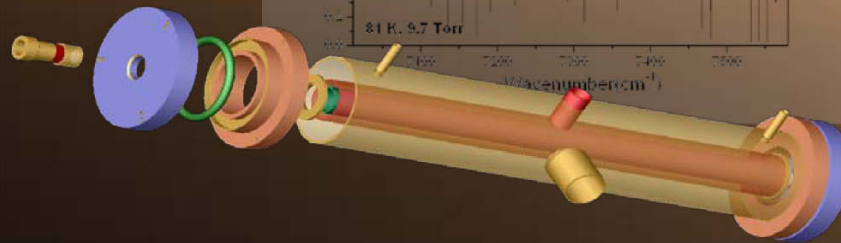
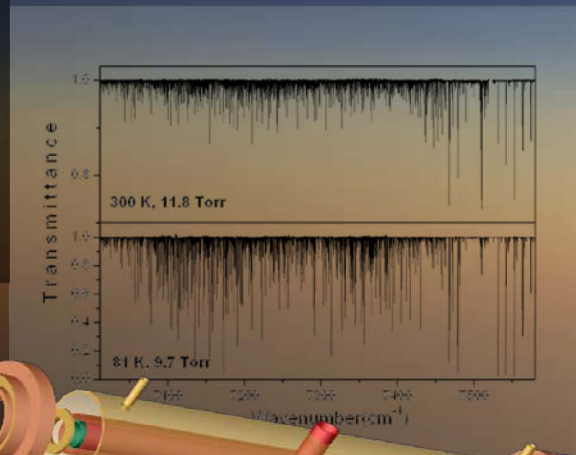
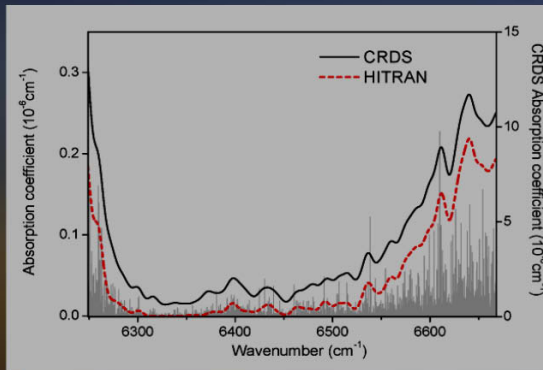


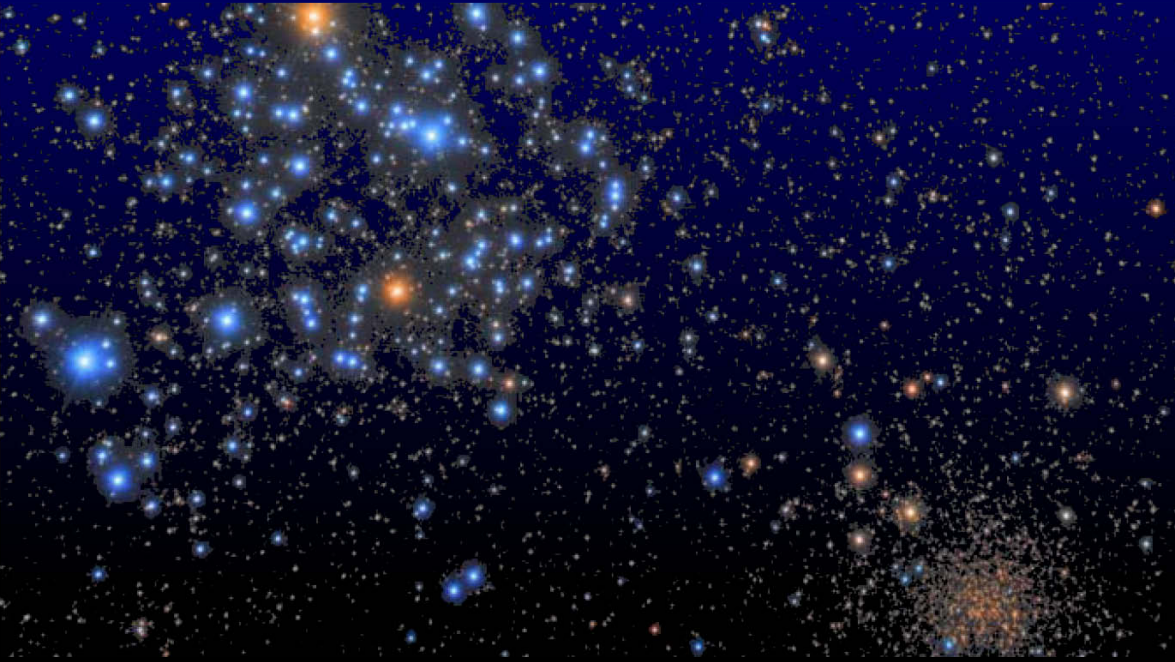
Spectroscopie quantitative: la technique Cavity Ring Down.

Samir Kassi

Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, UMR 5588
Université Grenoble-Alpes – CNRS, Grenoble



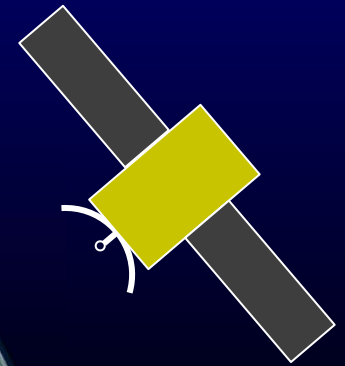
La spectroscopie: tellement tendance!



Astrophysique,
exoplanètes...



Spectroscopie au LIPhy



Planétologie...

Paramètres de raie

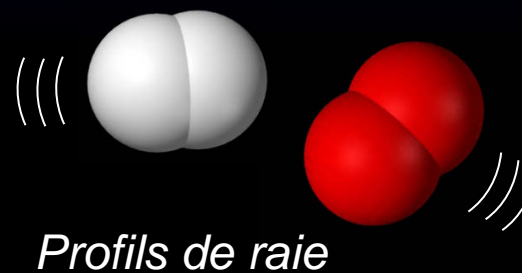
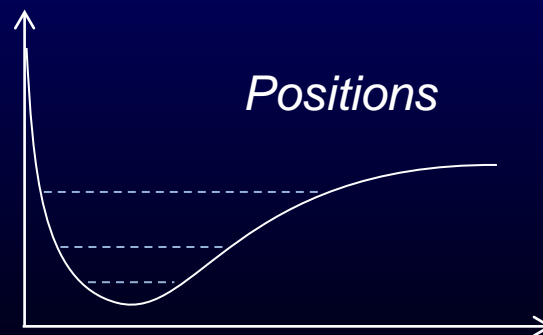
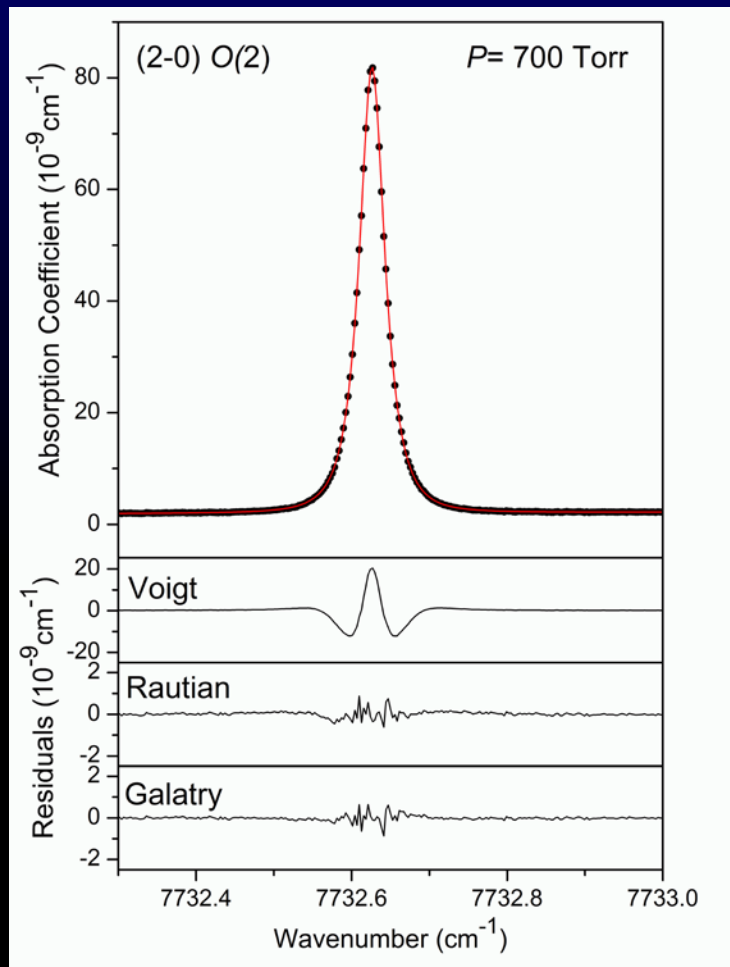
Spectroscopie au LIPhy



Qualité de l'air...

Instruments sensibles

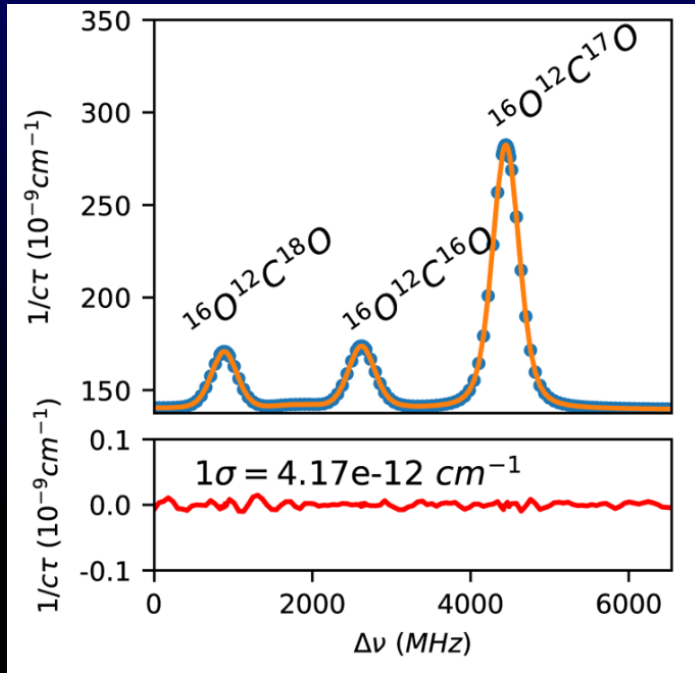
Spectroscopie au LIPhy



Physique
moléculaire...

Mesures de grande exactitude

Spectroscopie au LIPhy



Carbonates: T° de la mer



Eau: T° de la Terre



Rapports isotopiques

Spectroscopie au LIPhy

Absorptions ultra faibles

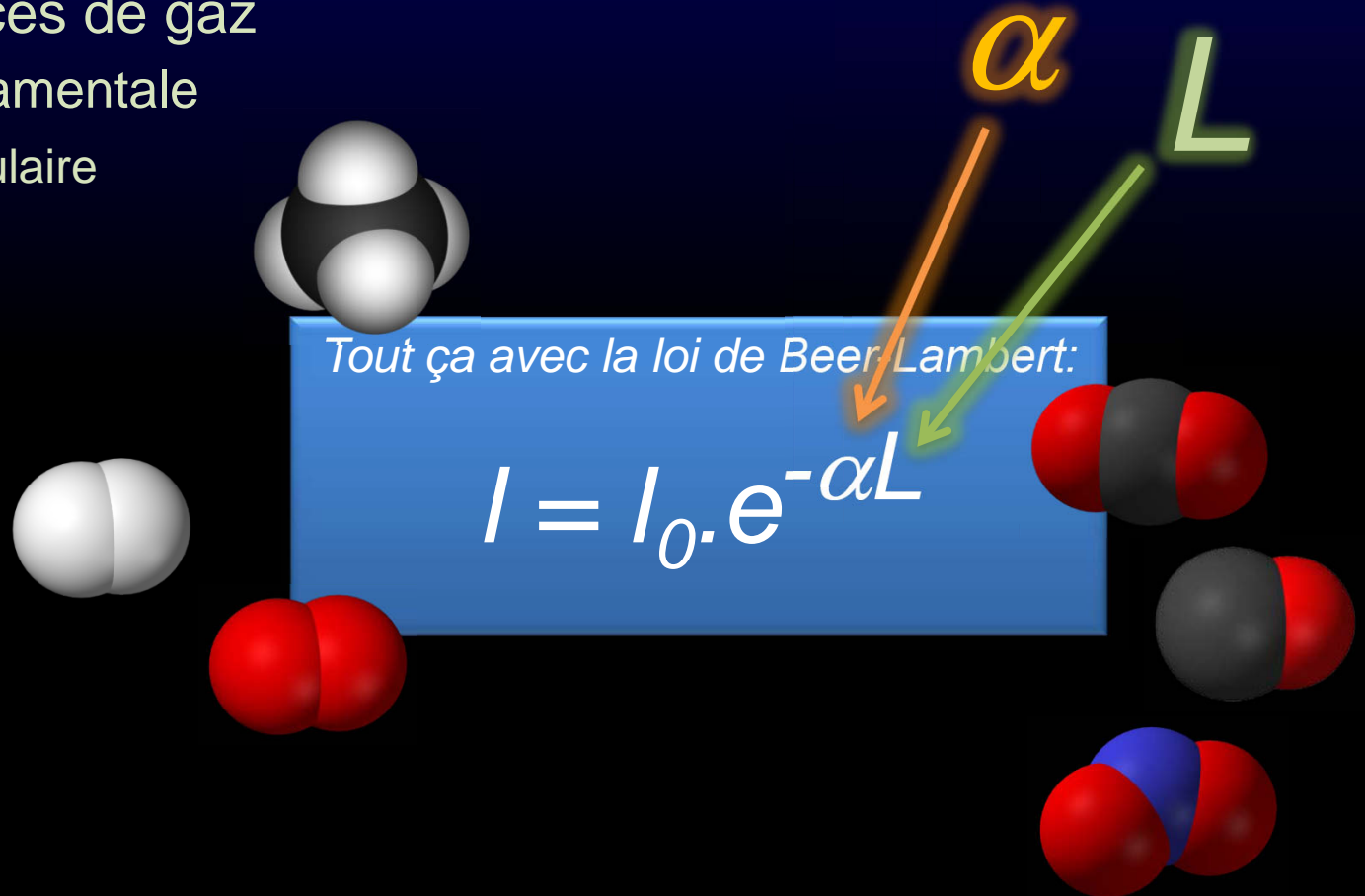
Détection traces de gaz

Physique fondamentale

Physique moléculaire

Bases de données

Geosciences



*Quelle information dans
une raie d'absorption?*

Parametres spectroscopiques

Que contient α ?

Coefficient d'absorption:

$$\alpha (\sigma) = N.k.\Phi (\sigma)$$


N : densité moléculaire par cm^3 (dépend de P)

k : Force de raie (dépend de T°)

Φ : Profil de raie (fonction de la fréquence optique σ)

α : absorption coefficient

Parametres spectroscopiques

Que contient α ?

