, pour le moment, le seul spectre rotationnellement résolu du C_{60} . L'application de techniques spectroscopiques par peignes en jets supersoniques (quasi-)uniformes promet

l'extension de ce type d'étude vers de nouvelles molécules, de nouveaux états thermodynamiques et potentiellement de plus basses températures. Le projet FULLDIBS¹, porté par Robert Georges et qui est au cœur de la thèse de Julien Lecomte qui est en première année de thèse, a pour ambition de partir des avancées récentes sur la spectroscopie récente du buckminsterfullerène pour l'étendre vers les gammes spectrales où ont été observés, depuis plus d'un siècle, les bandes interstellaires diffuses (le visible et proche infrarouge). Le design de la source moléculaire est pour le moment le sujet principal de développement et est mené par Robert Georges et Julien Lecomte. La problématique principale est que le buckminsterfullerène n'est stable qu'en phase solide dans les conditions thermodynamiques standards. Il est donc nécessaire de le chauffer pour le sublimer en phase gazeuse puis de le refroidir le plus efficacement possible afin de maximiser le signal d'absorption (en maximisant la population moléculaire dans les états de plus basse énergie).

Spectroscopie d'agrégats. Les densités typiques dans les écoulements supersoniques sont de l'ordre de $10^{15-16} \text{ cm}^{-3}$ pour le gaz tampon, $10^{13-14} \text{ cm}^{-3}$ pour les molécules étudiées. Travailler à de telles pressions implique de traiter un environnement beaucoup plus complexe qu'un écoulement froid d'une espèce isolée. Ceci peut rendre difficile l'extraction de données précieuses pour l'astrophysique, car il faut d'abord démêler la complexité du système chimique avant d'analyser le processus d'intérêt. Les effets d'interférence potentiels comprennent la possible agrégation des molécules d'intérêt entre elles, ou bien avec le gaz tampon, ce qui est un effet connu dans les écoulements supersoniques. Par ailleurs, les coefficients de vitesse de nucléation du dimère (et des trimères, etc.) sont eux-mêmes des quantités scientifiquement importantes et difficiles à mesurer : à titre d'exemple, le coefficient de vitesse de nucléation de l'eau à basse température est encore sujet à débat [105–107] alors que cette valeur a plusieurs implications dans les sciences atmosphériques. Ce sont également des valeurs très importantes à prendre en compte dans l'étude de cinétique de réactions ou encore dans l'analyse quantitative des intensités de transitions du monomère. En effet, si les molécules forment des agrégats (entre elles ou avec le gaz tampon), la chute de densité du monomère doit être prise en compte dans l'interprétation des données. La faible liaison de Van der Waals impliquée dans le processus de nucléation induit des signatures d'absorption profondément différentes des transitions moléculaires [108] : elles sont plus larges, en raison de la plus faible force de liaison, et décalées en fréquence par rapport aux transitions des monomères. Une propriété des processus de nucléation en écoulement supersonique est qu'ils démarrent à partir de la tuyère et se produisent pendant le trajet des molécules dans l'écoulement : il est donc possible de remonter à la dynamique de la nucléation en

¹ <https://anr.fr/Projet-ANR-20-CE31-0014>

mesurant les spectres d'absorption du monomère et des agrégats en fonction de la distance à la tuyère.

d. Cinétique réactionnelle

Contexte de la cinétique réactionnelle à basse température. Un grand nombre de réactions chimiques se produisent dans le milieu interstellaire, générant une diversité moléculaire difficile à quantifier. La modélisation des observations astronomiques nécessite de considérer un ensemble très important de réactions élémentaires incorporant plusieurs milliers de coefficients cinétiques, dépendants de la température, pour tenter de retrouver les densités moléculaires observées [109]. La détermination expérimentale a donc un rôle crucial à jouer en fournissant des coefficients de cinétique [83,110] et quelques rapports de branchement [87,89]. En effet, lorsque plus d'un ensemble de produits sont énergétiquement accessibles, seule la mesure du taux de rendement de chaque voie de produits (lié au coefficient de cinétique global par le rapport de branchement) peut donner accès au mécanisme réactionnel complet. L'obtention de coefficients de cinétique absolus est déjà difficile car elle nécessite une connaissance précise des densités des réactifs. La détermination du rapport de branchement d'une réaction bimoléculaire est un défi majeur de la chimie moderne qui nécessite de mesurer la densité absolue d'au moins un produit par canal de réaction. Les études à basse température en écoulements supersoniques uniformes ont été employées avec succès pour de nombreuses études de cinétique à basse température [111]. À ce jour, des coefficients de vitesse à basse température pour plus de 160 réactions neutres-neutres représentant 21 radicaux différents et 50 co-réactifs neutres ont été rapportés [77,112,113]. Ces études réalisées dans les écoulements supersoniques uniformes ont conduit à une meilleure compréhension des effets quantiques à l'œuvre dans certaines réactions à basse température, conduisant à une augmentation des coefficients de cinétique lorsque la température diminue [114].

Une contribution significative a été réalisée dans le groupe de Jun Ye au JILA pour la cinétique réactionnelle impliquant un radical, à température ambiante. La spectroscopie par peignes de fréquences optiques a été utilisée pour la détection de la cinétique de la réaction bi-moléculaire entre CO et OD², qui a permis à la détermination du rendement de la réaction [115], et de son rapport de branchement [116], à la détection des espèces radicalaires intermédiaires [35], en étant capable de distinguer leurs différents isomères [117]. Cette expérience a été réalisée en employant un peigne de fréquences moyen-infrarouges généré par un OPO [12] couplé à une

² La gamme spectrale du peigne de fréquences utilisé ne permettait pas la détection simultanée de CO et du radical hydroxyle OH, alors que les transitions du radical hydroxyle-d OD sont plus proche en fréquences de celles du monoxyde de carbone CO.

cavité optique de finesse entre 1000 et 4000 (ajustée selon l'objectif : détection large bande ou sensibilité en absorption) et un spectromètre VIPA dont la détection était réalisée grâce à une caméra rapide. La réaction, étudiée à température ambiante, était initiée par photolyse laser d'un mélange composé de N_2 (gaz tampon), CO (réactif moléculaire, placé en excès), O_3 et D_2 . L'ozone est cassé en fragments O_2 et O par l'apport d'énergie du laser de photolyse et l'atome d'oxygène produit réagit très rapidement ($< 1 \mu s$, quasi instantané comparé à la réaction étudiée) avec D_2 pour produire le radical OD. La détection avait une résolution temporelle de $5 \mu s$, limitée par le temps de vie des photons dans la cavité (quelques μs) et le temps d'intégration de la caméra nécessaire pour augmenter la sensibilité et détecter les espèces recherchées ($50 \mu s$). La résolution spectrale était d'environ 1 GHz et limitée par le besoin de sensibilité, tandis que le temps total d'acquisition était de plusieurs heures afin d'accumuler assez de points sur l'échelle temporelle de la réaction.

Comparé aux densités typiques des écoulements supersoniques uniformes, cette première démonstration utilisait des densités 10 fois plus importantes pour le gaz tampons, et 1000 fois plus importantes pour le réactant moléculaire, mais était réalisée à température ambiante. Ceci implique une réduction drastique du signal attendu en écoulements supersoniques. Au contraire, la réduction de la température permet de concentrer la population moléculaire sur les niveaux d'énergies les plus bas et augmente ainsi l'intensité des transitions des bandes fondamentales. L'augmentation de la limite de détection en densité sera propre à chaque molécule/radical selon leur fonction de partition interne et de la répartition de population de Boltzmann. De même, le refroidissement du milieu sondé va réduire la largeur des raies d'absorption et permettre une amélioration de la sensibilité proportionnelle à la racine carrée du ratio de températures – pourvu que la résolution du spectromètre soit adaptée à la détection de raies d'absorption ayant une largeur à mi-hauteur de 10-100 MHz.

Projet à l'IPR. Une cible de choix pour la spectroscopie infrarouge est les réactions neutres impliquant des radicaux. Ces réactions restent dans de nombreux cas efficaces ou deviennent même plus efficaces à basse température [110,118], ce qui en fait un élément clé pour comprendre la chimie du milieu interstellaire. Le refroidissement des réactifs sera réalisé par expansion supersonique à travers une tuyère de Laval et les réactifs radicalaires seront produits par photolyse par laser excimère d'un précurseur adapté. La spectroscopie par peigne de fréquences devrait permettre d'élucider la chimie à basse température de radicaux clés pour l'astrochimie. Lorsque les réactions ont plus d'un ensemble de produits énergétiquement accessibles, la détermination expérimentale des rapports de branchement est nécessaire pour entrer dans les modèles astrochimiques [119], et c'est la force de la spectroscopie d'absorption large bande de pouvoir détecter différents produits simultanément. Ces rapports de branchement sont

particulièrement importants dans les grands réseaux astrochimiques dans lesquels les produits radicaux peuvent continuer à réagir ; ainsi, même des réactions simples peuvent avoir des conséquences sur les abondances de molécules plus grandes et plus complexes.

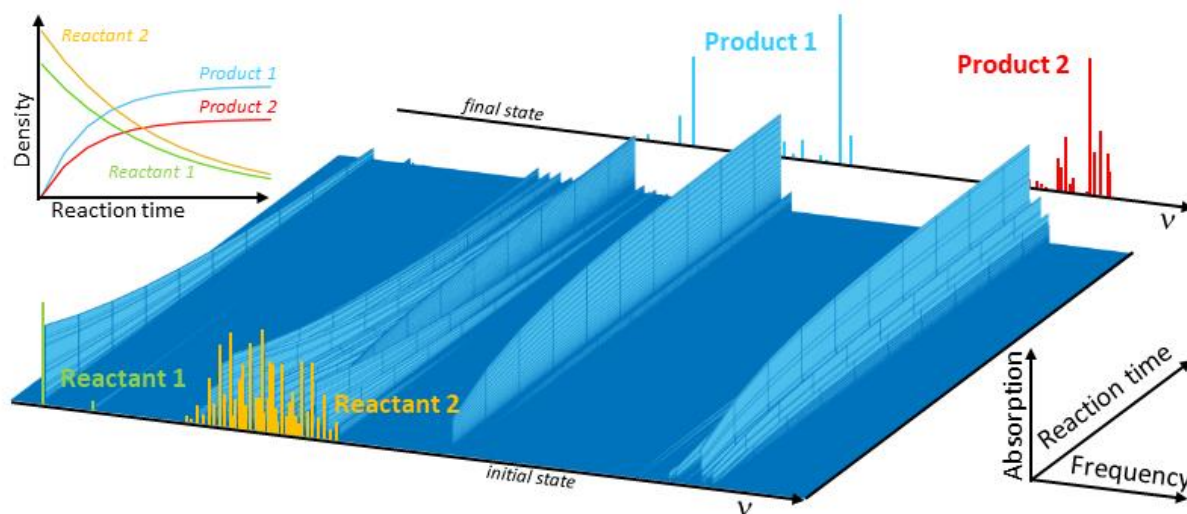


Fig. 31. Illustration du principe de la mesure de cinétique réactionnelle par spectroscopie infrarouge. Le spectre 3D permet de visualiser l'emprunte spectrale des réactifs disparaître et celle des produits apparaître au fur et à mesure que la réaction se déroule. L'objectif est de mesurer précisément l'évolution des densités des différentes espèces impliquées dans le processus de la réaction.

Pour aller au-delà de l'état de l'art, il est nécessaire de développer un instrument donnant une image fiable et complète des processus physique ayant lieu dans des écoulements supersoniques. L'utilisation de la spectroscopie d'absorption permettra de détecter simultanément les branches de produits potentiels. La large gamme spectrale permettra de réduire les erreurs systématiques, et permettra également la détection aux dimères potentiels (et de plus grands agrégats) ainsi que celle de réactions secondaires. Le projet futur vise à mesurer l'ensemble des réactions avec un seul instrument, en faisant face à toute la complexité de l'environnement de l'écoulement supersonique.

Ambition. L'objectif du projet est de développer un spectromètre capable de fournir une compréhension complète des processus complexes se produisant dans les écoulements supersoniques uniformes et de l'utiliser pour mesurer les rapports de branchement et les coefficients de vitesse des réactions à basse température impliquant des radicaux. Le spectromètre visera l'identification et la quantification de toutes les espèces présentes dans l'écoulement, ce qui est actuellement impossible avec les techniques de détection de pointe actuelles. Les spectromètres d'absorption basés sur une source laser femtoseconde fournissent simultanément la sensibilité, la sélectivité et la capacité de détection multi-espèces requises pour la détection à l'intérieur des écoulements supersoniques froids [59,120]. Pour réussir la détection

de cinétiques de réactions à basse températures, il sera nécessaire d'atteindre des sensibilités de l'ordre de 10^{11-12} molécules/cm³ et des résolutions temporelles typiques de quelques microsecondes. Ce dernier aspect est déjà possible puisque qu'un tel spectromètre a été développé dans le cadre du développement du spectromètre CRDS basé sur des peignes de fréquences (voir section II.e), dont la capacité à résoudre précisément des événements durant moins d'une microseconde a été démontrée.

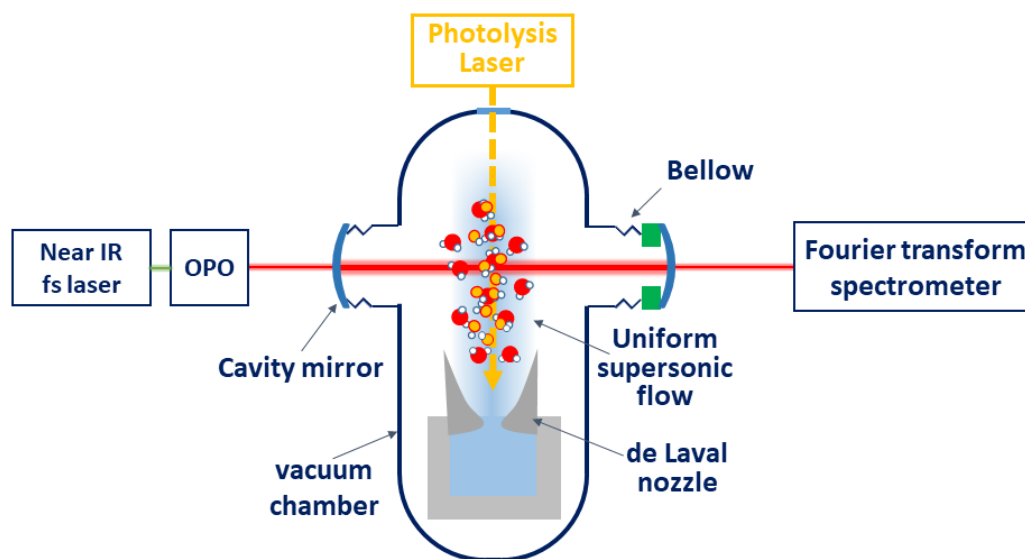


Fig. 32. Schéma de principe du dispositif expérimental pour la détection de cinétique réactionnelle : la source lumineuse est un OPO couvrant la gamme spectrale proche de $3\ \mu\text{m}$ où la plupart des espèces organiques absorbent fortement ; la cellule de mesure est une cavité optique montée transversalement à l'écoulement supersonique uniforme généré par une tuyère de Laval ; un laser excimère photolyse un gaz précurseur afin de produire les réactifs radicalaires ; un spectromètre à TF résolu en temps est utilisé pour la détection de l'intensité du peigne de fréquences moyen-infrarouges transmise par la cavité.

L'instrument sera couplé à une chambre supersonique, tel qu'illustré Fig. 32. Ce développement permettra de réaliser le premier spectromètre à peigne de fréquences fonctionnant dans un jet supersonique uniforme et seulement la deuxième configuration permettant une spectroscopie large et à haute résolution de molécules complexes froides [103]. Afin d'optimiser les limites de détection de la plupart des espèces, il sera nécessaire de sonder les raies d'absorption dans la gamme $2.5\text{-}5\ \mu\text{m}$ qui présente l'avantage de contenir des raies d'absorption intenses pour la grande majorité des espèces organiques. Une fois développée à $3\ \mu\text{m}$, la technique devrait être relativement aisée à mettre en œuvre dans différents domaines infrarouges sans différences majeures. La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique de détection analytique, chaque espèce étant caractérisée par une empreinte d'absorption différente des autres, y compris les espèces isomères. Elle devrait donc permettre le suivi quantitatif, sans ambiguïté et résolu

dans le temps des produits de réactions. Le travail à basse température facilitera encore l'identification grâce à la simplification spectrale et à l'augmentation du contraste d'absorption.

Les défis expérimentaux à relever seront les suivants :

- La combinaison de la spectroscopie par peignes de fréquences en cavités optiques avec les chambres supersoniques, qui requièrent de fortes capacités de pompage (générant beaucoup de vibrations). Si quelques techniques en cavité ont été utilisées en combinaison avec les écoulements supersoniques (voir section III.a), elles n'ont jamais été poussées jusqu'aux approches à large bande. Notamment, il sera nécessaire de stabiliser la longueur absolue de la cavité.
- La détermination des conditions optimales de travail : il sera nécessaire de limiter les densités de réactifs afin d'éviter le plus possible la création d'agrégats de réactifs moléculaires, ainsi que l'auto-réaction des réactifs radicalaires. Cependant, la diminution de la densité des réactifs devrait réduire l'échelle temporelle sur laquelle la réaction à lieu (à cinétique de réaction constante, moins de réactifs signifie qu'ils disparaissent en moins de temps). Ceci va à son tour limiter la finesse de la cavité (le temps de vie des photons intra-cavité doit être du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de la réaction), et donc la sensibilité en absorption du spectromètre.
- L'analyse des spectres mesurés dans l'écoulement supersonique. La modélisation nécessitera de prendre en compte les couches limites (et leur gradient de température), le regroupement des molécules réactives, la cinétique propre à chaque canal de réaction, l'apparition d'intermédiaires de réactions et des réactions secondaires potentielles.