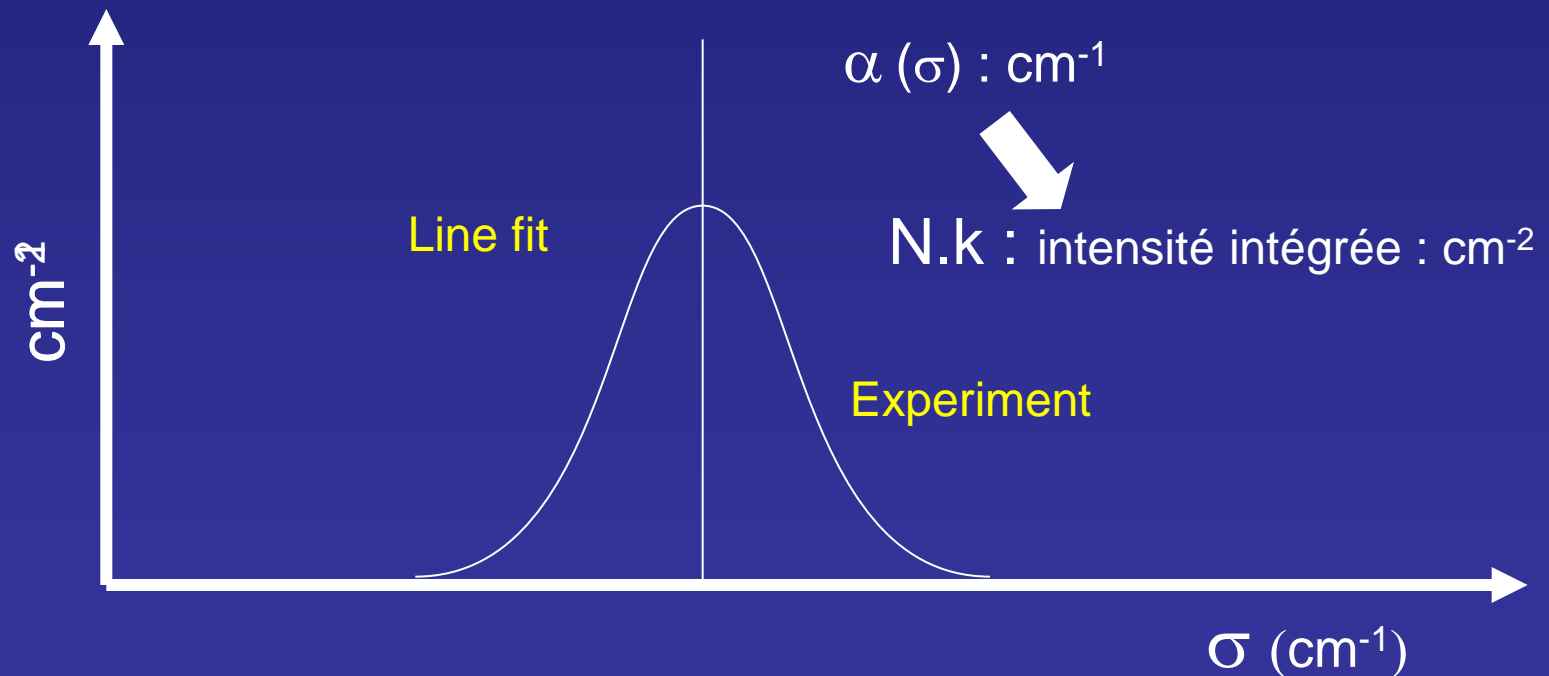
N : densité moléculaire

k : Force de raie

Φ : Profil de raie

Coefficient d'absorption:

$$\alpha(\sigma) = N \cdot k \cdot \Phi(\sigma)$$



Parametres spectroscopiques

Que contient α ?

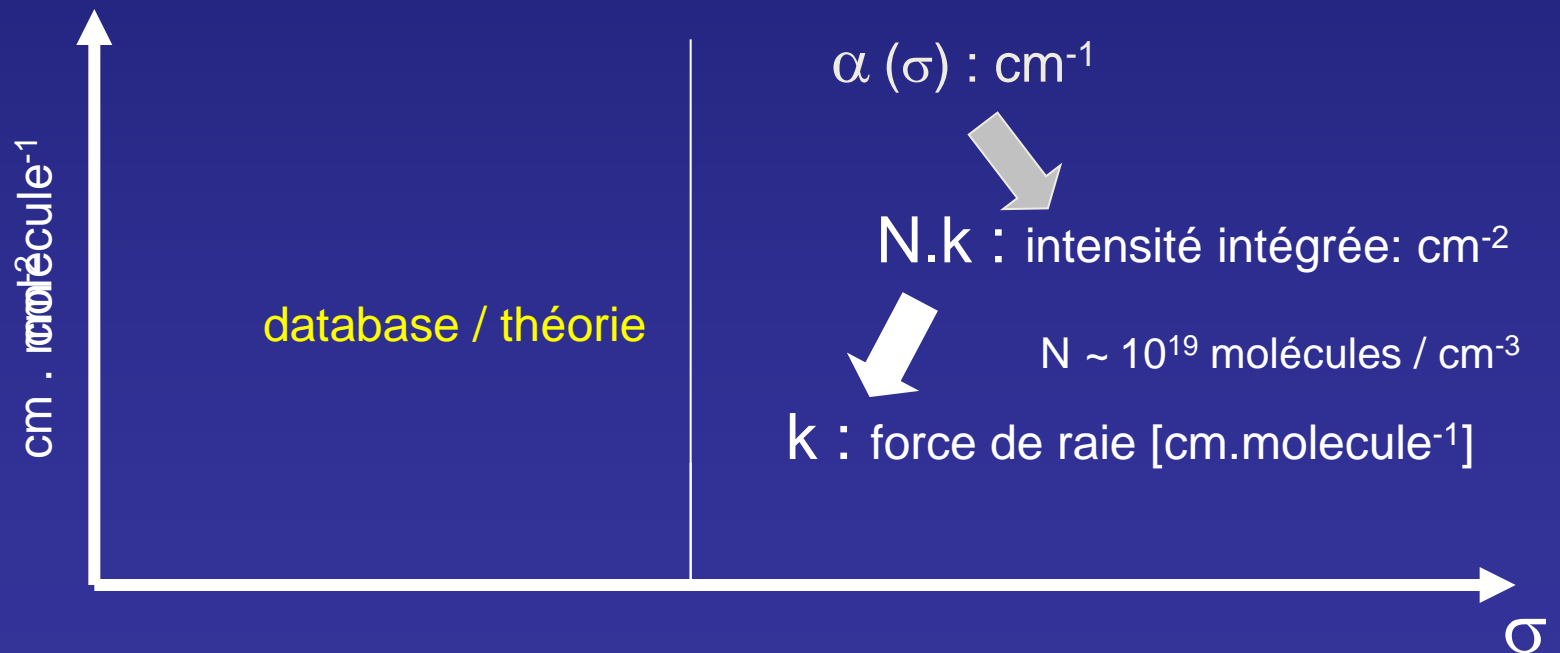
N : densité moléculaire

k : Force de raie

Φ : Profil de raie

Coefficient d'absorption:

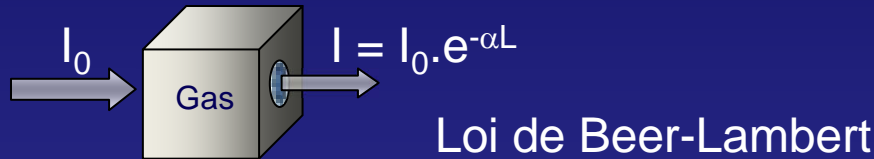
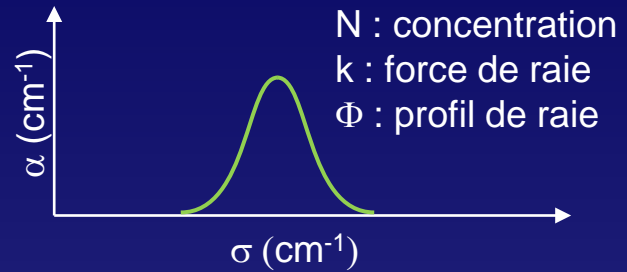
$$\alpha(\sigma) = N.k.\Phi(\sigma)$$



Bruit de mesure

Coefficient d'absorption

$$\alpha(\sigma) = N \cdot k \cdot \Phi(\sigma)$$



$$\alpha(\sigma) = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)} \right)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta I}{I} \right)$$

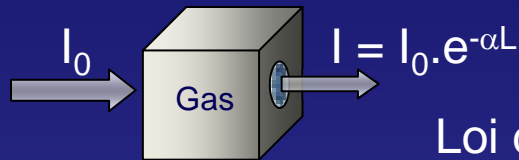
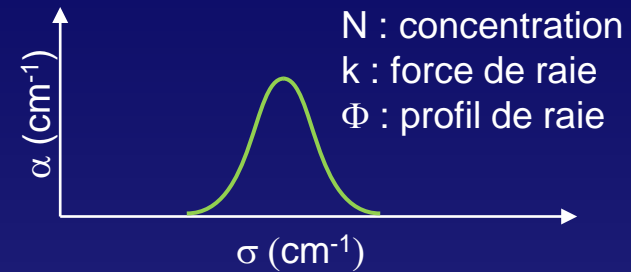
Bruit de source Bruit de detection

La plus petite absorption détectable $\Delta\alpha$ diminue avec les bruits de source et de détecteur mais aussi avec L !

Bruit de mesure

Coefficient d'absorption

$$\alpha(\sigma) = N \cdot k \cdot \Phi(\sigma)$$



Loi de Beer-Lambert

$$\alpha(\sigma) = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)} \right)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta I}{I} \right)$$

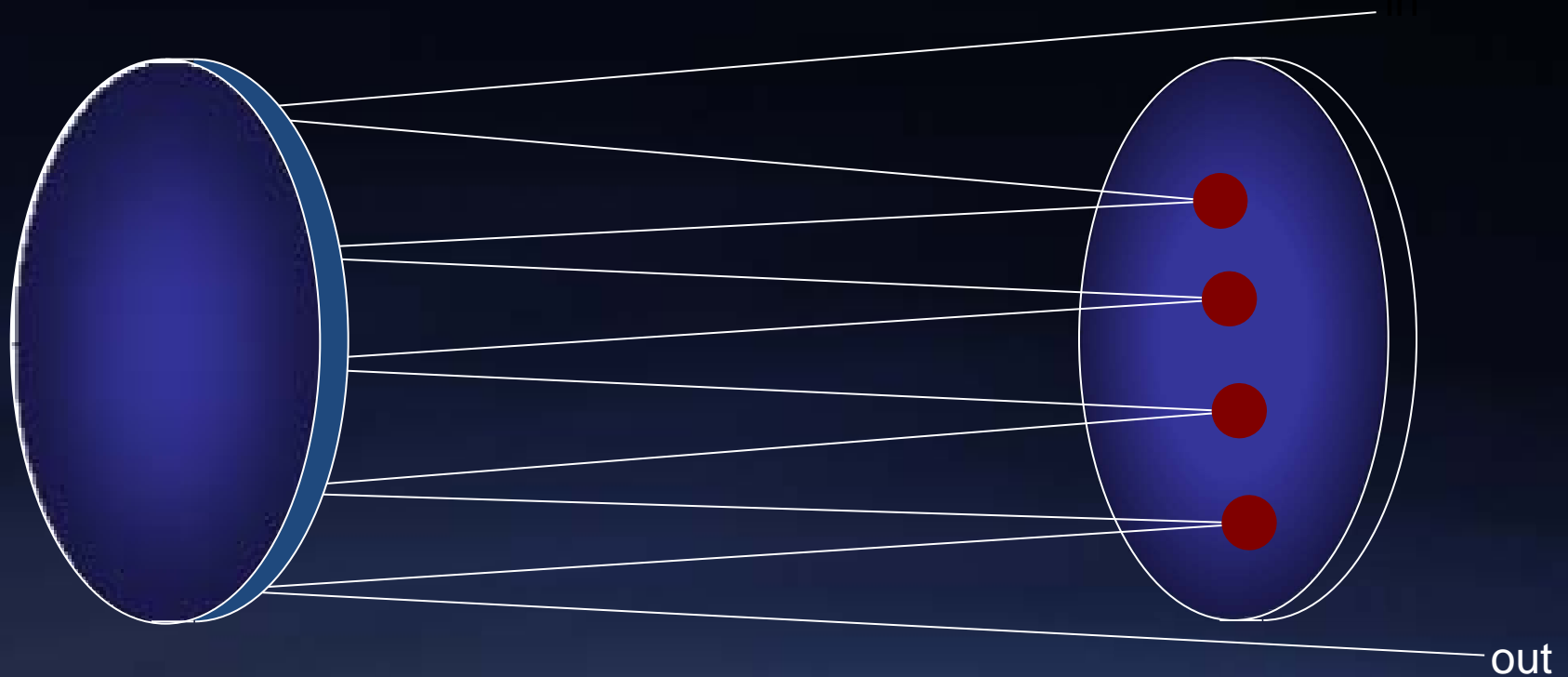
Bruit de source

Bruit de detection

La plus petite absorption détectable $\Delta\alpha$
diminue avec les bruits de source et de détecteur
mais aussi avec L !

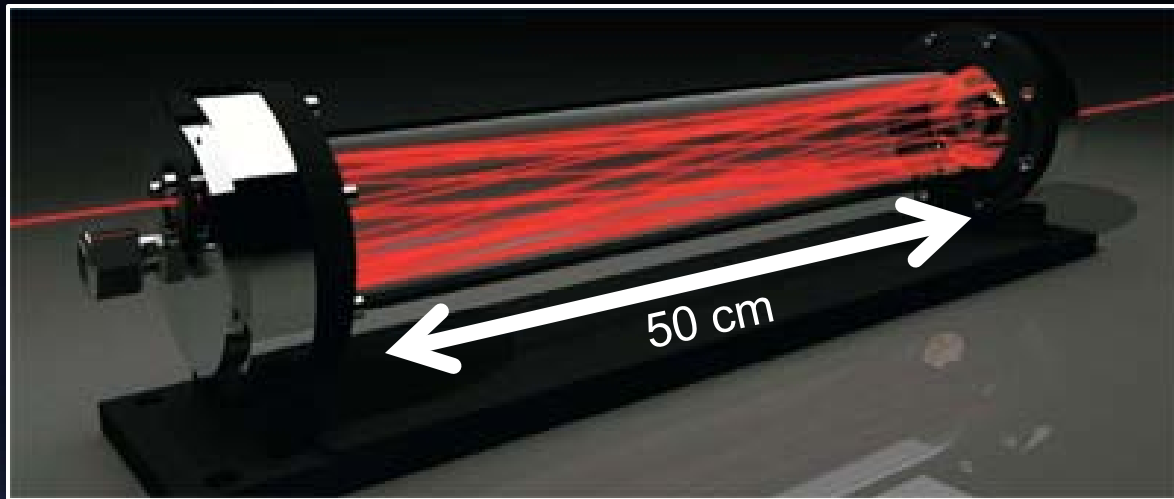
Une échelle Y sensible
“Cavity Enhanced Absorption”

Du multipassage à la cavité optique



**Considérons un système à deux miroirs:
une cellule multi-passages**

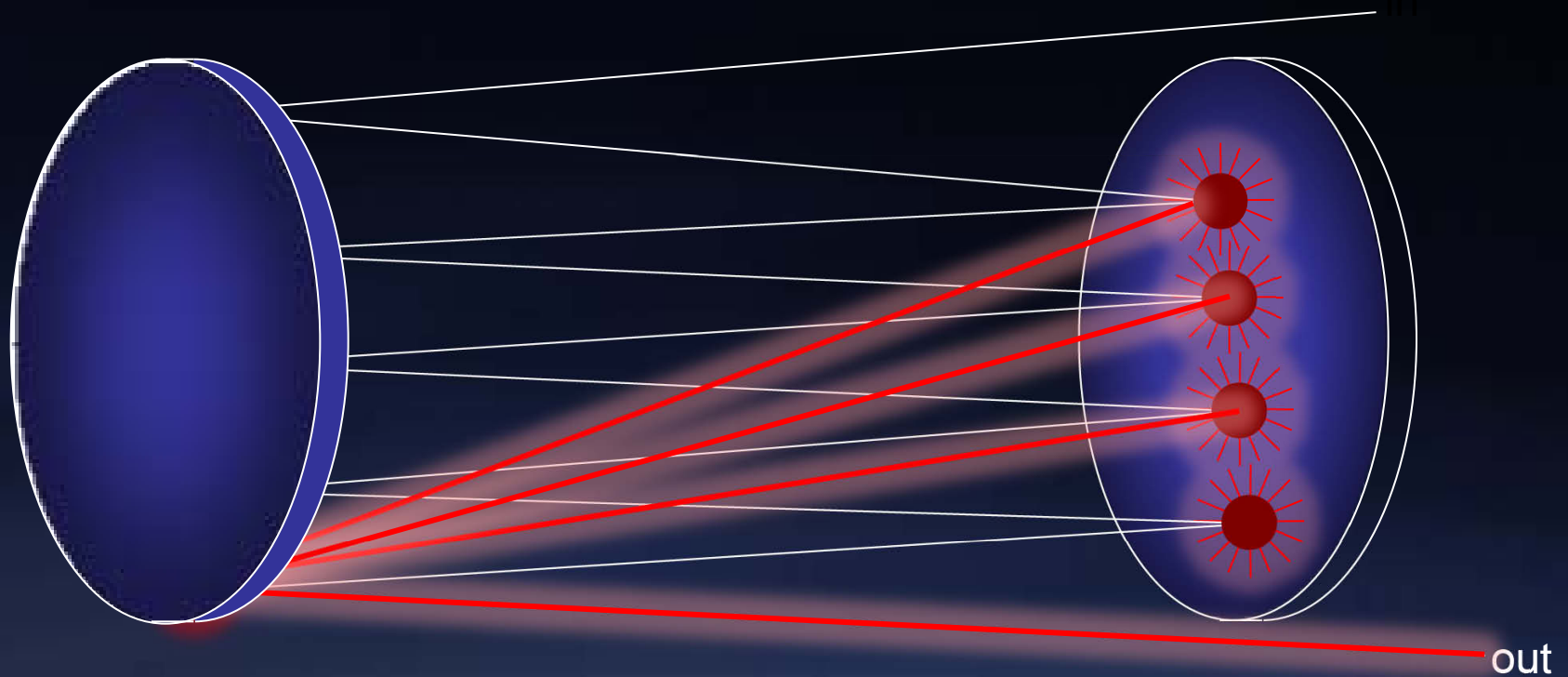
Du multipassage à la cavité optique



Cellule d'Herriott commerciale
60 passages, 30% de transmission

Les miroirs sont plutôt bons...
Pourquoi ne pas faire plus de passages?

Du multipassage à la cavité optique



**Pourquoi de si bons miroirs?
Parce que la diffusion est un facteur limitant**

Du multipassage à la cavité optique



Augmentons le nombre de passages...

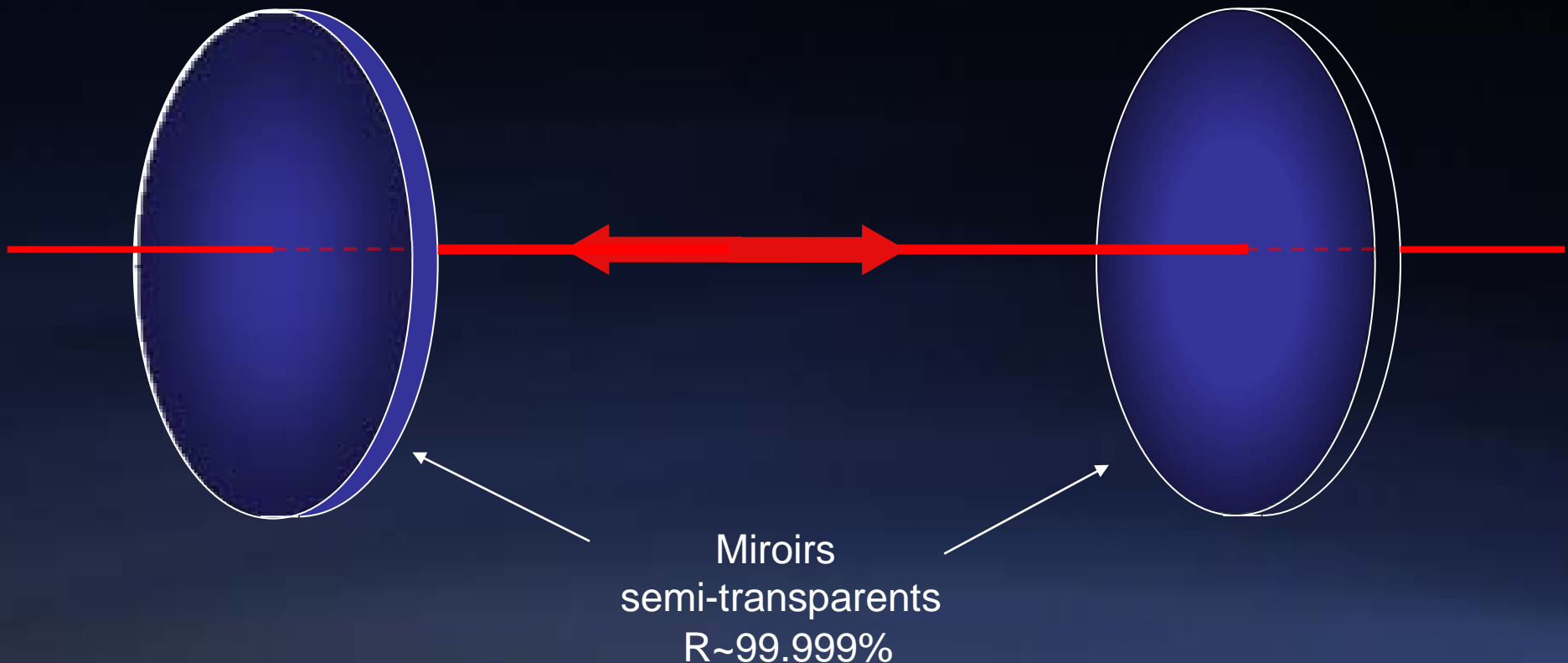
Du multipassage à la cavité optique



Les faisceaux ne doivent pas se superposer!

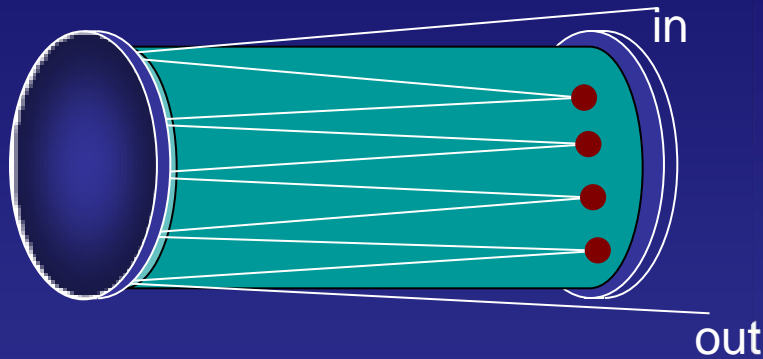
**Le nombre de passages est vite limité...
... par les interférences**

Du multipassage à la cavité optique



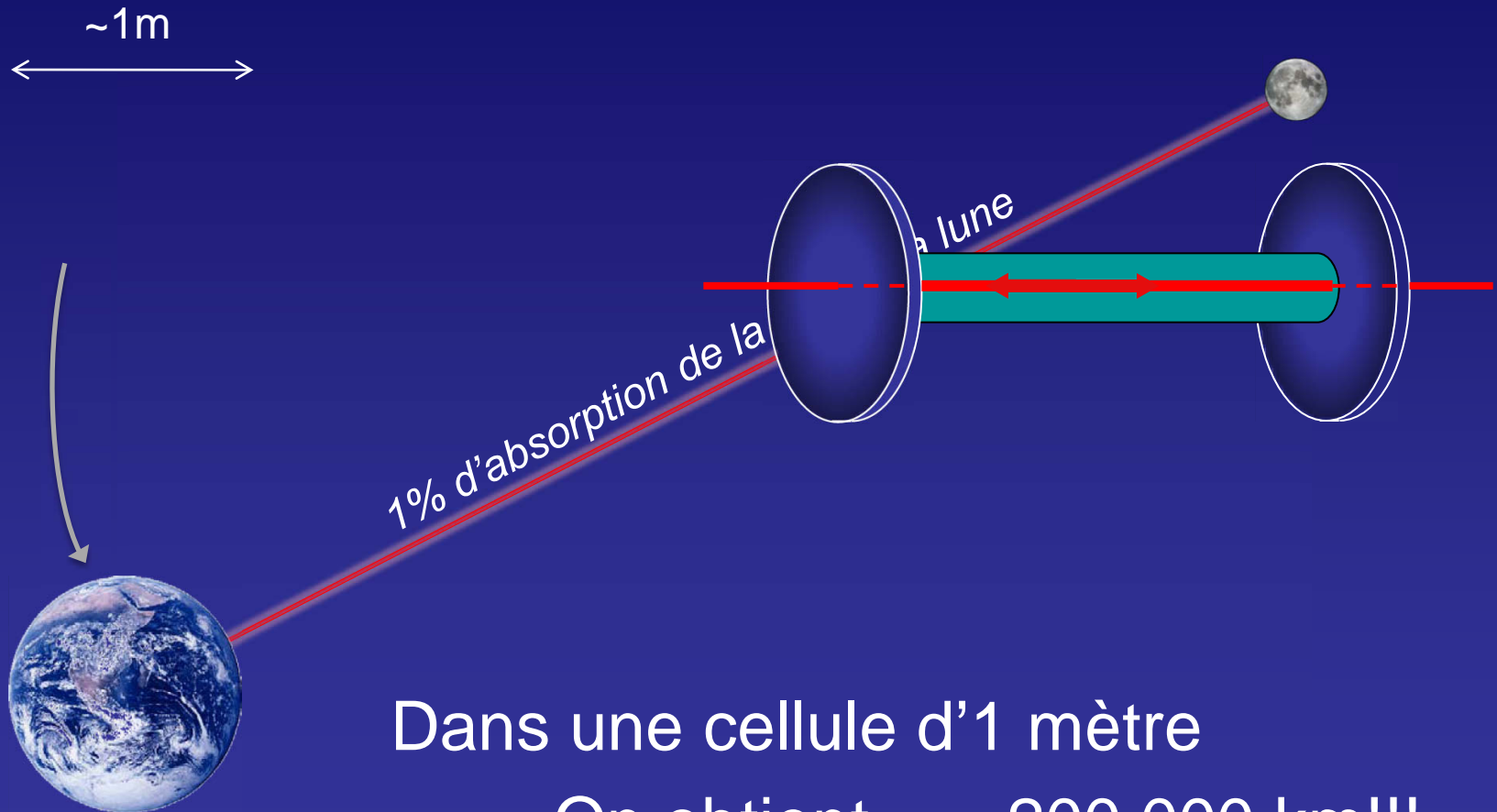
**Si le faisceau revient parfaitement sur lui-même
la cellule multipassage devient un résonateur optique**

Le résonateur optique



Plus adapté pour les très petites explosives

Le résonateur optique

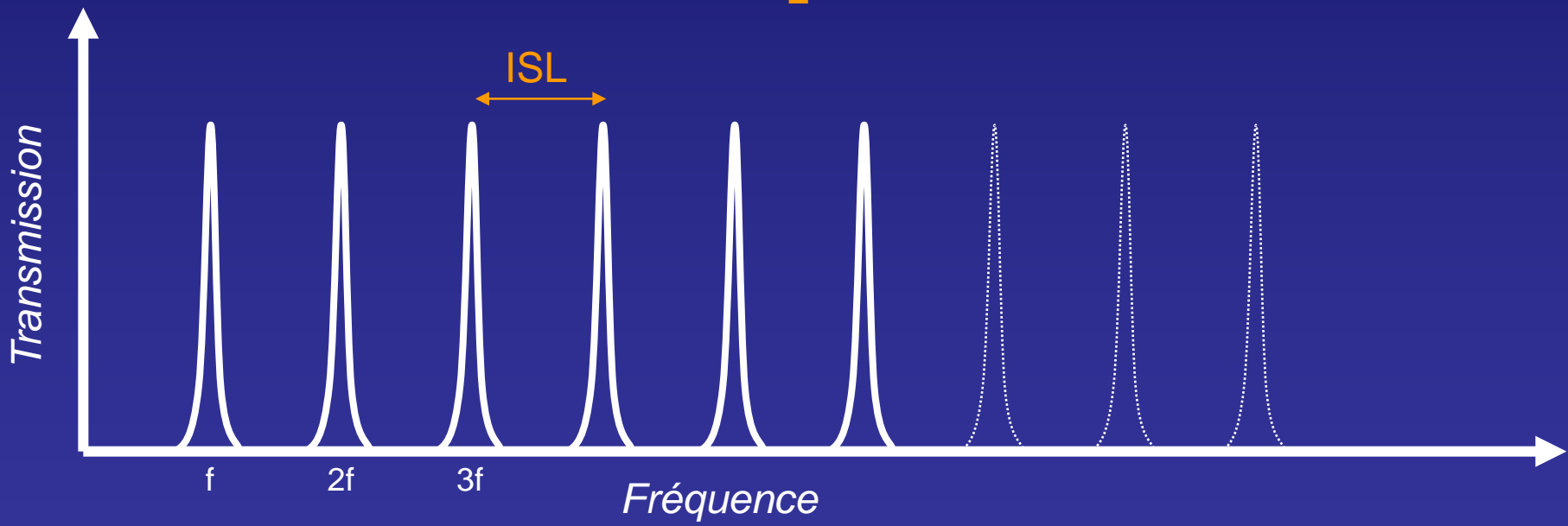


Dans une cellule d'1 mètre

On obtient ... 200 000 km!!!

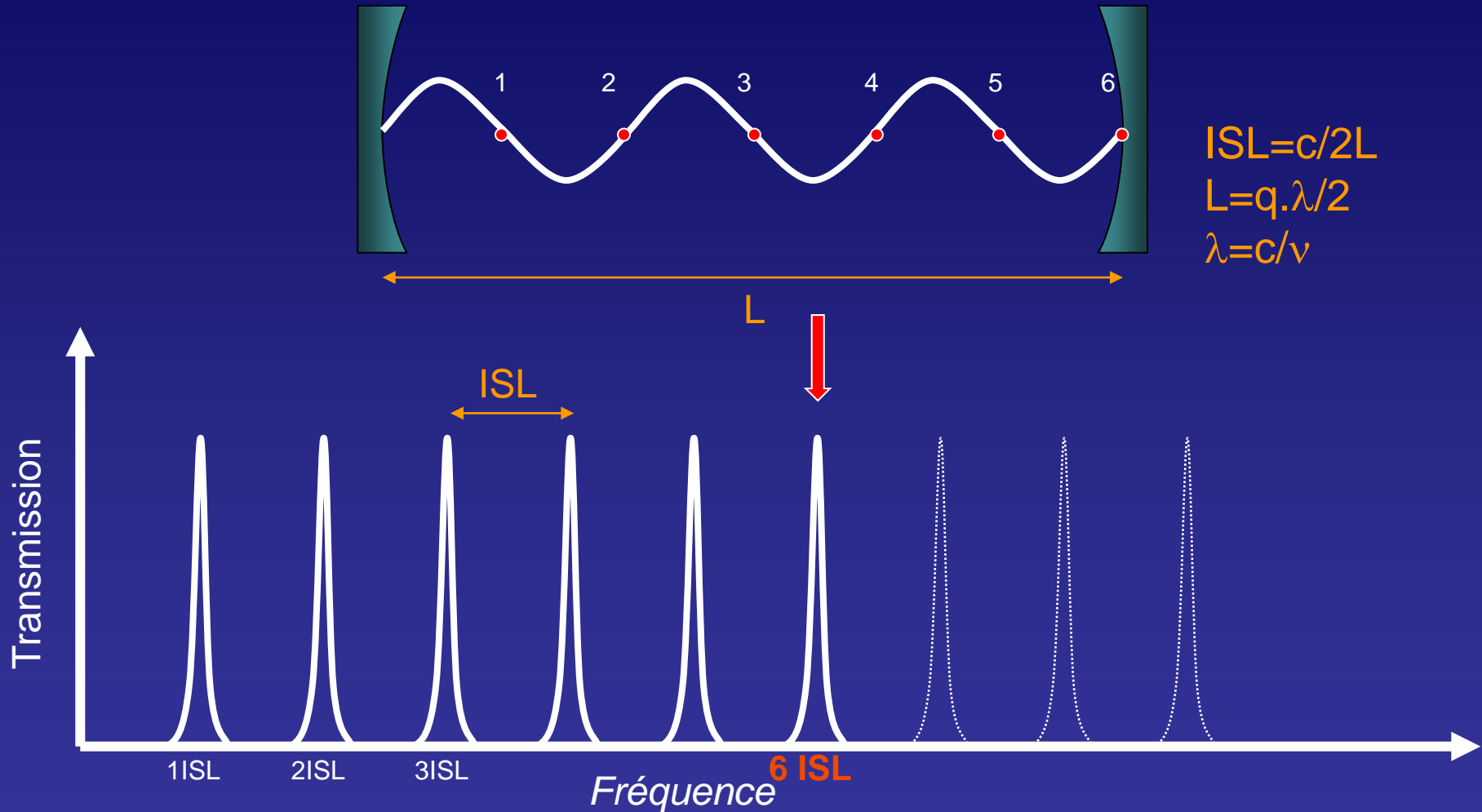
$(5 \times 10^{-13} \text{cm}^{-1})$

Le résonateur optique



Intervalle Spectral Libre : $ISL=c/2L$

Le résonateur optique



Le peigne de fréquence change avec la longueur de la cavité
Pour une cellule d'un mètre, $n \sim 1.5 \cdot 10^6$