IV. Conclusion

Plusieurs missions aérospatiales, notamment le lancement du James Webb Space Telescope en 2021 et le futur lancement de la mission ARIEL (*Atmospheric Remote-Sensing Infrared Exoplanet Large-survey*, de l'Agence Spatiale Européenne prévu pour 2029), ont pour objectif l'observation d'exoplanètes sur toute la gamme spectrale infrarouge. Les données qui vont être produites par ces missions offriront un potentiel inégalé de détection de nouvelles espèces, à condition que les bases de données infrarouges existent et soient vérifiées. Il y a donc une forte attente dans ce domaine spectral où énormément de spectroscopie reste à faire. Une grande majorité d'espèces (les hydrocarbures par exemple, mais aussi des espèces chimiques plus complexes) n'a que peu été étudiée, souvent avec des spectromètres à TF conventionnels dont la résolution ne permettait pas la résolution rotationnelle ni l'analyse quantitative des spectres mesurés. Depuis 2018, nous développons un dispositif expérimental qui s'appuie sur les derniers développements en matière

de spectroscopie par peigne de fréquences avec pour objectif de répondre à des questions scientifiques liées à l'astrophysique et à l'astrochimie. Les instruments qui sont en développement devraient apporter des informations hautement complémentaires par rapport aux techniques déjà développées au sein du département de physique moléculaire.

Le couplage entre cellule de refroidissement par gaz tampon et spectroscopie par peignes de fréquences est maintenant solidement identifié et de multiples laboratoires sont en train de développer cette approche pour l'étude de molécules de toutes tailles à basse température. La combinaison entre spectroscopie par peigne de fréquences optiques et écoulements supersoniques permettra l'étude de processus moléculaires différents, notamment de collisions réactives et de nucléation qui ne peuvent pas être observés autrement. De plus, les tuyères de Laval employées dans la génération des écoulements supersoniques uniformes correspondent, en version miniaturisée, aux tuyères utilisées pour la propulsion aérospatiale et permettent donc l'étude fondamentale des processus moléculaires ayant lieu dans les propulseurs.

Pour ces études, une première source proche infrarouge a été achetée, un oscillateur paramétrique optique sera développé afin d'atteindre la plage spectrale 2.5-4.5 μm et un second peigne basé sur une génération moyen infrarouge par différence de fréquences devrait être acheté prochainement dans le cadre d'un financement CPER tourné vers l'aérospatial. Ces sources lumineuses nous permettront de nous emparer de problèmes astrophysiques divers mais aussi de nous adapter aux besoins de collaborateurs de domaines différents, comme la physique des plasmas, ou encore la métrologie de petites molécules comme H_2 , HD ou D_2 à basse température.

V. Références

1. J. L. Hall, "Nobel Lecture: Defining and measuring optical frequencies," *Reviews of Modern Physics* **78**, 1279 (2006).
2. T. W. Hänsch, "Nobel lecture: passion for precision," *Reviews of Modern Physics* **78**, 1297 (2006).
3. N. R. Newbury, "Searching for applications with a fine-tooth comb," *Nature Photon* **5**, 186–188 (2011).
4. T. Fortier and E. Baumann, "20 years of developments in optical frequency comb technology and applications," *Commun Phys* **2**, 153 (2019).
5. S. A. Diddams, K. Vahala, and T. Udem, "Optical frequency combs: Coherently uniting the electromagnetic spectrum," *Science* **369**, eaay3676 (2020).
6. A. Foltynowicz, T. Ban, P. Maśłowski, F. Adler, and J. Ye, "Quantum-noise-limited optical frequency comb spectroscopy," *Physical review letters* **107**, 233002 (2011).
7. G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, L. Rutkowski, and A. Foltynowicz, "High-power frequency comb source tunable from 2.7 to 4.2 μm based on difference frequency generation pumped by an Yb-doped fiber laser," *Optics letters* **42**, 1748–1751 (2017).
8. G. Ycas, F. R. Giorgetta, E. Baumann, I. Coddington, D. Herman, S. A. Diddams, and N. R. Newbury, "High-coherence mid-infrared dual-comb spectroscopy spanning 2.6 to 5.2 μm ," *Nature Photonics* **12**, 202 (2018).

9. K. F. Lee, C. J. Hensley, P. G. Schunemann, and M. E. Fermann, "Midinfrared frequency comb by difference frequency of erbium and thulium fiber lasers in orientation-patterned gallium phosphide," *Optics express* **25**, 17411–17416 (2017).
10. A. Foltynowicz, P. Maślowski, A. J. Fleisher, B. J. Bjork, and J. Ye, "Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy in the mid-infrared application to trace detection of hydrogen peroxide," *Applied Physics B* **110**, 163–175 (2013).
11. N. Leindecker, A. Marandi, R. L. Byer, and K. L. Vodopyanov, "Broadband degenerate OPO for mid-infrared frequency comb generation," *Optics express* **19**, 6296–6302 (2011).
12. F. Adler, K. C. Cossel, M. J. Thorpe, I. Hartl, M. E. Fermann, and J. Ye, "Phase-stabilized, 1.5 W frequency comb at 2.8–4.8 μm ," *Optics letters* **34**, 1330–1332 (2009).
13. Y. Jin, S. M. Cristescu, F. J. Harren, and J. Mandon, "Two-crystal mid-infrared optical parametric oscillator for absorption and dispersion dual-comb spectroscopy," *Optics letters* **39**, 3270–3273 (2014).
14. N. Coluccelli, H. Fonnum, M. Haakestad, A. Gambetta, D. Gatti, M. Marangoni, P. Laporta, and G. Galzerano, "250-MHz synchronously pumped optical parametric oscillator at 2.25–2.6 μm and 4.1–4.9 μm ," *Optics express* **20**, 22042–22047 (2012).
15. Y. Jin, S. M. Cristescu, F. J. Harren, and J. Mandon, "Vernier effect within a versatile femtosecond optical parametric oscillator for broad-tunable, high-repetition-rate oscillator," *arXiv preprint arXiv:1510.07432* (2015).
16. G. Gagliardi and H.-P. Loock, *Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing* (Springer, 2014).
17. E. D. Black, "An introduction to Pound–Drever–Hall laser frequency stabilization," *American journal of physics* **69**, 79–87 (2001).
18. A. Khodabakhsh, C. Abd Alrahman, and A. Foltynowicz, "Noise-immune cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy," *Optics Letters* **39**, 5034–5037 (2014).
19. A. C. Johansson, J. Westberg, G. Wysocki, and A. Foltynowicz, "Optical frequency comb Faraday rotation spectroscopy," *Appl. Phys. B* **124**, 79 (2018).
20. I. Sadiq, T. Mikkonen, M. Vainio, J. Toivonen, and A. Foltynowicz, "Optical frequency comb photoacoustic spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 27849–27855 (2018).
21. F. Adler, M. J. Thorpe, K. C. Cossel, and J. Ye, "Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy: technology and applications," *Annu. Rev. Anal. Chem.* **3**, 175–205 (2010).
22. T. J. Hammond, A. K. Mills, and D. J. Jones, "Simple method to determine dispersion of high-finesse optical cavities," *Optics Express* **17**, 8998–9005 (2009).
23. A. Cygan, P. Wcisło, S. Wójtewicz, P. Masłowski, J. T. Hodges, R. Ciuryło, and D. Lisak, "One-dimensional frequency-based spectroscopy," *Optics Express* **23**, 14472–14486 (2015).
24. A. Yariv, *Quantum Electronics* (John Wiley & Sons, 1989).
25. D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel, "CW cavity ring down spectroscopy," *Chemical Physics Letters* **264**, 316–322 (1997).
26. K. K. Lehmann and D. Romanini, "The superposition principle and cavity ring-down spectroscopy," *The Journal of Chemical Physics* **105**, 10263–10277 (1996).
27. A. Cygan, D. Lisak, P. Morzyński, M. Bober, M. Zawada, E. Pazderski, and R. Ciuryło, "Cavity mode-width spectroscopy with widely tunable ultra narrow laser," *Optics express* **21**, 29744–29754 (2013).
28. G. Kowzan, D. Charczun, A. Cygan, R. S. Trawiński, D. Lisak, and P. Maślowski, "Broadband Optical Cavity Mode Measurements at Hz-Level Precision With a Comb-Based VIPA Spectrometer," *Scientific reports* **9**, 8206 (2019).
29. A. C. Johansson, L. Rutkowski, A. Filipsson, T. Hausmaninger, G. Zhao, O. Axner, and A. Foltynowicz, "Broadband calibration-free cavity-enhanced complex refractive index spectroscopy using a frequency comb," *Optics Express* **26**, 20633–20648 (2018).