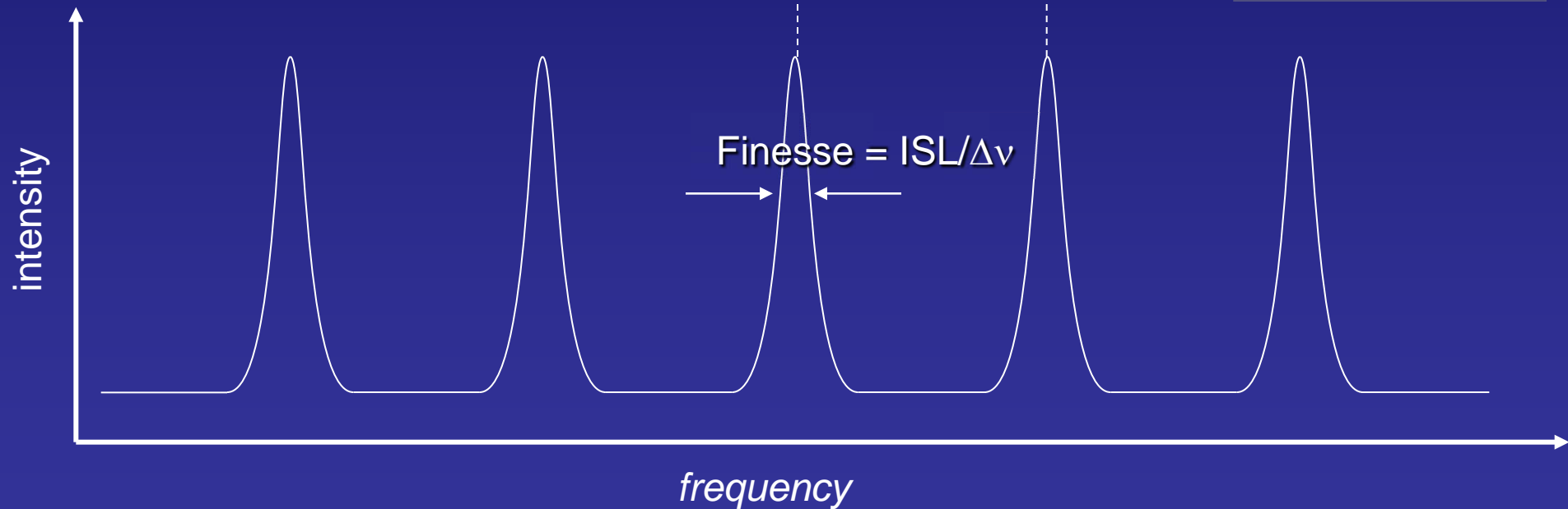
Etalon Perot-fabry

Fonction d'Airy

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{T^2}{(1-R)^2 + 4R \sin^2\left(\frac{1}{2} \omega \frac{2L}{c}\right)}$$

$$FSR = \frac{c}{2L}$$

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$$



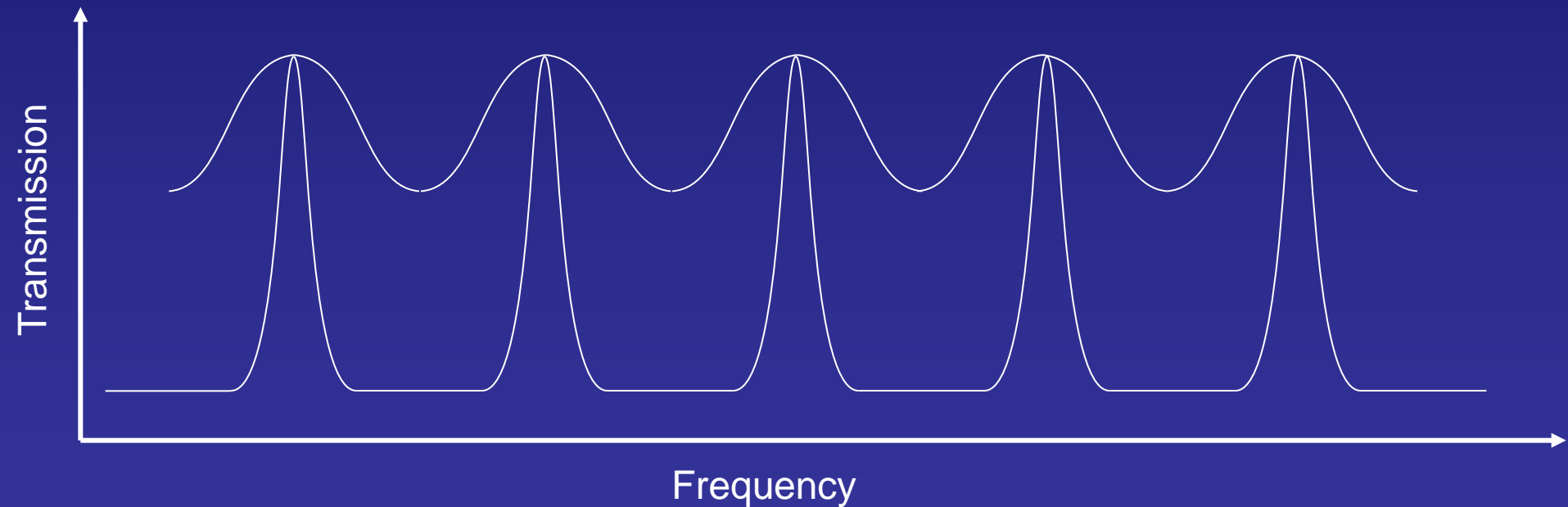
Pérot-Fabry Etalon

Fonction d'Airy

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{T^2}{(1-R)^2 + 4R \sin^2\left(\frac{1}{2} \omega \frac{2L}{c}\right)}$$

$$FSR = \frac{c}{2L}$$

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$$



A basse finesse on parle de "franges" ...

Pérot-Fabry Etalon

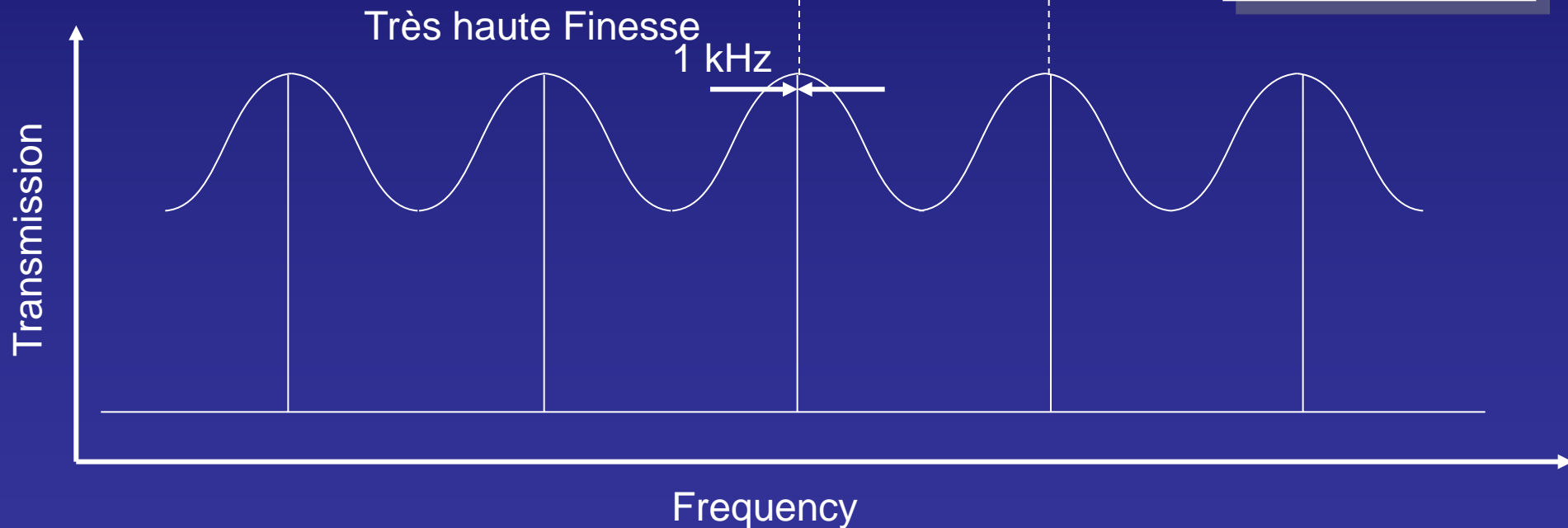
Laser @1.50 μm \rightarrow 200 THz

Fonction d'Airy

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{T^2}{(1-R)^2 + 4R \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega \frac{2L}{c}\right)}$$

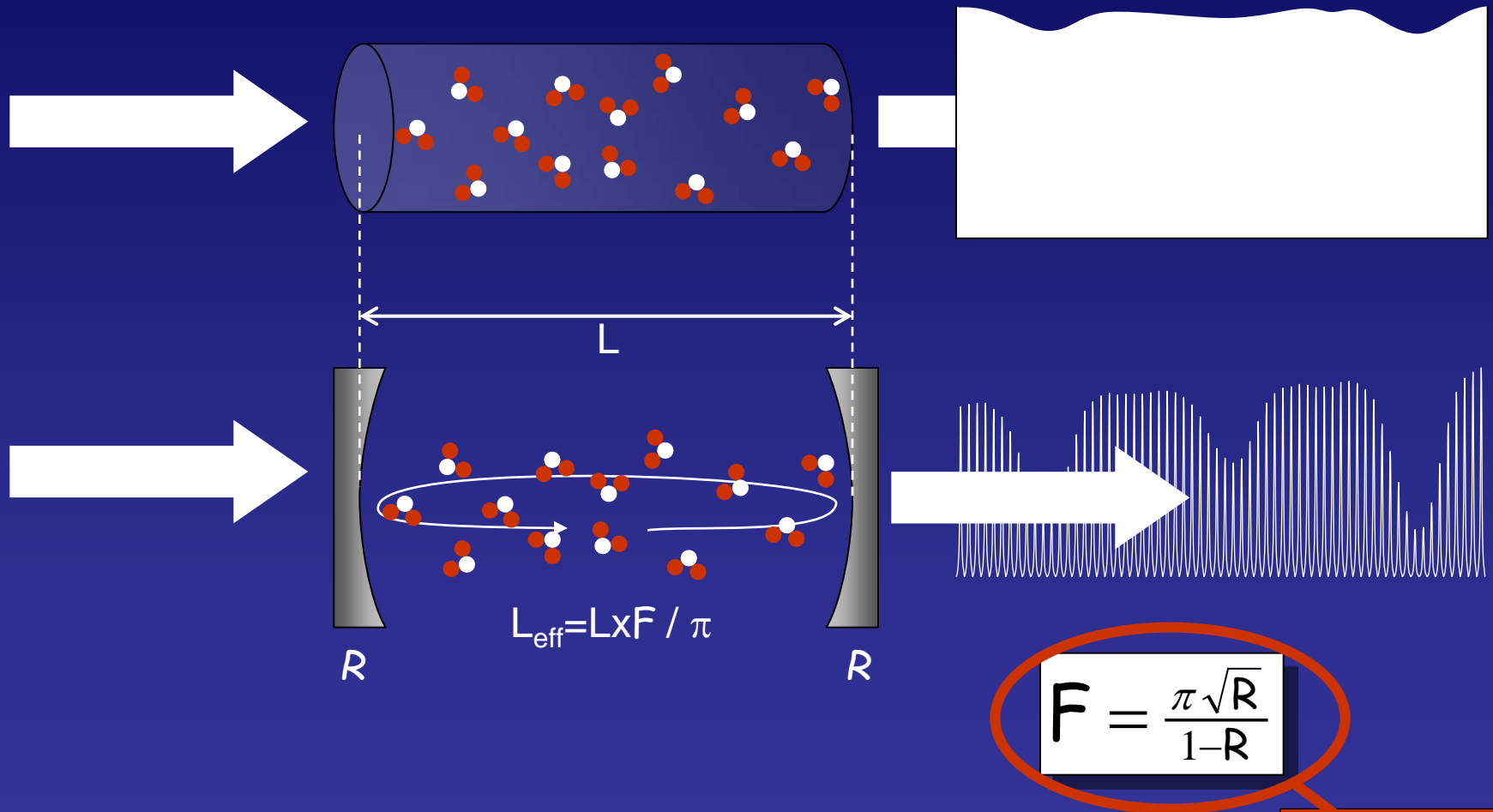
$$FSR = \frac{c}{2L}$$

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$$



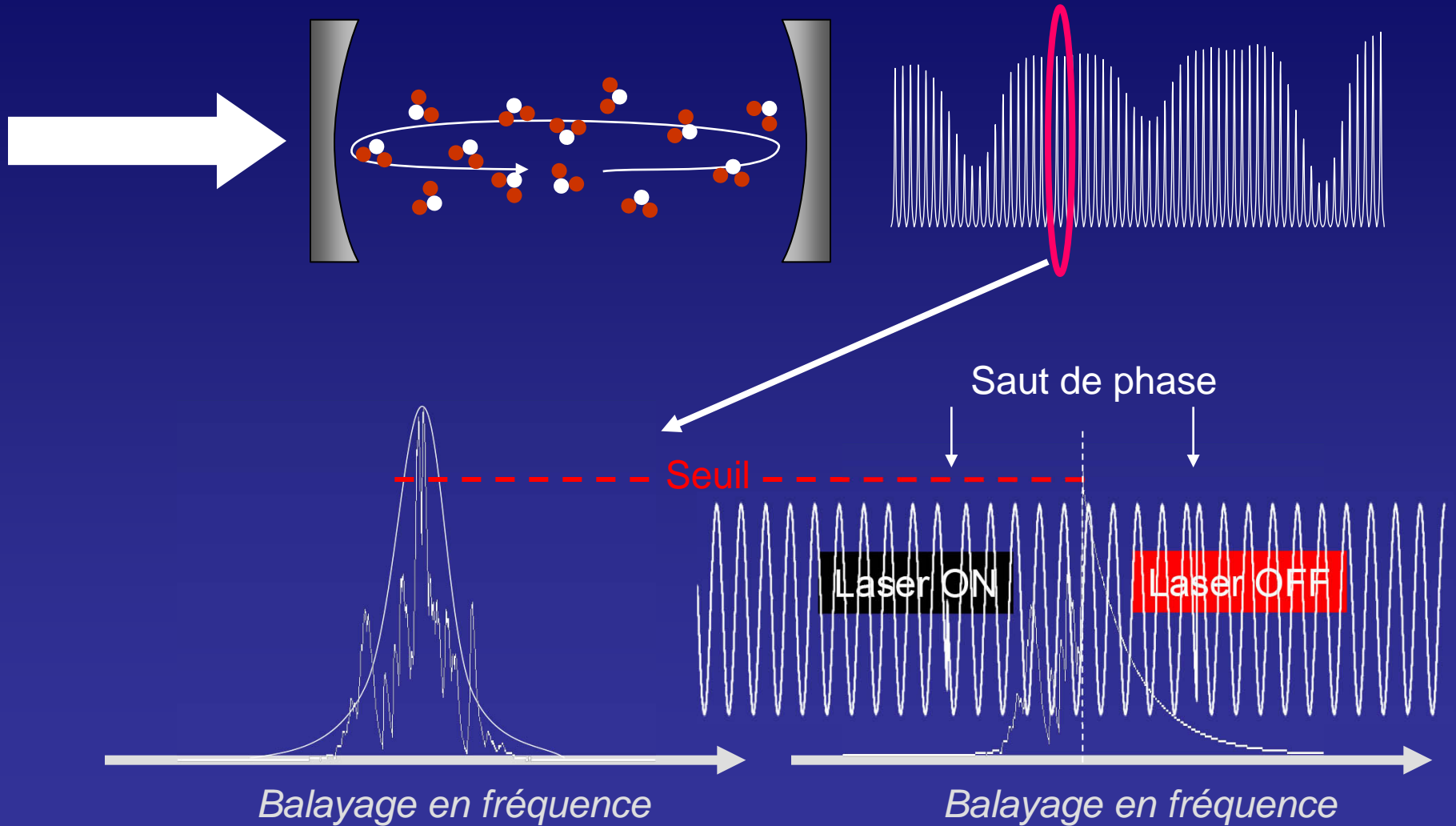
La cavité optique est aussi un filtre
...d'une résolution de 10^{11} !