30. T. Gherman and D. Romanini, "Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy," *Optics Express* **10**, 1033–1042 (2002).
31. G. Méjean, R. Grilli, C. Abd Alrahman, I. Ventrillard, S. Kassi, and D. Romanini, "A transportable spectrometer for in situ and local measurements of iodine monoxide at mixing ratios in the 10^{-14} range," *Applied Physics Letters* **100**, 251110 (2012).
32. R. Grilli, G. Méjean, C. Abd Alrahman, I. Ventrillard, S. Kassi, and D. Romanini, "Cavity-enhanced multiplexed comb spectroscopy down to the photon shot noise," *Physical Review A* **85**, 051804 (2012).
33. R. Grilli, G. Méjean, S. Kassi, I. Ventrillard, C. Abd-Alrahman, E. Fasci, and D. Romanini, "Trace measurement of BrO at the ppt level by a transportable mode-locked frequency-doubled cavity-enhanced spectrometer," *Applied Physics B* **107**, 205–212 (2012).
34. S. A. Diddams, L. Hollberg, and V. Mbele, "Molecular fingerprinting with the resolved modes of a femtosecond laser frequency comb," *Nature* **445**, 627 (2007).
35. A. J. Fleisher, B. J. Bjork, T. Q. Bui, K. C. Cossel, M. Okumura, and J. Ye, "Mid-infrared time-resolved frequency comb spectroscopy of transient free radicals," *The journal of physical chemistry letters* **5**, 2241–2246 (2014).
36. C. Gohle, B. Stein, A. Schliesser, T. Udem, and T. W. Hänsch, "Frequency comb vernier spectroscopy for broadband, high-resolution, high-sensitivity absorption and dispersion spectra," *Physical review letters* **99**, 263902 (2007).
37. M. Siciliani de Cumis, R. Eramo, N. Coluccelli, G. Galzerano, P. Laporta, and P. Cancio Pastor, "Multiplexed direct-frequency-comb Vernier spectroscopy of carbon dioxide $2\nu_1+\nu_3$ ro-vibrational combination band," *The Journal of chemical physics* **148**, 114303 (2018).
38. L. A. Sterczewski, T.-L. Chen, D. C. Ober, C. R. Markus, C. L. Canedy, I. Vurgaftman, C. Frez, J. R. Meyer, M. Okumura, and M. Bagheri, "Cavity-Enhanced Vernier Spectroscopy with a Chip-Scale Mid-Infrared Frequency Comb," *ACS Photonics* **9**, 994–1001 (2022).
39. C. Lu, J. Morville, L. Rutkowski, F. Senna Vieira, and A. Foltynowicz, "Cavity-Enhanced Frequency Comb Vernier Spectroscopy," in *Photonics* (MDPI, 2022), Vol. 9, p. 222.
40. L. Rutkowski and J. Morville, "Broadband cavity-enhanced molecular spectra from Vernier filtering of a complete frequency comb," *Optics letters* **39**, 6664–6667 (2014).
41. C. Lu, F. S. Vieira, F. M. Schmidt, and A. Foltynowicz, "Time-resolved continuous-filtering Vernier spectroscopy of H₂O and OH radical in a flame," *Optics Express* **27**, 29521–29533 (2019).
42. S. Schiller, "Spectrometry with frequency combs," *Optics letters* **27**, 766–768 (2002).
43. F. Keilmann, C. Gohle, and R. Holzwarth, "Time-domain mid-infrared frequency-comb spectrometer," *Optics letters* **29**, 1542–1544 (2004).
44. I. Coddington, N. Newbury, and W. Swann, "Dual-comb spectroscopy," *Optica* **3**, 414–426 (2016).
45. B. Bernhardt, A. Ozawa, P. Jacquet, M. Jacquety, Y. Kobayashi, T. Udem, R. Holzwarth, G. Guelachvili, T. W. Hänsch, and N. Picqué, "Cavity-enhanced dual-comb spectroscopy," *Nature Photonics* **4**, 55 (2010).
46. A. J. Fleisher, D. A. Long, Z. D. Reed, J. T. Hodges, and D. F. Plusquellic, "Coherent cavity-enhanced dual-comb spectroscopy," *Optics express* **24**, 10424–10434 (2016).
47. N. Hoghooghi, R. J. Wright, A. S. Makowiecki, W. C. Swann, E. M. Waxman, I. Coddington, and G. B. Rieker, "Broadband coherent cavity-enhanced dual-comb spectroscopy," *Optica* **6**, 28–33 (2019).
48. J. Mandon, G. Guelachvili, and N. Picqué, "Fourier transform spectroscopy with a laser frequency comb," *Nature Photonics* **3**, 99 (2009).
49. N. de Oliveira, M. Roudjane, D. Joyeux, D. Phalippou, J.-C. Rodier, and L. Nahon, "High-resolution broadbandwidth Fourier-transform absorption spectroscopy in the VUV range down to 40 nm," *Nature Photon* **5**, 149–153 (2011).
50. O. Pirali, M. Goubet, T. R. Huet, R. Georges, P. Soulard, P. Asselin, J. Courbe, P. Roy, and M. Vervloet, "The far infrared spectrum of naphthalene characterized by high resolution synchrotron FTIR

- spectroscopy and anharmonic DFT calculations," *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 10141–10150 (2013).
51. K. Gerwert, "Molecular reaction mechanisms of proteins as monitored by time-resolved FTIR spectroscopy," *Current Opinion in Structural Biology* **3**, 769–773 (1993).
 52. N. Picqué and G. Guelachvili, "High-information time-resolved Fourier transform spectroscopy at work," *Applied optics* **39**, 3984–3990 (2000).
 53. S. P. Davis, M. C. Abrams, and J. W. Brault, *Fourier Transform Spectrometry* (Elsevier, 2001).
 54. P. R. Griffiths and J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. (John Wiley & Sons, 2007), Vol. 171.
 55. M. Zeitouny, P. Balling, P. K en, P. Ma ika, R. C. Horsten, S. T. Persijn, H. P. Urbach, and N. Bhattacharya, "Multi-correlation Fourier transform spectroscopy with the resolved modes of a frequency comb laser," *Annalen der Physik* **525**, 437–442 (2013).
 56. P. Maslowski, K. F. Lee, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, G. Kowzan, L. Rutkowski, A. A. Mills, C. Mohr, J. Jiang, and M. E. Fermann, "Surpassing the path-limited resolution of Fourier-transform spectrometry with frequency combs," *Physical Review A* **93**, 021802 (2016).
 57. L. Rutkowski, A. C. Johansson, D. Valiev, A. Khodabakhsh, A. Tkacz, F. M. Schmidt, and A. Foltynowicz, "Detection of OH in an atmospheric flame at 1.5 μm using optical frequency comb spectroscopy," *Photonics letters of Poland* **8**, 110–112 (2016).
 58. L. Rutkowski, A. Foltynowicz, F. M. Schmidt, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, A. A. Kyuberis, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, S. N. Yurchenko, and J. Tennyson, "An experimental water line list at 1950 K in the 6250–6670 cm^{-1} region," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **205**, 213–219 (2018).
 59. L. Rutkowski, P. Masłowski, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, and A. Foltynowicz, "Optical frequency comb Fourier transform spectroscopy with sub-nominal resolution and precision beyond the Voigt profile," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **204**, 63–73 (2018).
 60. I. Silander, T. Hausmaninger, W. Ma, P. Ehlers, and O. Axner, "Doppler-broadened noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry down to $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$: implementation of a 50,000 finesse cavity," *Optics Letters* **40**, 2004–2007 (2015).
 61. L. Rutkowski, A. C. Johansson, G. Zhao, T. Hausmaninger, A. Khodabakhsh, O. Axner, and A. Foltynowicz, "Sensitive and broadband measurement of dispersion in a cavity using a Fourier transform spectrometer with kHz resolution," *Optics express* **25**, 21711–21718 (2017).
 62. R. Engeln and G. Meijer, "A Fourier transform cavity ring down spectrometer," *Review of scientific instruments* **67**, 2708–2713 (1996).
 63. M. J. Thorpe, K. D. Moll, R. J. Jones, B. Safdi, and J. Ye, "Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection," *Science* **311**, 1595–1599 (2006).
 64. D. Lisak, D. Charczun, A. Nishiyama, T. Voumard, T. Wildi, G. Kowzan, V. Brasch, T. Herr, A. J. Fleisher, and J. T. Hodges, "Dual-comb cavity ring-down spectroscopy," *Scientific Reports* **12**, 1–14 (2022).
 65. G. Kowzan, H. Cybulski, P. Wcislo, M. Slowiński, A. Viel, P. Maslowski, and F. Thibault, "Subpercent agreement between ab initio and experimental collision-induced line shapes of carbon monoxide perturbed by argon," *Physical Review A* **102**, 012821 (2020).
 66. M. Rey, A. V. Nikitin, Y. L. Babikov, and V. G. Tyuterev, "TheoReTS—An information system for theoretical spectra based on variational predictions from molecular potential energy and dipole moment surfaces," *Journal of Molecular Spectroscopy* **327**, 138–158 (2016).
 67. L. S. Rothman, I. E. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. I. Perevalov, S. A. Tashkun, and J. Tennyson, "HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111**, 2139–2150 (2010).
 68. J. Tennyson, S. N. Yurchenko, A. F. Al-Refaie, E. J. Barton, K. L. Chubb, P. A. Coles, S. Diamantopoulou, M. N. Gorman, C. Hill, and A. Z. Lam, "The ExoMol database: molecular line lists for exoplanet and other hot atmospheres," *Journal of Molecular Spectroscopy* **327**, 73–94 (2016).

69. V. Wakelam, E. Herbst, J.-C. Loison, I. W. M. Smith, V. Chandrasekaran, B. Pavone, N. G. Adams, M.-C. Bacchus-Montabonel, A. Bergeat, and K. Béroff, "A kinetic database for astrochemistry (KIDA)," *The Astrophysical Journal Supplement Series* **199**, 21 (2012).
70. M.-L. Dubernet, B. K. Antony, Y.-A. Ba, Y. L. Babikov, K. Bartschat, V. Boudon, B. J. Braams, H.-K. Chung, F. Daniel, and F. Delahaye, "The virtual atomic and molecular data centre (VAMDC) consortium," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **49**, 074003 (2016).
71. D. Albert, B. K. Antony, Y. A. Ba, Y. L. Babikov, P. Bollard, V. Boudon, F. Delahaye, G. Del Zanna, M. S. Dimitrijević, and B. J. Drouin, "A decade with VAMDC: Results and ambitions," *Atoms* **8**, 76 (2020).
72. D. Nesvorný and A. Morbidelli, "Mass and orbit determination from transit timing variations of exoplanets," *The Astrophysical Journal* **688**, 636 (2008).
73. M. R. Swain, G. Vasisht, and G. Tinetti, "The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet," *Nature* **452**, 329–331 (2008).
74. P. Giacobbe, M. Brogi, S. Gandhi, P. E. Cubillos, A. S. Bonomo, A. Sozzetti, L. Fossati, G. Guilluy, I. Carleo, and M. Rainer, "Five carbon-and nitrogen-bearing species in a hot giant planet's atmosphere," *Nature* **592**, 205–208 (2021).
75. Bacmann, A., Taquet, V., Faure, A., Kahane, C., and Ceccarelli, C., "Detection of complex organic molecules in a prestellar core: a new challenge for astrochemical models," *A&A* **541**, L12 (2012).
76. B. A. McGuire, "2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules," *The Astrophysical Journal Supplement Series* **239**, 17 (2018).
77. I. R. Cooke and I. R. Sims, "Experimental Studies of Gas-Phase Reactivity in Relation to Complex Organic Molecules in Star-Forming Regions," *ACS Earth Space Chem.* **3**, 1109–1134 (2019).
78. K. M. Hickson and A. Bergeat, "Low temperature kinetics of unstable radical reactions," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 12057–12069 (2012).
79. A. J. Ocaña, S. Blázquez, A. Potapov, B. Ballesteros, A. Canosa, M. Antiñolo, L. Vereecken, J. Albaladejo, and E. Jiménez, "Gas-phase reactivity of CH₃OH toward OH at interstellar temperatures (11.7–177.5 K): experimental and theoretical study," *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 6942–6957 (2019).
80. C. Berteloite, M. Lara, A. Bergeat, S. D. Le Picard, F. Dayou, K. M. Hickson, A. Canosa, C. Naulin, J.-M. Launay, and I. R. Sims, "Kinetics and Dynamics of the S(D₂¹)+H₂→ SH+H Reaction at Very Low Temperatures and Collision Energies," *Physical Review Letters* **105**, 203201 (2010).
81. N. Suas-David, S. Thawoos, and A. Suits, "A uniform flow-cavity ring-down spectrometer (UF-CRDS): A new setup for spectroscopy and kinetics at low temperature," *The Journal of Chemical Physics* **151**, 244202 (2019).
82. E. Dudás, N. Suas-David, S. Brahmachary, V. Kulkarni, A. Benidar, S. Kassi, C. Charles, and R. Georges, "High-temperature hypersonic Laval nozzle for non-LTE cavity ringdown spectroscopy," *The Journal of Chemical Physics* **152**, 134201 (2020).
83. S. D. Le Picard, M. Tizniti, A. Canosa, I. R. Sims, and I. W. Smith, "The thermodynamics of the elusive HO₃ radical," *Science* **328**, 1258–1262 (2010).
84. K. M. Douglas, M. A. Blitz, W. Feng, D. E. Heard, J. M. Plane, H. Rashid, and P. W. Seakins, "Low temperature studies of the rate coefficients and branching ratios of reactive loss vs quenching for the reactions of ¹CH₂ with C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂," *Icarus* **321**, 752–766 (2019).
85. J. P. Messinger, D. Gupta, I. R. Cooke, M. Okumura, and I. R. Sims, "Rate Constants of the CN+ Toluene Reaction from 15 to 294 K and Interstellar Implications," *The Journal of Physical Chemistry A* **124**, 7950–7958 (2020).
86. O. Durif, M. Capron, J. P. Messinger, A. Benidar, L. Biennier, J. Bourgalais, A. Canosa, J. Courbe, G. A. Garcia, and J.-F. Gil, "A new instrument for kinetics and branching ratio studies of gas phase collisional processes at very low temperatures," *Review of Scientific Instruments* **92**, 014102 (2021).
87. J. Bourgalais, M. Capron, R. K. A. Kailasanathan, D. L. Osborn, K. M. Hickson, J.-C. Loison, V. Wakelam, F. Goulay, and S. D. Le Picard, "The C(³P)+NH₃ reaction in interstellar chemistry. I. Investigation of the product formation channels," *The Astrophysical Journal* **812**, 106 (2015).

88. S. Soorkia, C.-L. Liu, J. D. Savee, S. J. Ferrell, S. R. Leone, and K. R. Wilson, "Airfoil sampling of a pulsed Laval beam with tunable vacuum ultraviolet synchrotron ionization quadrupole mass spectrometry: Application to low-temperature kinetics and product detection," *Review of Scientific Instruments* **82**, 124102 (2011).
89. C. Abeysekera, B. Joalland, N. Ariyasingha, L. N. Zack, I. R. Sims, R. W. Field, and A. G. Suits, "Product Branching in the Low Temperature Reaction of CN with Propyne by Chirped-Pulse Microwave Spectroscopy in a Uniform Supersonic Flow," *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1599–1604 (2015).
90. B. M. Broderick, N. Suas-David, N. Dias, and A. G. Suits, "Isomer-specific detection in the UV photodissociation of the propargyl radical by chirped-pulse mm-wave spectroscopy in a pulsed quasi-uniform flow," *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 5517–5529 (2018).
91. T. S. Hearne, O. Abdelkader Khedaoui, B. M. Hays, T. Guillaume, and I. R. Sims, "A novel Ka-band chirped-pulse spectrometer used in the determination of pressure broadening coefficients of astrochemical molecules," *J. Chem. Phys.* **153**, 084201 (2020).
92. B. M. Hays, D. Gupta, T. Guillaume, O. Abdelkader Khedaoui, I. R. Cooke, F. Thibault, F. Lique, and I. R. Sims, "Collisional excitation of HNC by He found to be stronger than for structural isomer HCN in experiments at the low temperatures of interstellar space," *Nat. Chem.* 1–5 (2022).
93. E. Assaf, L. Sheps, L. Whalley, D. Heard, A. Tomas, C. Schoemaeker, and C. Fittschen, "The Reaction between CH₃O₂ and OH Radicals: Product Yields and Atmospheric Implications," *Environ. Sci. Technol.* **51**, 2170–2177 (2017).
94. S. S. Brown, A. R. Ravishankara, and H. Stark, "Simultaneous kinetics and ring-down: rate coefficients from single cavity loss temporal profiles," *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 7044–7052 (2000).
95. M. Louviot, N. Suas-David, V. Boudon, R. Georges, M. Rey, and S. Kassı, "Strong thermal nonequilibrium in hypersonic CO and CH₄ probed by CRDS," *The Journal of chemical physics* **142**, 214305 (2015).
96. E. Dudás, "Non-LTE spectroscopy of methane in hypersonic flow for the characterisation of hot Jupiters," PhD Thesis, Université Rennes 1 (2021).
97. S. Kassı, B. Gao, D. Romanini, and A. Campargue, "The near-infrared (1.30–1.70 μm) absorption spectrum of methane down to 77 K," *Physical chemistry chemical physics* **10**, 4410–4419 (2008).
98. A. Foltynowicz, L. Rutkowski, I. Silander, A. C. Johansson, V. S. de Oliveira, O. Axner, G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, and K. K. Lehmann, "Sub-Doppler double-resonance spectroscopy of methane using a frequency comb probe," *Physical Review Letters* **126**, 063001 (2021).
99. A. Foltynowicz, L. Rutkowski, I. Silander, A. C. Johansson, V. S. de Oliveira, O. Axner, G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, and K. K. Lehmann, "Measurement and assignment of double-resonance transitions to the 8900–9100 cm⁻¹ levels of methane," *Physical Review A* **103**, 022810 (2021).
100. D. Patterson, E. Tsikata, and J. M. Doyle, "Cooling and collisions of large gas phase molecules," *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 9736–9741 (2010).
101. A. Libert, "Design and fabrication of instruments for broadband spectroscopy of cold molecules," PhD Thesis, UCLouvain (2022).
102. M. J. Thorpe, F. Adler, K. C. Cossel, M. H. G. de Miranda, and J. Ye, "Tomography of a supersonically cooled molecular jet using cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy," *Chemical Physics Letters* **468**, 1–8 (2009).
103. B. Spaun, P. B. Changala, D. Patterson, B. J. Bjork, O. H. Heckl, J. M. Doyle, and J. Ye, "Continuous probing of cold complex molecules with infrared frequency comb spectroscopy," *Nature* **533**, 517 (2016).
104. P. B. Changala, M. L. Weichman, K. F. Lee, M. E. Fermann, and J. Ye, "Rovibrational quantum state resolution of the C₆₀ fullerene," *Science* **363**, 49–54 (2019).
105. J. Bourgalais, V. Roussel, M. Capron, A. Benidar, A. W. Jasper, S. J. Klippenstein, L. Biennier, and S. D. Le Picard, "Low temperature kinetics of the first steps of water cluster formation," *Physical review letters* **116**, 113401 (2016).
106. M. Lippe, S. Chakrabarty, J. J. Ferreira, K. K. Tanaka, and R. Signorell, "Water nucleation at extreme supersaturation," *The Journal of chemical physics* **149**, 244303 (2018).