Mesures quantitatives



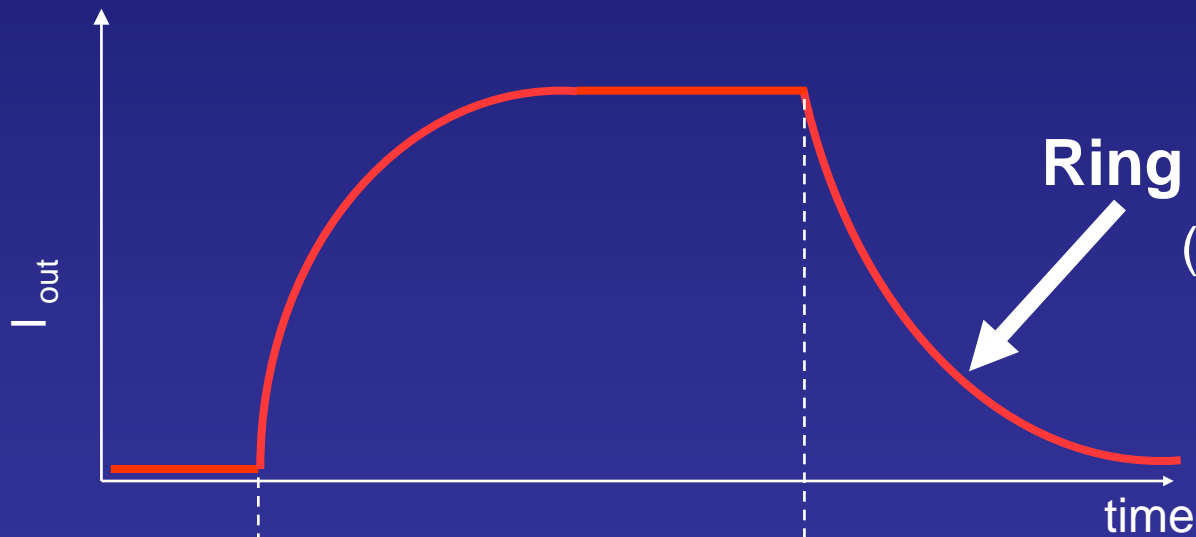
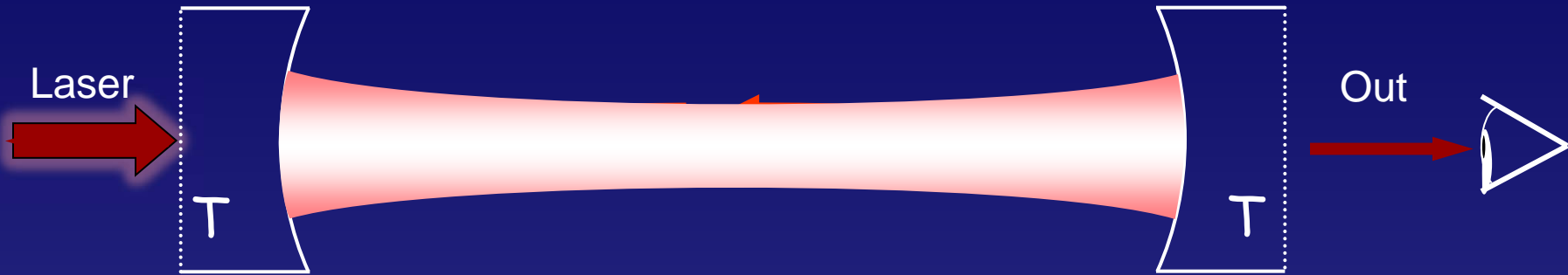
Le trajet des photons est multiplié par F / π **> 100000 !**
Mais seules les fréquences de résonances sont transmises ...

CEAS et CRDS

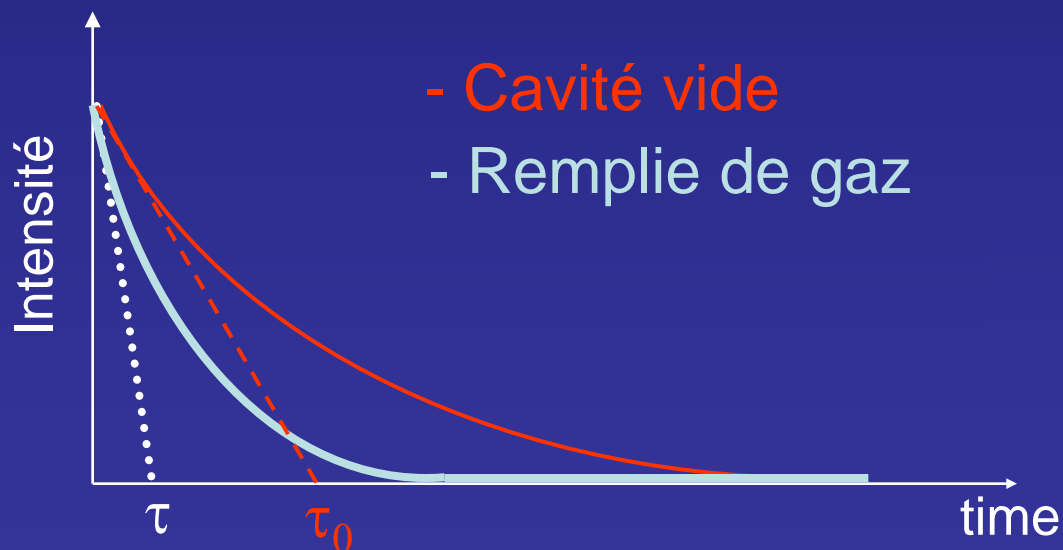
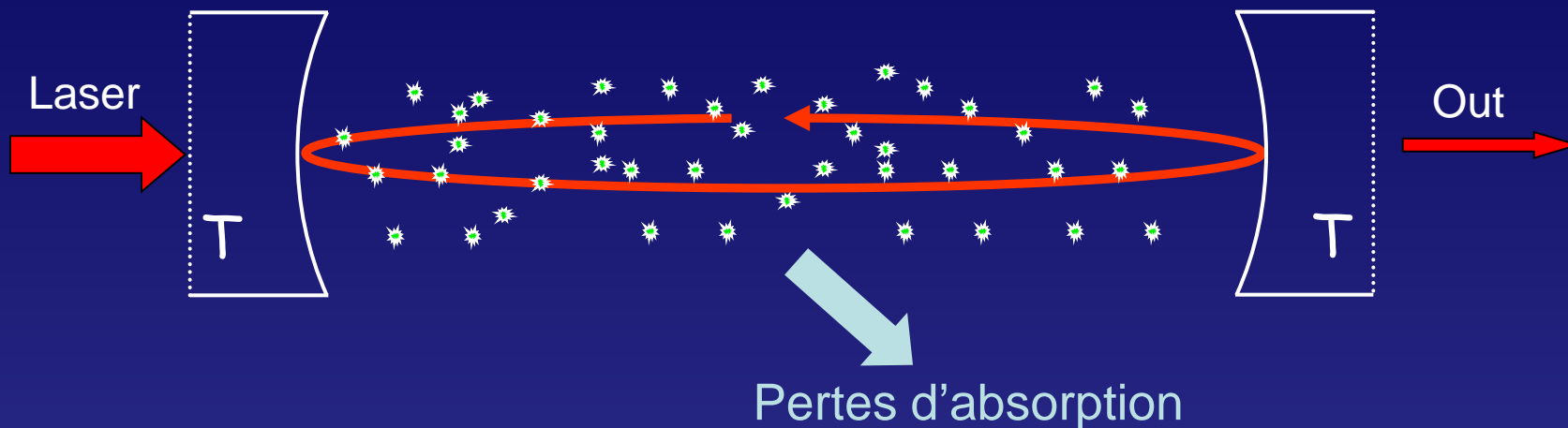


Le jitter de la cavité se traduit de façon exponentielle...

Cavity Ring Down



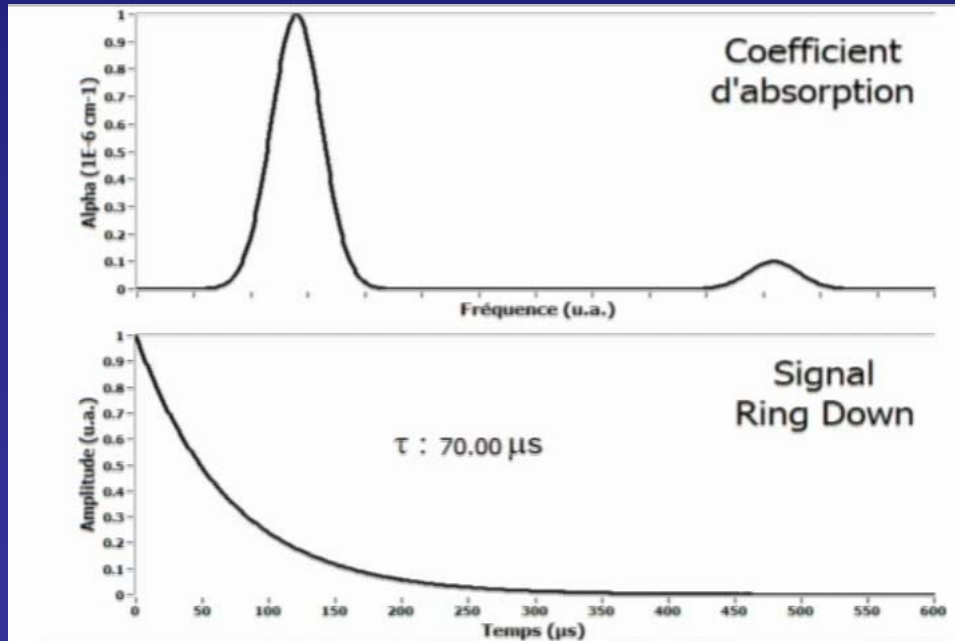
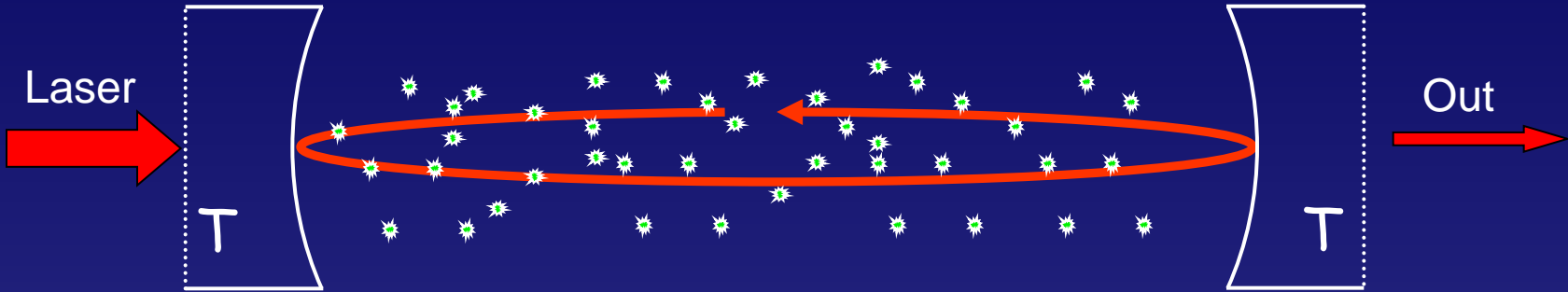
Cavity Ring Down



$$\frac{1}{\tau(\nu)} = \frac{1}{\tau_0} + \alpha(\nu)c$$

$\alpha(\nu)$ ne dépend
ni de L ni de I_0

Cavity Ring Down



$$\frac{1}{\tau(\nu)} = \frac{1}{\tau_0} + \alpha(\nu)c$$

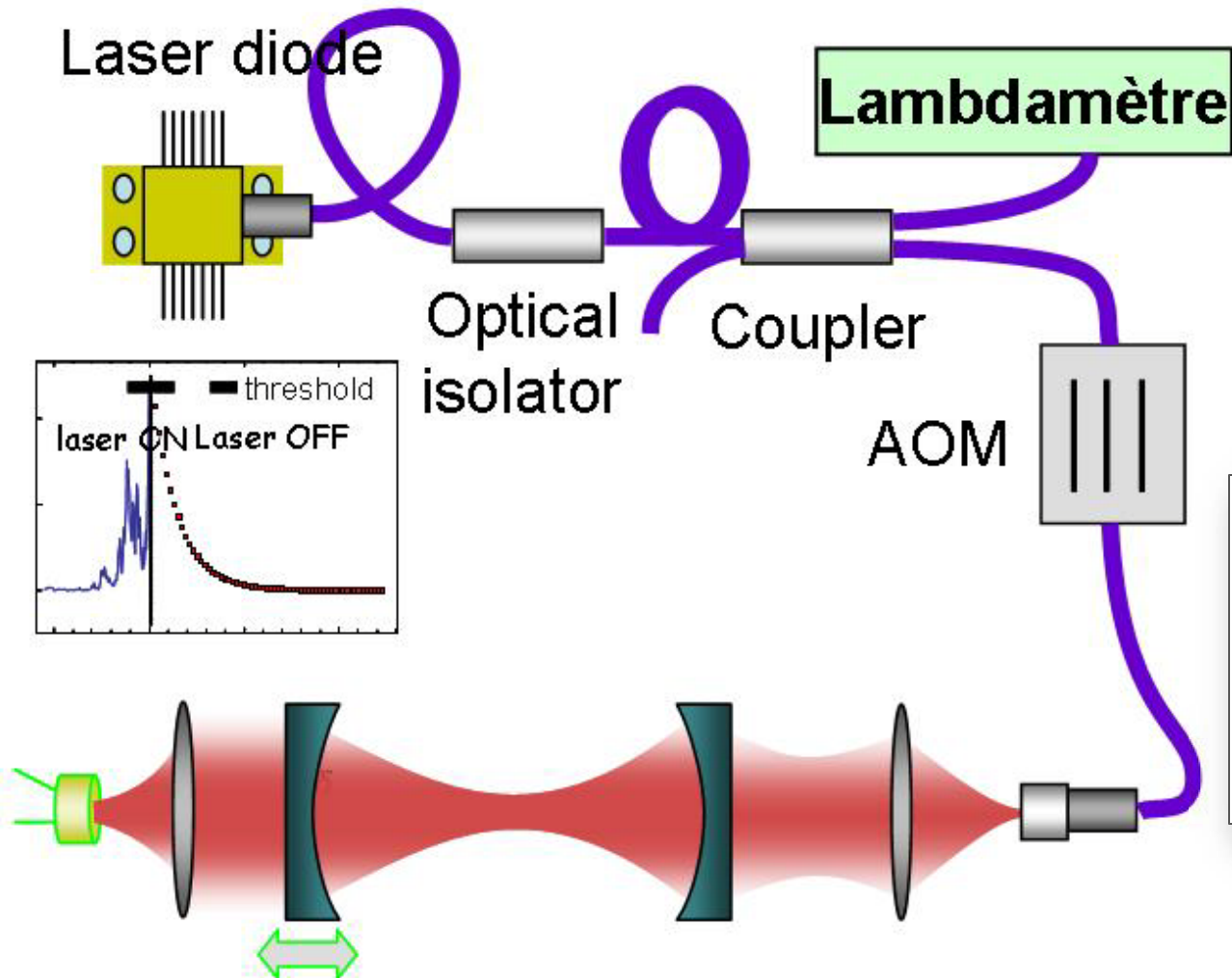
$\alpha(\nu)$ is L and I_0 independent

cw-CRDS

(avec un laser continu)