107. C. Li, M. Lippe, J. Krohn, and R. Signorell, "Extraction of monomer-cluster association rate constants from water nucleation data measured at extreme supersaturations," *The Journal of chemical physics* **151**, 094305 (2019).
108. N. Suas-David, T. Vanfleteren, T. Foldes, S. Kassi, R. Georges, and M. Herman, "The Water Dimer Investigated in the ^2OH Spectral Range Using Cavity Ring-Down Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 10022–10034 (2015).
109. E. Herbst and E. F. Van Dishoeck, "Complex organic interstellar molecules," *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **47**, 427–480 (2009).
110. R. J. Shannon, M. A. Blitz, A. Goddard, and D. E. Heard, "Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling," *Nature chemistry* **5**, 745 (2013).
111. A. Potapov, A. Canosa, E. Jiménez, and B. Rowe, "Uniform supersonic chemical reactors: 30 years of astrochemical history and future challenges," *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 8618–8640 (2017).
112. I. W. Smith and B. R. Rowe, "Reaction kinetics at very low temperatures: laboratory studies and interstellar chemistry," *Accounts of Chemical Research* **33**, 261–268 (2000).
113. B. R. Rowe, A. Canosa, and D. E. Heard, *Uniform Supersonic Flows in Chemical Physics: Chemistry Close to Absolute Zero Studied Using the CRESU Method* (WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2022).
114. H. Sabbah, L. Biennier, I. R. Sims, Y. Georgievskii, S. J. Klippenstein, and I. W. Smith, "Understanding reactivity at very low temperatures: The reactions of oxygen atoms with alkenes," *Science* **317**, 102–105 (2007).
115. B. J. Bjork, T. Q. Bui, O. H. Heckl, P. B. Changala, B. Spaun, P. Heu, D. Follman, C. Deutsch, G. D. Cole, and M. Aspelmeyer, "Direct frequency comb measurement of $\text{OD} + \text{CO} \rightarrow \text{DOC O}$ kinetics," *Science* **354**, 444–448 (2016).
116. T. Q. Bui, B. J. Bjork, P. B. Changala, O. H. Heckl, B. Spaun, and J. Ye, " $\text{OD} + \text{CO} \rightarrow \text{D} + \text{CO}_2$ branching kinetics probed with time-resolved frequency comb spectroscopy," *Chemical Physics Letters* **683**, 91–95 (2017).
117. T. Q. Bui, B. J. Bjork, P. B. Changala, T. L. Nguyen, J. F. Stanton, M. Okumura, and J. Ye, "Direct measurements of DOC O isomers in the kinetics of $\text{OD} + \text{CO}$," *Science advances* **4**, eaao4777 (2018).
118. I. R. Sims, J.-L. Queffelec, D. Travers, B. R. Rowe, L. B. Herbert, J. Karthäuser, and I. W. M. Smith, "Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures," *Chemical Physics Letters* **211**, 461–468 (1993).
119. C. Vastel, J.-C. Loison, V. Wakelam, and B. Lefloch, "Isocyanogen formation in the cold interstellar medium," *Astronomy & Astrophysics* **625**, A91 (2019).
120. A. Khodabakhsh, V. Ramaiah-Badarla, L. Rutkowski, A. C. Johansson, K. F. Lee, J. Jiang, C. Mohr, M. E. Fermann, and A. Foltynowicz, "Fourier transform and Vernier spectroscopy using an optical frequency comb at 3–5.4 μm ," *Optics letters* **41**, 2541–2544 (2016).

VI. CV Lucile Rutkowski

Née à L'Isle-Adam, France

le 31 Décembre 1988, 33 ans

Nationalité : française

Pacsée, sans enfant

Adresse personnelle : 15 allée Roger Barbé,

35136 Saint Jacques de la Lande

Département de Physique Moléculaire

Institut de Physique de Rennes,

Université de Rennes 1, campus Beaulieu

263 avenue du Général Leclerc,

35 042 Rennes CEDEX

Section CNU 30

Section CNRS

04[mailto:lucile.rutkowski@univ-](mailto:lucile.rutkowski@univ-rennes1.fr)

rennes1.fr

Emplois

- 2018 –** **Chargée de Recherche CNRS** département de physique moléculaire
Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes 1, France
- 2017 – 2018** **Chercheuse postdoctorale** groupe de Marco A. Marangoni
Polytechnique de Milan, Lecco, Italie
- 2014 – 2017** **Chercheuse postdoctorale** groupe d'Aleksandra Foltynowicz
Département de Physique, Université d'Umeå, Suède
- 2012 – 2014** **Doctorante** groupe de Spectroscopie Moléculaire
Institut Lumière Matière, Université de Lyon 1, France

Diplômes

- Doctorat de Physique**
2014 Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon1, Villeurbanne
« *Couplage Vernier d'un peigne de fréquences femtoseconde dans une cavité optique pour la spectroscopie moléculaire très large bande* »
Directeur de thèse : Jérôme Morville <http://www.theses.fr/2014LYO10229>
- Master**
2011 Physique Atomique et Moléculaire et Optique
Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

Collaborations

Aleksandra Foltynowicz, Umeå University, Suède

Piotr Masłowski et Piotr Wcisło, Nicolaus Copernicus University, Toruń, Pologne

Olivier Guaitella, LPP, Palaiseau, France

Jérémy Bourgalais et Olivier Herbinet, LRGP, Nancy, France

Marco Marangoni, Davide Gatti et Marco Lamperti, Politecnico di Milano, Italie

Financements

En tant que porteuse du projet

2020-2024 : **365k€ projet ANR Jeune Chercheuse CECOSA, ANR-19-CE30-0038-01**

2020-2023 : 115k€ allocation doctorale (salaire doctorant)

2020 : 1k€ PHC Maupertuis – échange avec le VTT Helsinki, Finlande

65k€ FEI, Institut National de Physique CNRS, financement d'équipement

2019 : 20k€ Thomas Jefferson fund en partenariat avec Fabien Goulay (Western Virginia Univ.)

13k€ Défis scientifique UR1 – financement d'équipement et fonctionnement

40k€ Aide à l'installation scientifique métropole de Rennes – équipement

13k€ Boost Europe région Bretagne – financement de voyages scientifiques

25k€ Appel à projet spécifique Institut de Physique CNRS – équipement

Autres

2021-2025 : ANR Franco-Russe TEMMEX, ANR-21-CE30-0053-02 (resp. scientifique Mickael Rey et porté pour l'IPR par Robert Georges)

2020-2024 : ANR projet de recherche collaborative FULLDIBS, ANR-20-CE31-0014-01 (resp. scientifique Robert Georges, IPR)

2019-2020 : 3k€ PHC Polonium (porté par Franck Thibault, IPR, et Piotr Wcisło, Toruń)

Encadrement

2021 : ateliers « Préparation à l'encadrement des doctorant·e·s » UR 1/Adoc Métis

2020 : formation « Accompagnement des encadrant·e·s de doctorant·e·s » UR 1 / Adoc Métis

Doctorants :

- 2021-2024 : Solène Perot (co-encadrante 50% avec R. Georges 50%), « *Comprendre les exoplanètes de type Jupiter-chauds : spectroscopie haute sensibilité de molécules hors équilibre* »
- 2021-2024 : Julien Lecomte (co-encadrante à 30% avec R. Georges 70%), « *Diagnostic optique de propulseurs spatiaux pour CubeSats* »
- 2020-2023 : Romain Dubroeuq (co-encadrante à 90% avec R. Georges 10%), « *Spectroscopie par peigne de fréquence pour la détection en écoulement supersonique uniforme* »

Etudiants M2 :

- 2021 : Antoine Lemoine et Brieg Le Corr (M2 Photonique, UR1) - *Spectroscopie à transformée de Fourier en cavité optique et détection auto-équilibrée.*
- 2020 : Théo Josse (M2 Photonique, UR1) - *Montage d'un auto-corrélateur optique.*
- 2020: Karl Bourumeau (M2 Photonique, UR1) - *Asservissement Pound-Drever-Hall.*
- 2020 : Paul Massiot (M2 Photonique, UR1) - *Spectrométrie à transformée de Fourier.*

Comités et Evaluations

Comité scientifique de conférences internationales

2023 : CLEO-EQEC Europe, panel 'ED – Precision Metrology and Frequency Combs'

2020, 2021 & 2022 : CLEO, panel 'Active Optical Sensing' (S&I13)

2021 : Optical Sensors and Sensing, panel 'Fourier transform spectroscopy'

Organisatrice des Journées de Spectroscopie Moléculaire 2021 (conférence nationale)

Relecture et expertise scientifique

3 à 4 articles par an dans des journaux à comité de lecture, incluant : Science Advances, Optica, Optics Letters, Journal of Molecular Spectroscopy, Optics Express, Sensors

Programmes nationaux : Experte pour le Centre National Scientifique de Pologne (AAP 2020 et 2021 PRELUDIUM et OPUS)

Participation aux jurys de deux concours de recrutement pour les postes MCF à l'Université du Littoral-Côte d'Opale - Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère en 2021 et 2022

Diffusion et Rayonnement

Séminaires

- Université de Vienne, Autriche, Mars 2020, à l'invitation d'Oliver Heckl
- Université Nicolaus Copernicus, Toruń, Pologne, Décembre 2019, à l'invitation de Piotr Wcisło
- Polytechnique Wroclawska, Wrocław, Pologne, Octobre 2019, à l'invitation de Grzegorz Soboń
- Polytechnique de Milan, Italie, Octobre 2017, à l'invitation de Marco Marangoni
- Institut de Physique de Rennes, France, Avril 2017, à l'invitation de Robert Georges
- Université d'Umeå, Suède, Juin 2014, à l'invitation d'Aleksandra Foltynowicz

Participation à des réseaux de recherche

Je fais partie du réseau de recherche international (IRN CNRS) « Quantitative detection of molecular and radical trace species » QUADMARTS, ainsi que du groupement de recherche (GDR CNRS) « Edifices Moléculaires Isolés et Environnés » EMIE.

Jury de thèses

- 2021 : Alexis Libert, « *Design and fabrication of instruments for broadband spectroscopy of cold molecules* » Université Catholique de Louvain-la-Neuve, Belgique
- 2021 : Théo Guillaume, « *Construction of an E-band chirped-pulse spectrometer and application to the measurement of low temperature collisional processes of astrochemical interest* » Institut de Physique de Rennes, France
- 2021 : Hector Alvarez Matinez, « *Caractérisation des mesures par peigne de fréquences optiques et transfert de pureté spectrale à des horloges atomiques optiques* » SYRTE, Paris, France

- 2019 : Léo Djevarhidjian, « Spectroscopie à double peigne de fréquences n'utilisant qu'une seule source laser. » Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, Grenoble, France

Présentations et cours invités (en tant qu'oratrice)

- I. *Lecture: Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy*
14th Cavity Enhanced Spectroscopy Meeting, Lecco, Italie, 2022
- II. *Gas sensing using Fourier transform spectroscopy based on optical frequency combs*
Workshop on high-end optical spectroscopy, Londres, Royaume-Unis, 2020
- III. *Recent advances in near-infrared precision spectroscopy for laboratory astrophysics*
Virtual Optical Sensors and Sensing Congress, 2020
- IV. *Near infrared spectroscopy at high temperature for laboratory astrophysics*
9th International Workshop and Summer School on Plasma Spectroscopy, Greifswald, Allemagne, 2020
- V. *Recent advances in near-infrared precision spectroscopy for laboratory astrophysics*
Optical Sensors and Sensing Congress, Vancouver, Canada, 2020
- VI. *Lecture: Optical frequency comb spectroscopy*
International Low Temperature Plasma Summer School, Bad Honnef, Allemagne, 2019
- VII. *Precise and sensitive absorption spectroscopy using Fourier transform and Vernier spectrometers based on optical frequency combs*
Frontiers on Low Temperature Plasma Diagnostics, Bad Honnef, Allemagne, 2019
- VIII. *Comb-based Fourier transform and comb-referenced coherent Raman precision spectroscopy*
Light, Energy and Environment Congress, Singapour, 2018.
- IX. *Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy in the near- and mid-infrared*
Optical Frequency Comb Workshop, Helsinki, Finlande, 2016.
- X. *Cavity-enhanced Fourier transform and Vernier spectroscopy with optical frequency combs*
- XI. *Frontier in Optics*, Rochester, New-York, 2016.

Présentations orales dans des conférences internationales

- *Meeting on Cavity Enhanced Spectroscopy, Lecco, Italie, 2022*
- *Optica Conference on Lasers and Electro-Optics, San Jose, Californie, 2022*
- *OSA Optical Sensors and Sensing Congress, Fourier Transform Spectroscopy, online, 2021*
- *Master class of the International Low Temperature Plasma School, Bad Honnef, Allemagne, 2019*
- *Workshop QUADMARTS, Nancy, 2019*
- *Frontiers on Low Temperature Plasma Diagnostics, Bad Honnef, Allemagne, 2019*
- *Workshop QUADMARTS, Caltech, Californie, 2018*
- *Light, Energy and the Environment Congress, Singapour, 2018*
- *Field Laser Applications in Industry and Research, Assise, Italie, 2018*

- *Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe-EQEC, Munich, Allemagne, 2017*
- *Meeting on Cavity Enhanced Spectroscopy, Egmond aan Zee, Pays-Bas, 2017*
- *Field Laser Applications in Industry and Research, Aix-les-Bains, France, 2016*
- *70th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Urbana-Champaign, Illinois, 2015*
- *Meeting on Cavity Enhanced Spectroscopy, Boulder, Colorado, 2015*
- *OSA Conference on Lasers and Electro-Optics, San Jose, Californie, 2015*
- *Meeting on Cavity Enhanced Spectroscopy, Naples, Italie, 2013*

Publications

Indicateurs bibliométriques

H-index (Web of Science) = 11 ; 370 citations depuis 2015 (le 1er Juin 2022).

Journaux scientifiques à comité de lecture

18 publications dans des revues de rang A (6 en tant que première auteure, 1 en tant qu'auteur correspondant*, les noms des doctorants co-encadrés sont soulignés).

1. *Optical frequency comb Fourier transform cavity ring-down spectroscopy*, R. Dubroeuq, L. Rutkowski*, Opt. Express, **30** (8), 13594-13602 (2022) – arXiv 2201.11725
2. *Cavity-enhanced frequency comb Vernier spectroscopy*, C. Lu, J. Morville, L. Rutkowski, F. Senna Vieira, A. Foltynowicz, Photonics, **9** (4), 222 (2022)
3. *Sub-Doppler Double-Resonance Spectroscopy of Methane Using a Frequency Comb Probe*, A. Foltynowicz, L. Rutkowski, I. Silander, A. C. Johansson, V. Silva de Oliveira, O. Axner, G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, K. K. Lehmann, Phys. Rev. Lett., **126**, 063001 (2021) – arXiv 2001.08781
4. *Measurement and assignment of double-resonance transitions to the 8900–9100 cm⁻¹ levels of methane*, A. Foltynowicz, L. Rutkowski, I. Silander, A. C. Johansson, V. Silva de Oliveira, O. Axner, G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, K. K. Lehmann, Phys. Rev. A, **103**, 022810 (2021) – arXiv 2001.08781
5. *A new instrument for kinetics and branching ratio studies of gas phase collisional processes at very low temperatures*, O. Durif, M. Capron, J. P. Messinger, A. Benidar, L. Biennier, J. Bourgalais, A. Canosa, J. Courbe, G. A. Garcia, J. F. Gil, L. Nahon, M. Okumura, L. Rutkowski, I. R. Sims, J. Thiévin, S. D. Le Picard, Rev. Sci. Instr., **92**, 014102 (2021) – arXiv 2012.00374v1
6. *Broadband calibration-free complex refractive index spectroscopy via measurement of cavity modes using a comb-based Fourier transform spectrometer*, A. C. Johansson, L. Rutkowski, A. Filipsson, T. Hausmaninger, G. Zhao, O. Axner, A. Foltynowicz, Opt. Express, **26** (16), 20633-20648 (2018) – arXiv 1805.00799

7. *An all-fiber mid-infrared source tunable from 6 to 9 μm based on difference frequency generation in OP-GaP crystal*, J. Sotor, T. Martynkien, P. G. Schunemann, P. Mergo, L. Rutkowski, G. Soboń, Opt. Express, **26** (9), 11756-11763 (2018)
8. *An experimental water line list at 1950 K in the 6250 – 6670 cm^{-1} region*, L. Rutkowski, A. Foltynowicz, F. Schmidt, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, A. Kyuberis, N. Zobov, O. L. Polyansky, S. Yurchenko, J. Tennyson, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **205**, 213-219 (2018) – arXiv 1712.09406
9. *Optical frequency comb Fourier transform spectroscopy with sub-nominal resolution*, L. Rutkowski, P. Maślowski, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, and A. Foltynowicz, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **204**, 63-73 (2018) – arXiv 1610.04808
10. *Sensitive and broadband measurement of dispersion in a cavity using a Fourier transform spectrometer with kHz resolution*, L. Rutkowski, A. C. Johansson, G. Zhao, T. Hausmaninger, A. Khodabakhsh, O. Axner, A. Foltynowicz, Opt. Express, **25** (18), 21711-21718 (2017) – arXiv 1705.04729
11. *Mid-infrared continuous-filtering Vernier spectroscopy using a doubly resonant parametric oscillator*, A. Khodabakhsh, L. Rutkowski, J. Morville, and A. Foltynowicz, Appl. Phys. B, FLAIR issue, **123**, 210 (2017) – arXiv 1702.00396
12. *High power frequency comb source tunable from 2.8 to 4.2 μm based on difference frequency generation pumped by an Yb-doped fiber laser*, G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, L. Rutkowski, and A. Foltynowicz, Opt. Letters, **42** (9), 1748-1751 (2017) – arXiv 1703.03277
13. *Lineshape of Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical Frequency Comb Spectroscopy Signals*, A. C. Johansson, L. Rutkowski, A. Khodabakhsh, R. Badarla-Venkata, and A. Foltynowicz, J. Opt. Soc. Am. B, **34** (2), 358-365 (2017) – arXiv 1609.06443
14. *Continuous Vernier filtering of a frequency comb for broadband cavity-enhanced molecular spectroscopy*, L. Rutkowski, and J. Morville, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **187**, 204-214 (2017) – arXiv 1603.03004
15. *Detection of OH in an atmospheric flame at 1.5 μm using optical frequency comb spectroscopy*, L. Rutkowski, A. C. Johansson, D. Valiev, A. Khodabakhsh, A. Tkacz, F. M. Schmidt, and A. Foltynowicz, Photonics Letters of Poland, **8** (4), 110-112 (2016)
16. *Fourier transform and Vernier spectroscopy using an optical frequency comb at 3-5.4 μm* , A. Khodabakhsh, V. Ramaiah-Badarla, L. Rutkowski, A. C. Johansson, K. F. Lee, J. Jiang, C. Mohr, M. E. Fermann, and A. Foltynowicz, Opt. Letters, **41** (11), 2541-2544 (2016) – arXiv 1603.09680

17. *Surpassing the path-limited resolution of Fourier-transform spectrometry with frequency combs*, P. Maślowski, K. F. Lee, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, G. Kowzan, L. Rutkowski, A. A. Mills, C. Mohr, M. E. Fermann, and A. Foltynowicz, Phys. Rev. A, 93, 021802(R) (2016) – arXiv 1505.07706
18. *Broadband cavity-enhanced molecular spectroscopy from Vernier filtering of a complete frequency comb*, L. Rutkowski, and J. Morville, Opt. Letters, **39** (23), 6664-6667 (2014)

Actes de conférences

26 publications dans des revues de rang A (6 en tant que premier auteur, 3 en tant qu'auteur correspondant*, les noms des doctorants co-encadrés sont soulignés).