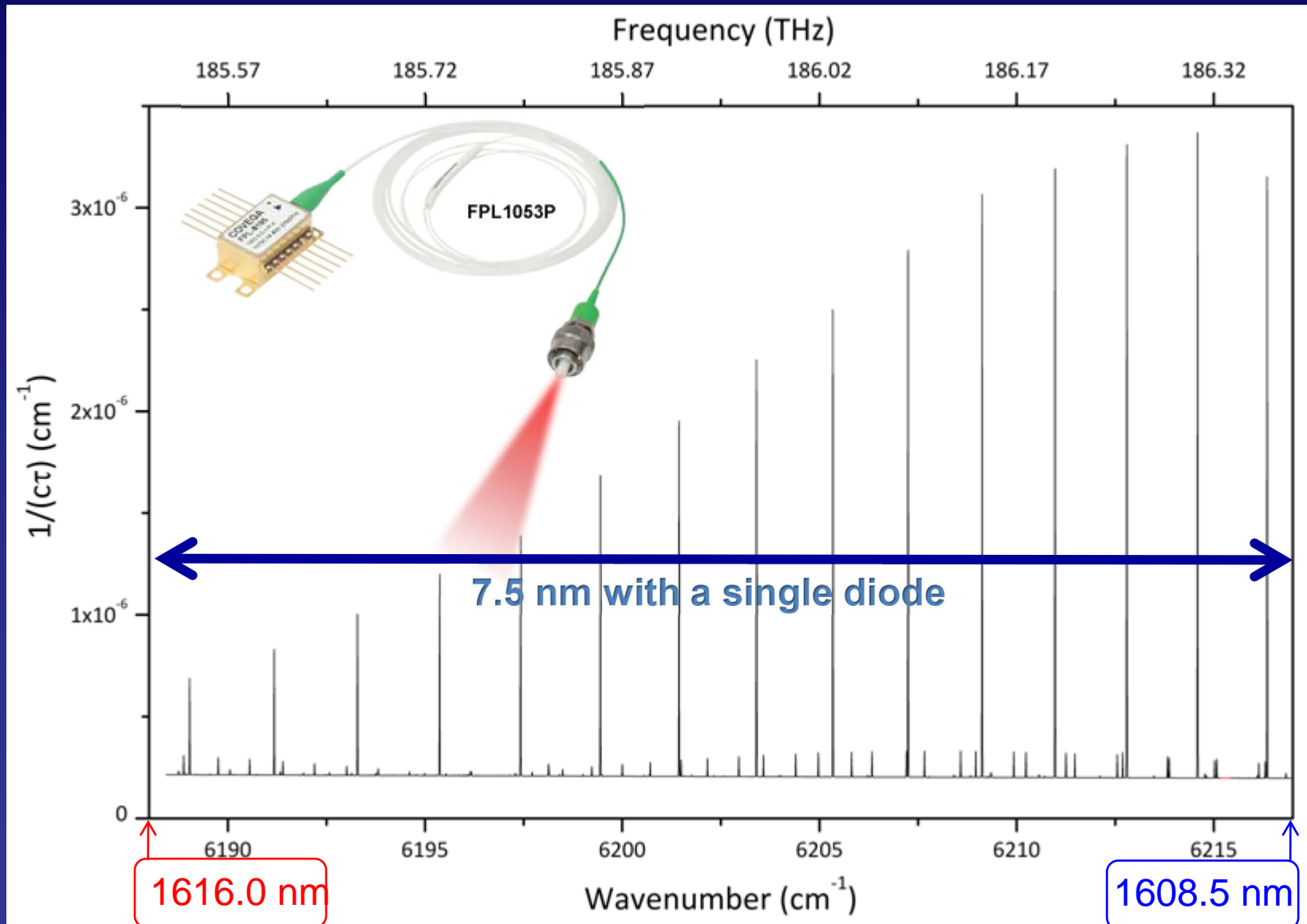
Une cw-CRDS fibrée



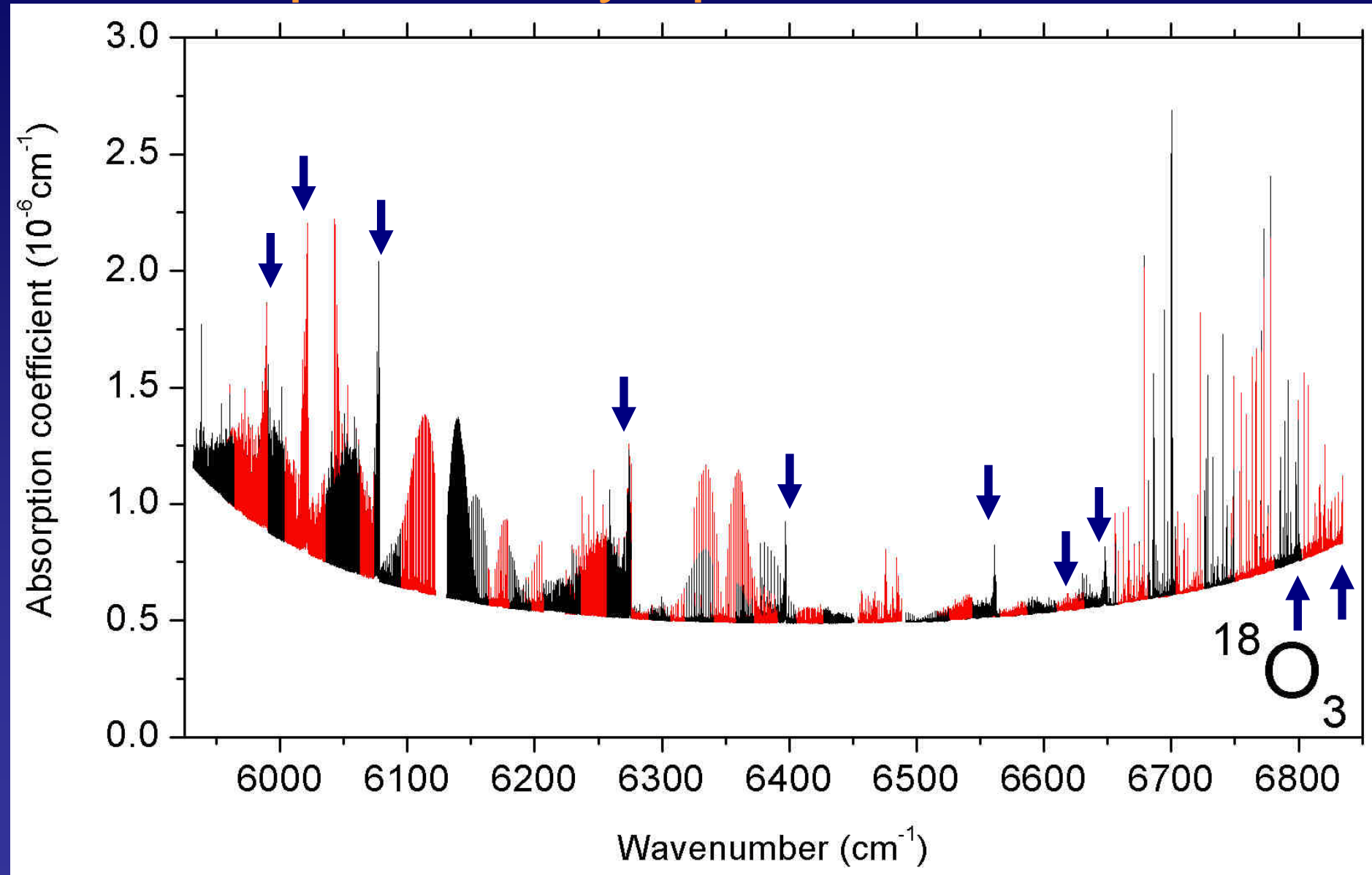
~100 diodes pour couvrir 1.25-1.75 μm ...

Since 2003

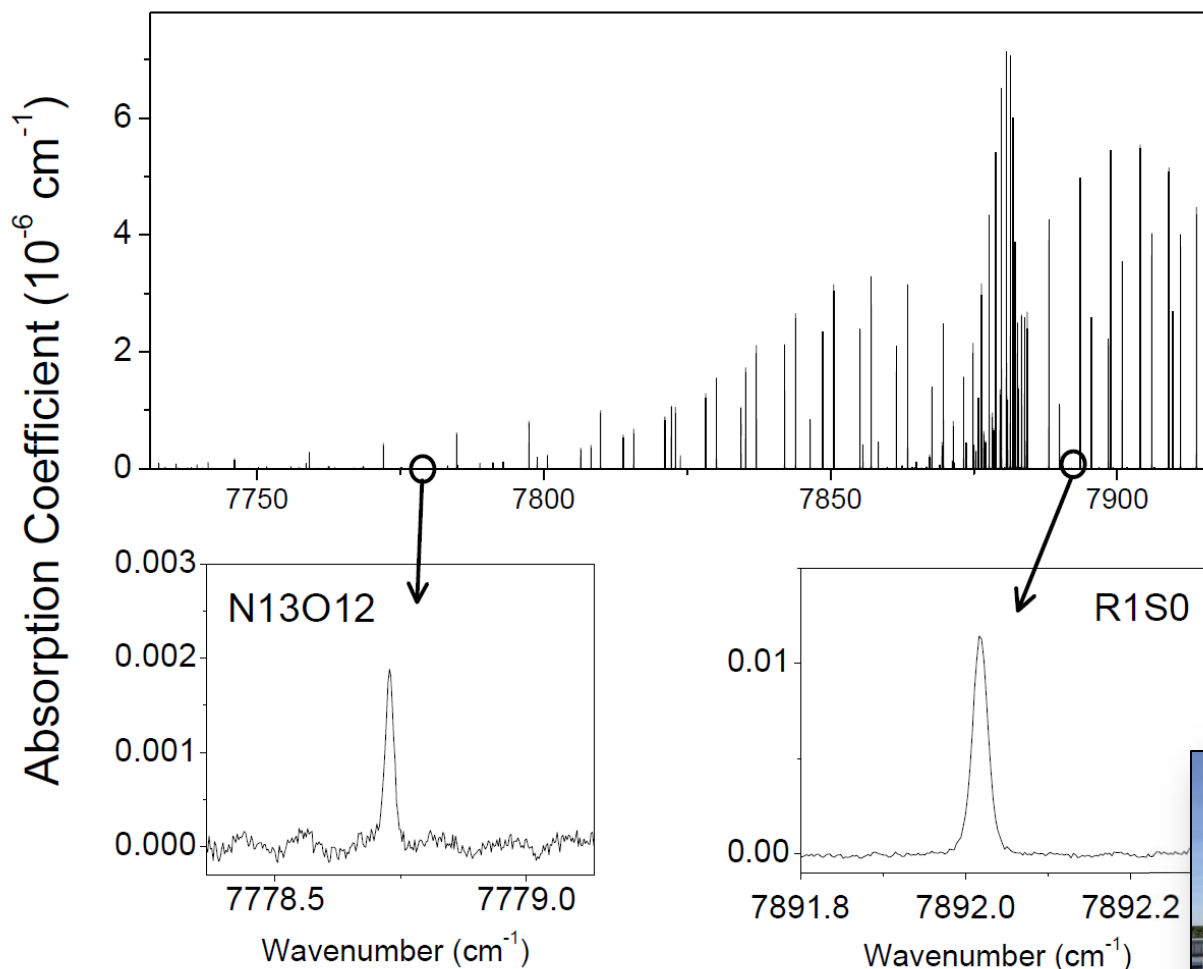
Spectre du CO₂ (10 Pa)



Aspect "analytique" de la CRDS



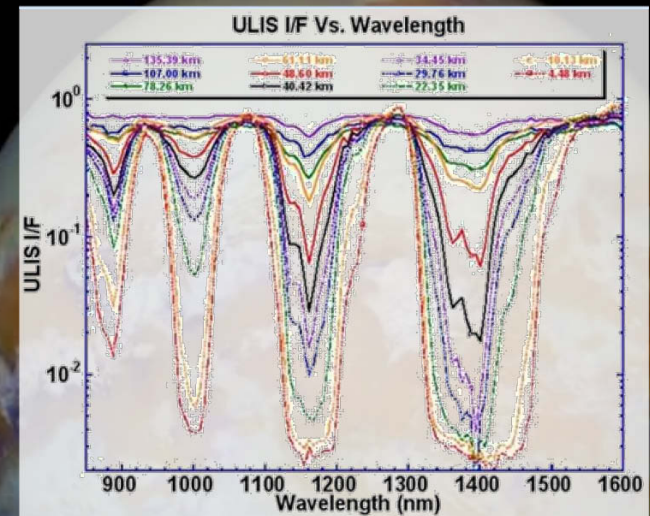
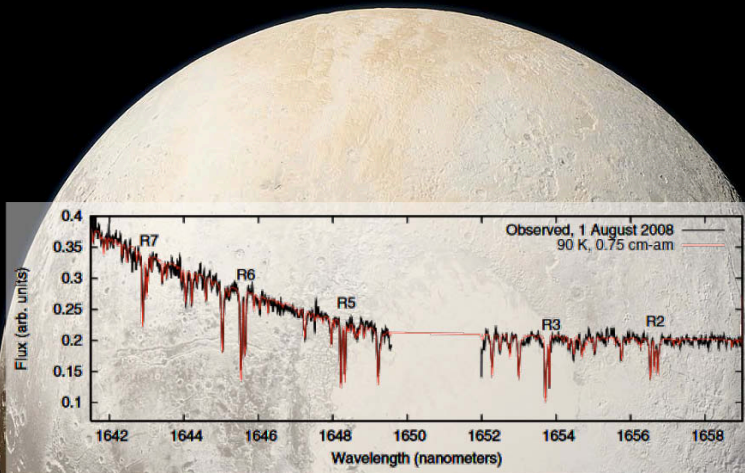
Importance de la sensibilité



Ground Based observations

...à la recherche de transitions
extrêmement faibles dans O_2

Effet de la température

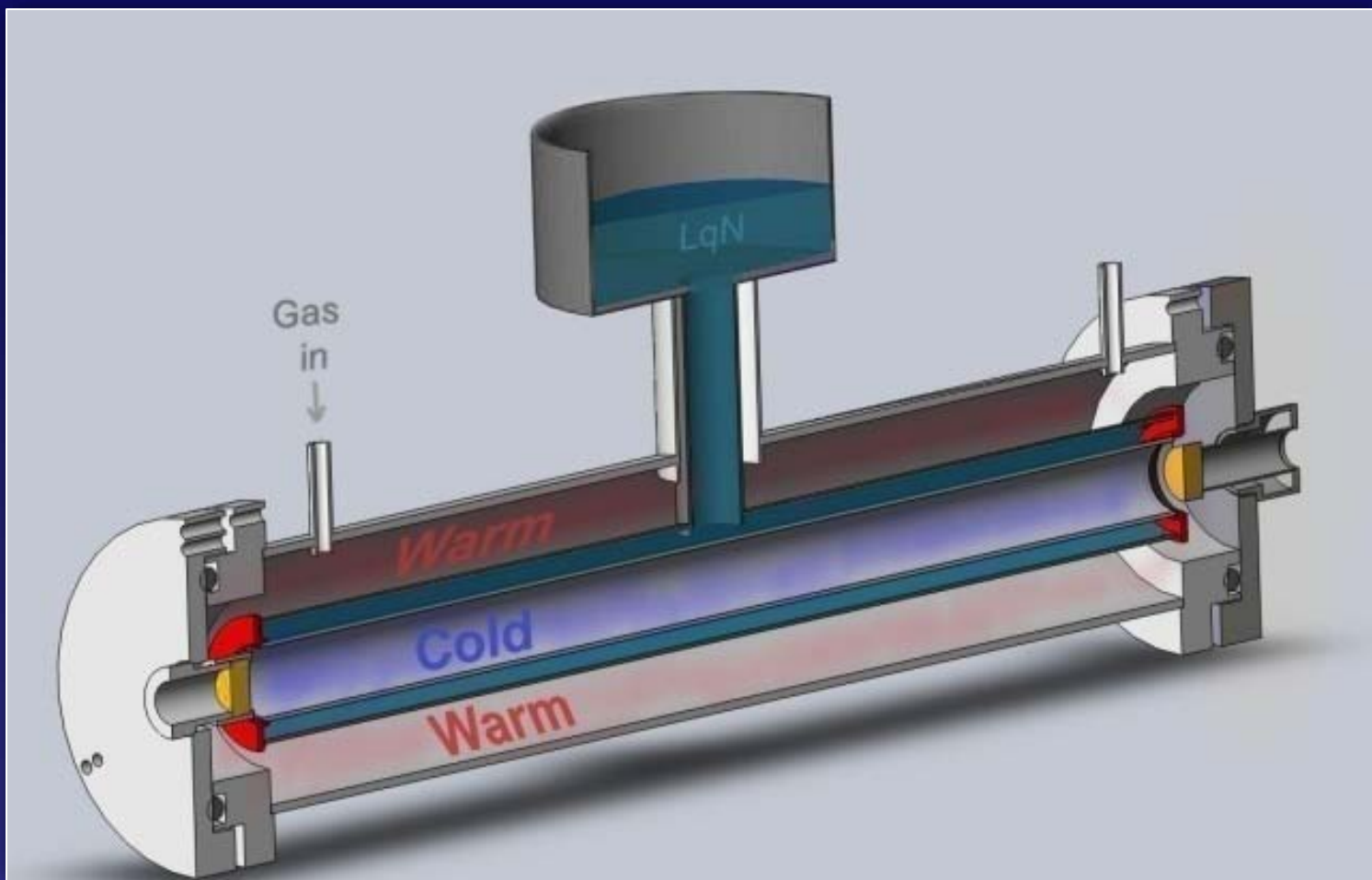


Pluton
10 μ Bar, \sim 50K, traces de CH₄

Titan
1 Bar, \sim 90K, 4% CH₄



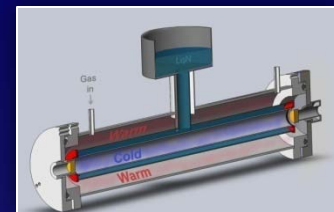
Mesures à 80 K



Une CRDS refroidie à l'azote liquide



Mesures à 80 K



CH₄ spectrum around 77K



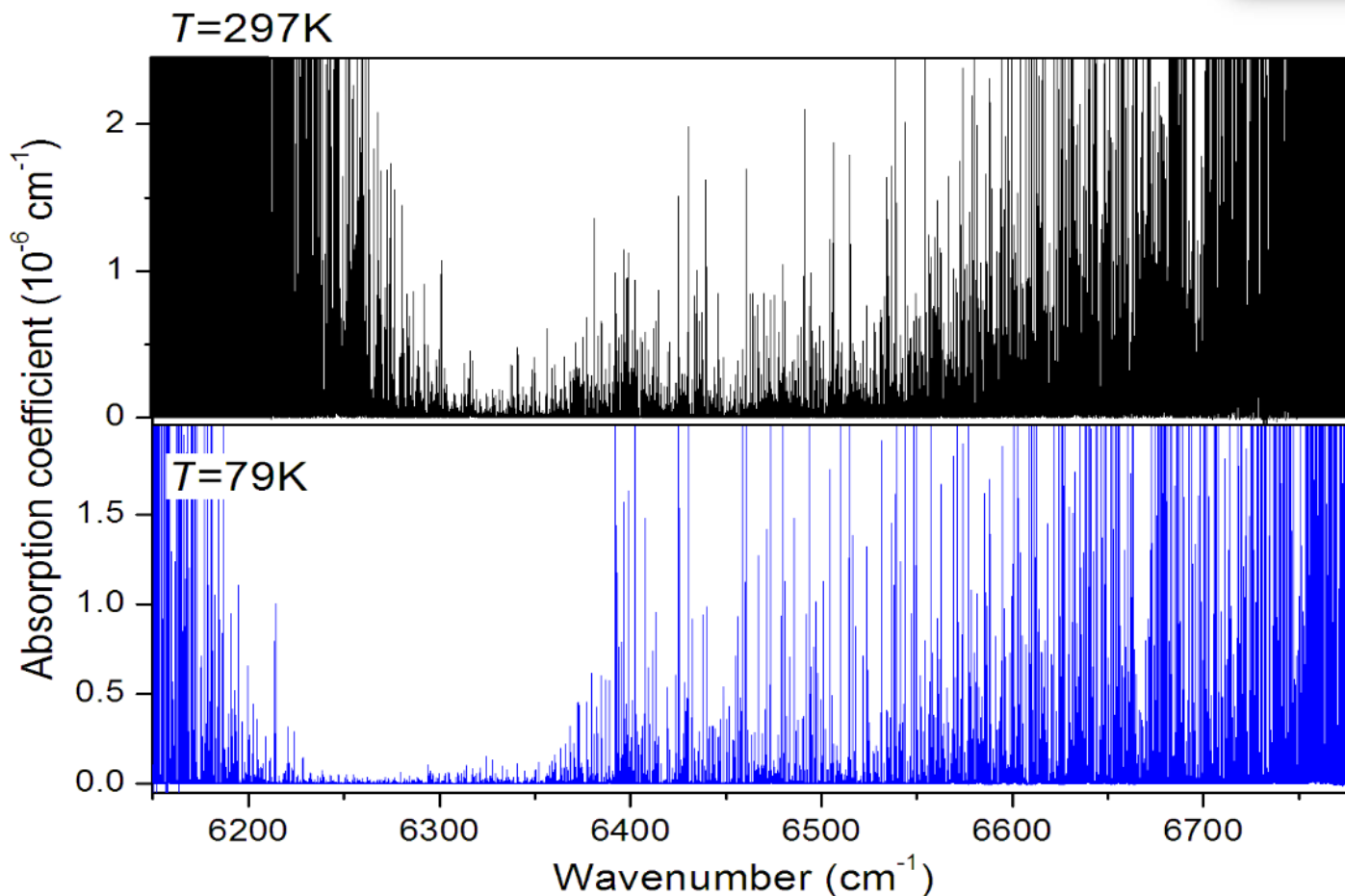
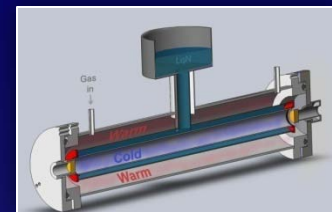
Laboratoire de Spectrométrie Physique, UMR CNRS 5588
140 avenue de la Physique, 38402 Saint Martin d'Hères, France

J déterminé par la dépendance en température



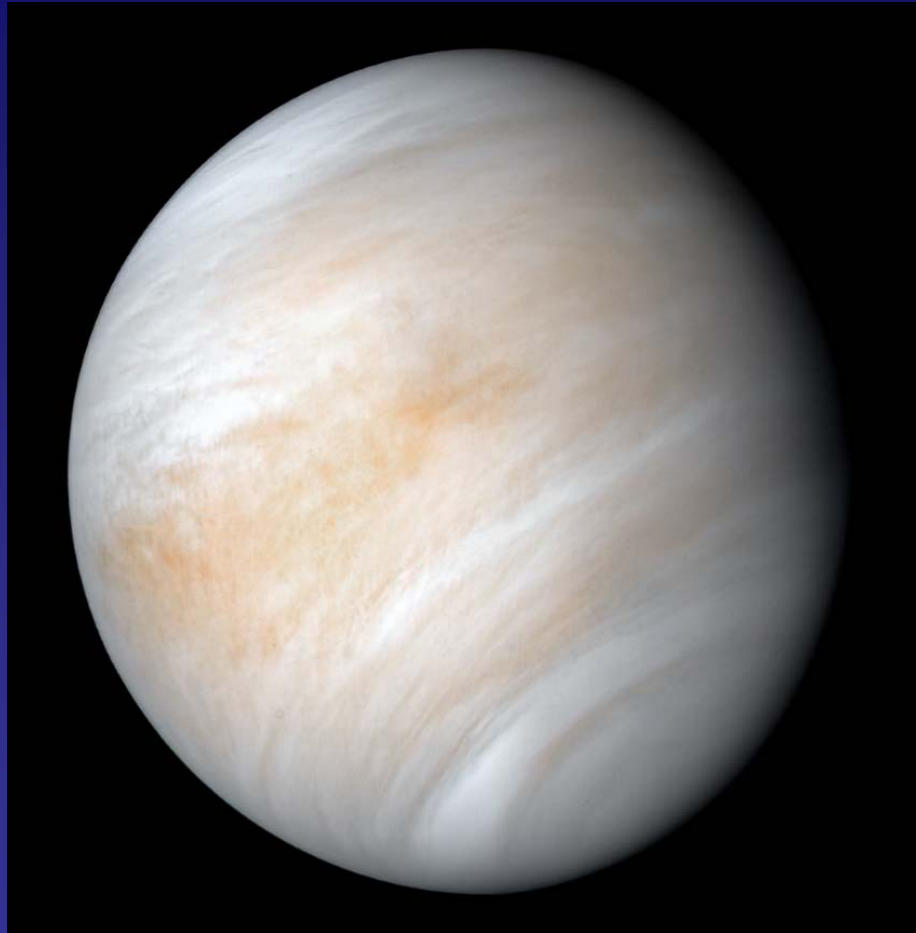
Mesures à 80 K

CH₄



...très important pour
les sciences planétaires

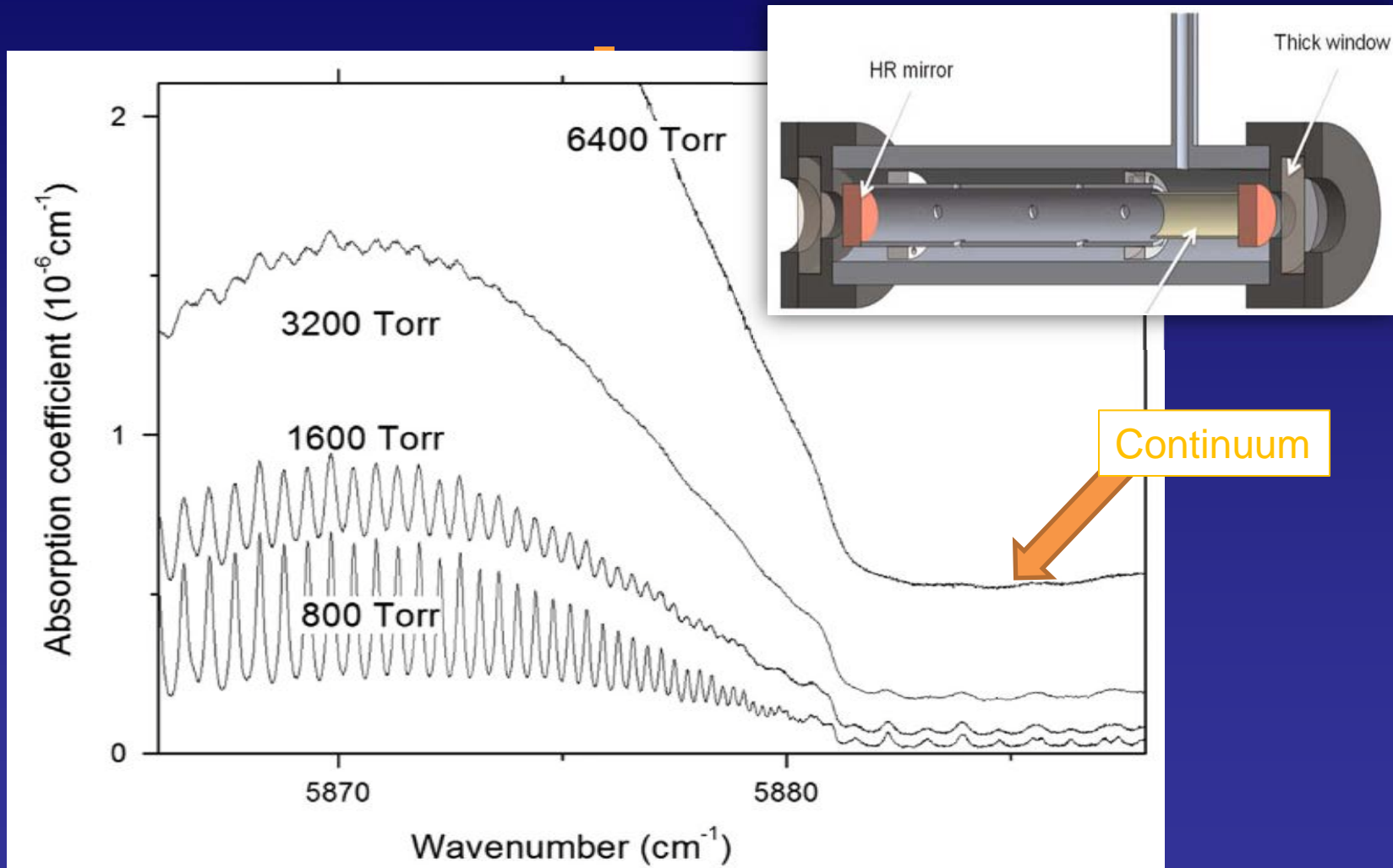
Effet de la pression



Vénus

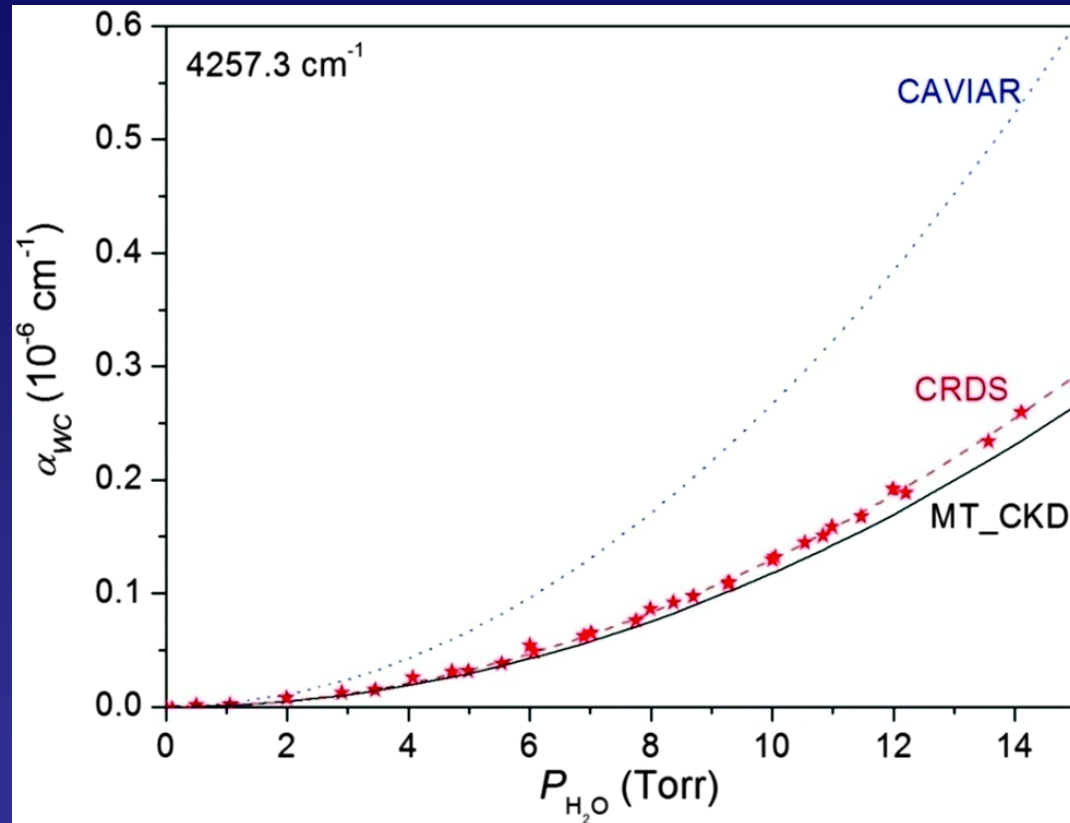
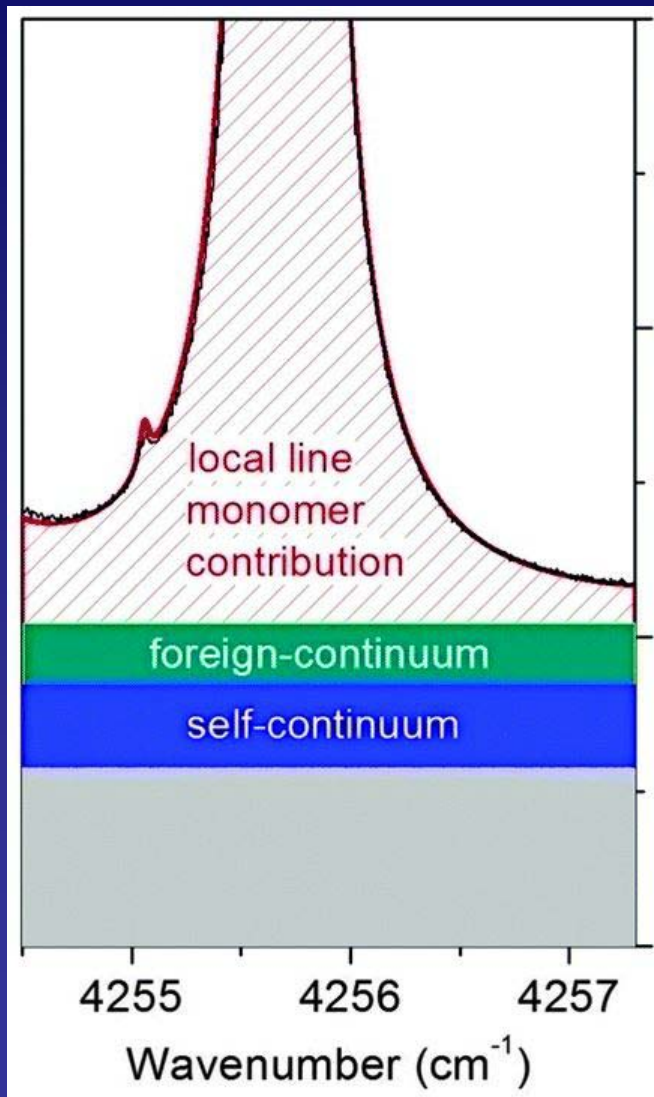
90 Bar, atmosphère chaude de CO₂

Spectre du CO₂ à haute pression - continuum d'absorption -



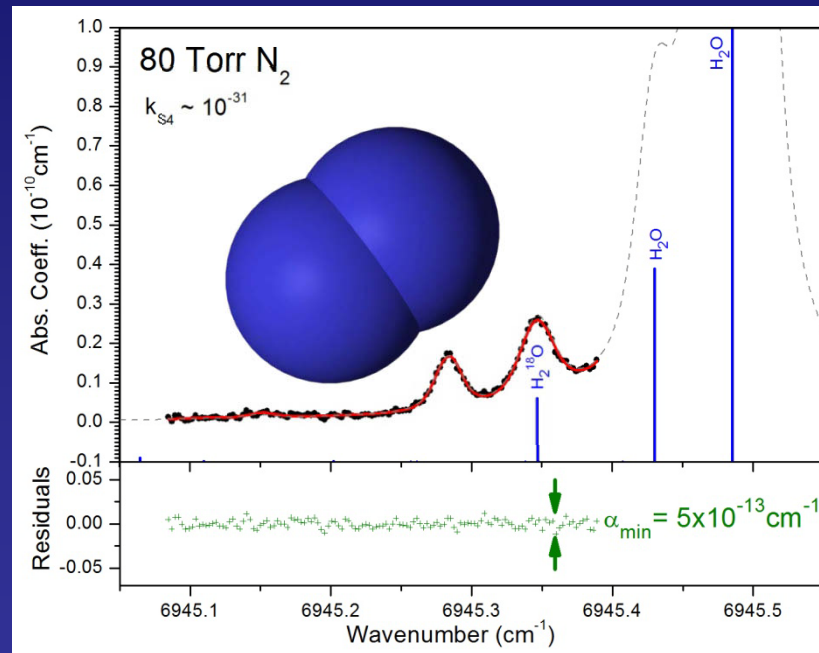
...pour flirter avec les limites?