- i. *Fourier transform cavity ring-down spectroscopy using an optical frequency comb source*, R. Dubroeuq, L. Rutkowski*, CLEO: 2022, OSA Technical Digest (online), Science and Innovations, paper SF2F.2
- ii. *Cavity ring-down spectroscopy of methane in hypersonic Laval expansions*, E. Dudás, S. Kassi, S. Perot, C. Charles, L. Rutkowski, R. Georges, CLEO: 2022, OSA Technical Digest (online), Science and Innovations, paper SF4O.3
- iii. *Measurement and Assignment of Hot-Band Methane Transitions with Sub-MHz Accuracy*, V. Silva de Oliveira, I. Silander, L. Rutkowski, G. Soboń, O. Axner, K. K. Lehmann, A. Foltynowicz, , CLEO: 2022, OSA Technical Digest (online), Science and Innovations, paper SM3F.7
- iv. *Optical frequency comb cavity ring-down spectroscopy using a time-resolved Fourier transform spectrometer*, R. Dubroeuq, A. Gluszek, G. Soboń, L. Rutkowski*, Optical Sensors and Sensing Congress 2021, Fourier Transform Spectroscopy, paper JT2E.4
- v. *Comb-calibrated Stimulated-Raman Spectroscopy of H₂*, M. Lamperti, L. Rutkowski, D. Ronchetti, D. Gatti, R. Gotti, G. Cerullo, F. Thibault, H. Jóźwiak, S. Wójtewicz, P. Maślowski, P. Wcisło, D. Polli, M. Marangoni, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (2021), paper ed_3_2
- vi. *Double-Resonance Spectroscopy of Methane Using a Comb Probe*, V. Silva de Oliveira, I. Silander, L. Rutkowski, A. C. Johansson, G. Soboń, O. Axner, K. K. Lehmann, A. Foltynowicz, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (2021), paper ed_3_1
- vii. *Cavity ring-down Fourier transform spectroscopy based on a near infrared optical frequency comb*, R. Dubroeuq, A. Gluszek, G. Soboń, L. Rutkowski*, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (2021), paper ed_p_1
- viii. *Optical-Optical Double-Resonance Spectroscopy of Methane Using a Cavity-Enhanced Comb Probe*, V. Silva de Oliveira, I. Silander, L. Rutkowski, G. Soboń, O. Axner, K. K. Lehmann, A. Foltynowicz, CLEO: 2021, OSA Technical Digest (online), Science and Innovations, paper SM1C.3

- ix. *Comb-referenced Stimulated Raman Spectrometer: Application to the Collisional Physics of H₂*, M. Lamperti, L. Rutkowski, D. Ronchetti, D. Gatti, R. Gotti, G. Cerullo, F. Thibault, H. Jóźwiak, S. Wójtewicz, P. Maślowski, P. Wcisło, D. Polli, M. Marangoni, CLEO: 2021, OSA Technical Digest (online), Science and Innovations, paper SM1C.6
- x. *Recent Advances in Near Infrared Precision Spectroscopy for Laboratory Astrophysics*, L. Rutkowski*, R. Georges, G. Soboń, Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis 2020, paper LTu3C.1
- xi. *Sub-Doppler Double-Resonance Spectroscopy of Methane Using a Frequency Comb Probe*, A. Foltynowicz, L. Rutkowski, I. Silander, A. C. Johansson, V. Silva de Oliveira, O. Axner, G. Soboń, T. Martynkien, P. Mergo, K. K. Lehmann, CLEO: 2020, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2020), paper STu4N.1
- xii. *Stimulated Raman spectroscopy of H₂ with absolute frequency calibration*, M. Lamperti, L. Rutkowski, H. Jozwiak, S. Wojtewicz, D. Gatti, P. Wcislo, F. Thibault, R. Gotti, P. Maslowski, G. Cerullo, D. Polli, M. Marangoni, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC, 2019), paper ed_2_2
- xiii. *Precise comb-based Fourier transform spectroscopy for line parameter retrieval*, A. C. Johansson, L. Rutkowski, P. Maslowski, A. Filipsson, T. Hausmaninger, G. Zhao, O. Axner, A. Foltynowicz, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC, 2019), paper ed_4_3
- xiv. *Broadband complex refractive index spectroscopy via measurement of cavity modes*, A. C. Johansson, L. Rutkowski, A. Filipsson, T. Hausmaninger, G. Zhao, O. Axner, A. Foltynowicz, CLEO: 2018, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2018), paper STu3P.4
- xv. *CO₂ line parameter retrieval beyond the Voigt profile using comb-based Fourier transform spectroscopy*, A. C. Johansson, A. Filipsson, L. Rutkowski, P. Maślowski, A. Foltynowicz, CLEO: 2018, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2018), paper STu3P.6
- xvi. *Broadband and high-resolution direct measurement of cavity resonances*, L. Rutkowski, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, A. Foltynowicz, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC, 2017). IEEE, 2017, 17332795
- xvii. *Detection of OH and H₂O in an atmospheric flame by near-infrared optical frequency comb*, L. Rutkowski, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, D. M. Valiev, L. Lodi, S. Yurchenko, O. L. Polyansky, J. Tennyson, F. M. Schmidt, A. Foltynowicz, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC, 2017). IEEE, 2017, 17314388
- xviii. *Faraday rotation spectroscopy using an optical frequency comb*, A. C. Johansson, J. Westberg, A. Khodabakhsh, L. Rutkowski, G. Wysocki, A. Foltynowicz, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC, 2017). IEEE, 2017, 17314623

- xix. *Cavity-enhanced continuous filtering Vernier spectroscopy at 3.3 μm using a femtosecond optical parametric oscillator*, A. Khodabakhsh, L. Rutkowski, J. Morville, A. C. Johansson, G. Soboń, A. Foltynowicz, Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC, 2017). IEEE, 2017, 17314685
- xx. *Mechanical Fourier transform spectrometer with kHz resolution*, L. Rutkowski, A.C. Johansson, A. Khodabakhsh, A. Foltynowicz, CLEO: 2017, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2017), paper SW4J.6
- xxi. *Continuous-filtering Vernier spectroscopy at 3.3 μm using a femtosecond optical parametric oscillator*, A. Khodabakhsh, L. Rutkowski, J. Morville, A.C. Johansson, G. Soboń, A. Foltynowicz, CLEO: 2017, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2017), paper SW1L.5
- xxii. *Optical frequency comb Fourier transform spectroscopy with resolution beyond the path difference limit*, L. Rutkowski, A.C. Johansson, A. Khodabakhsh, P. Maślowski, G. Kowzan, K.F. Lee, A.A. Mills, C. Mohr, J. Jiang, M.E. Fermann, and A. Foltynowicz, CLEO: 2016, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2015), paper SW4H.1
- xxiii. *Measurement of H_2O and OH in a flame by optical frequency comb spectroscopy*, L. Rutkowski, A. Khodabakhsh, A. C. Johansson, D. M. Valiev, L. Lodi, Z. Qu, R. Ghorbani, O. L. Polyansky, Y. Jin, J. Tennyson, F. M. Schmidt, and A. Foltynowicz, CLEO: 2016, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2015), paper SW4H.8
- xxiv. *Optical frequency comb spectroscopy at 3.3 and 5.2 μm by Tm: fiber-laser-pumped optical parametric oscillator*, A. Khodabakhsh, V. Ramaiah-Badarla, L. Rutkowski, A.C. Johansson, K.F. Lee, J. Jiang, C. Mohr, M.E. Fermann, and A. Foltynowicz, CLEO: 2016, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2015), paper JF2K.6
- xxv. *Fourier-Transform-Based Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical Frequency Comb Spectroscopy*, A. Khodabakhsh, A. C. Johansson, L. Rutkowski, and A. Foltynowicz, CLEO: 2015, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2015), paper SM10.6
- xxvi. *Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy of high-temperature water in a flame*, A. Khodabakhsh, Z. Qu, C. Abd Alrahman, A. C. Johansson, L. Rutkowski, F. M. Schmidt, and A. Foltynowicz, CLEO: 2015, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2015), paper STh40.2