Et aussi le continuum de H₂O à 2.3, 1.6 and 1.27 μm



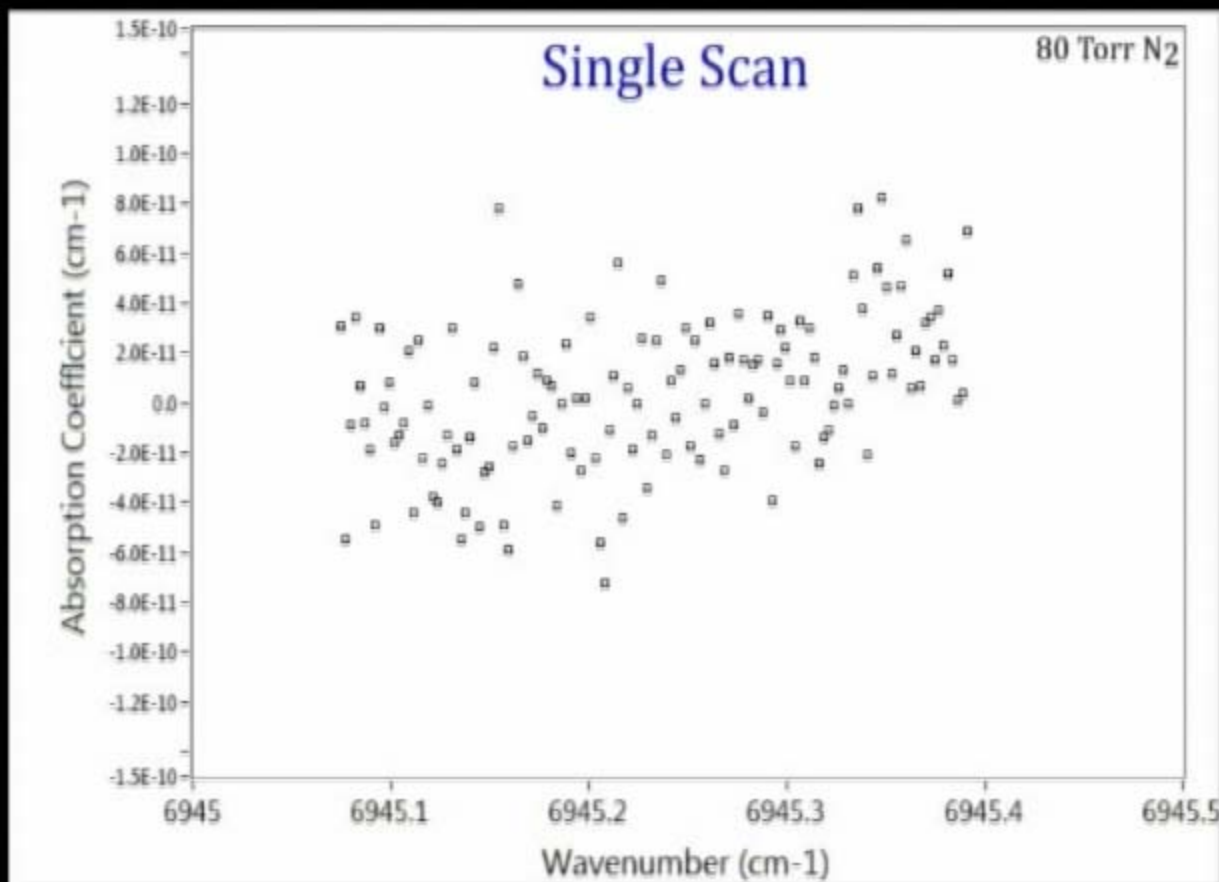
... pour l'atmosphère terrestre

Moyenner des spectres?



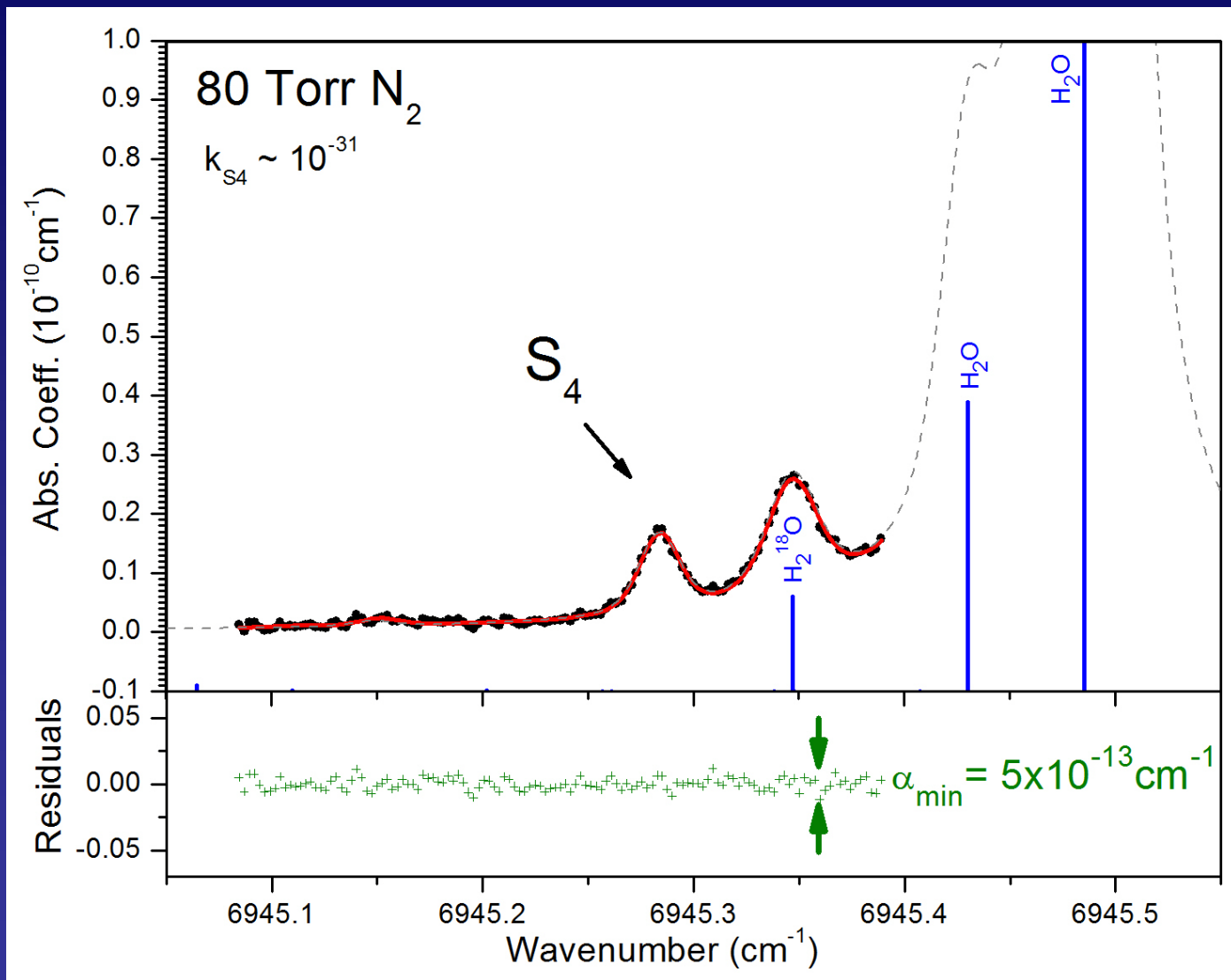
Azote
...et pourtant elle tourne!

Détection de transitions ultra-faibles



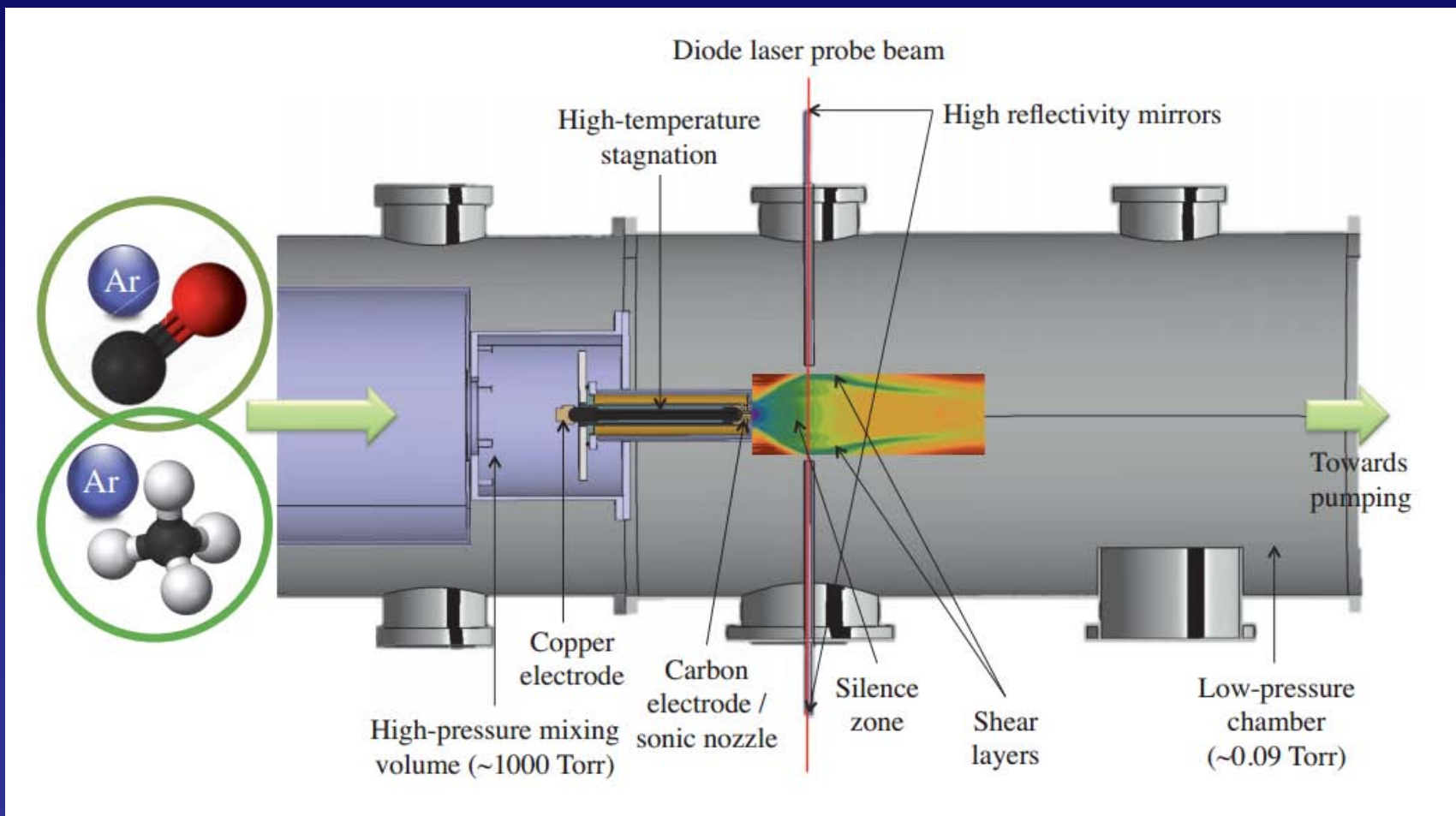
Sensibilité bienvenue...

Détection de transitions ultra-faibles



CRDS en jet supersonique

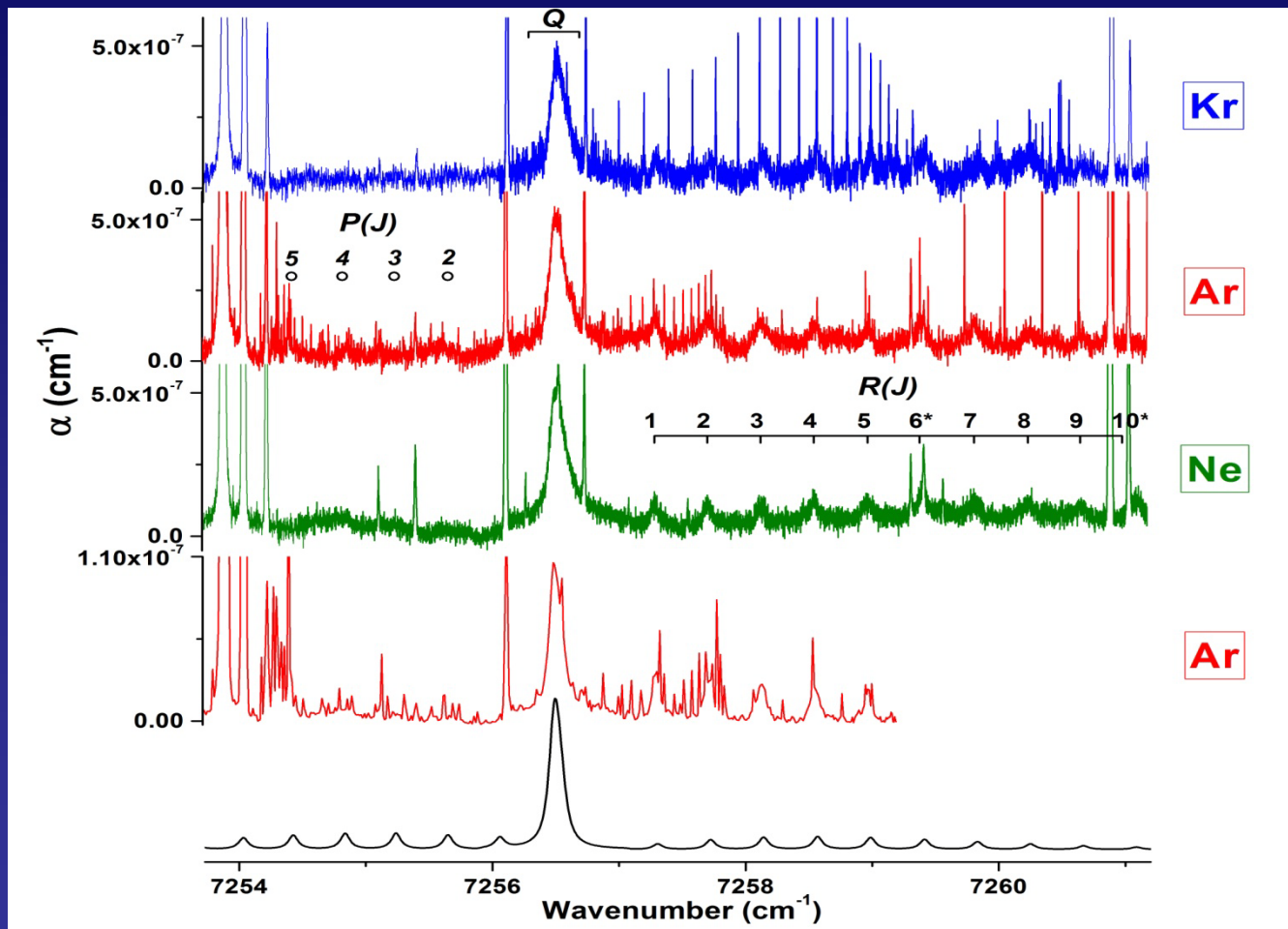
(à Rennes, avec R. Georges et N. Suas-David)



“Souffler le Chaud et le Froid”

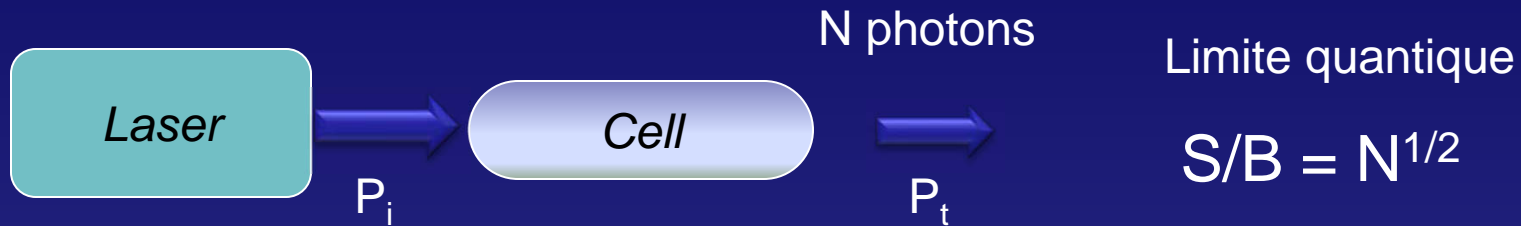
CRDS en jet supersonique

(à Rennes, avec R. Georges et N. Suas-David)



Le dimère de l'eau à haute sensibilité

Limite de sensibilité



Exemple

$$\left\{ \begin{array}{l} P_t = 1 \text{ mW} = 1 \text{ mJ/s} \\ \lambda = 1.5 \text{ } \mu\text{m} \\ E_p = hc/\lambda = 1.3 \times 10^{-19} \text{ J} \\ N \sim 10^{16} \text{ photons/s} \end{array} \right.$$

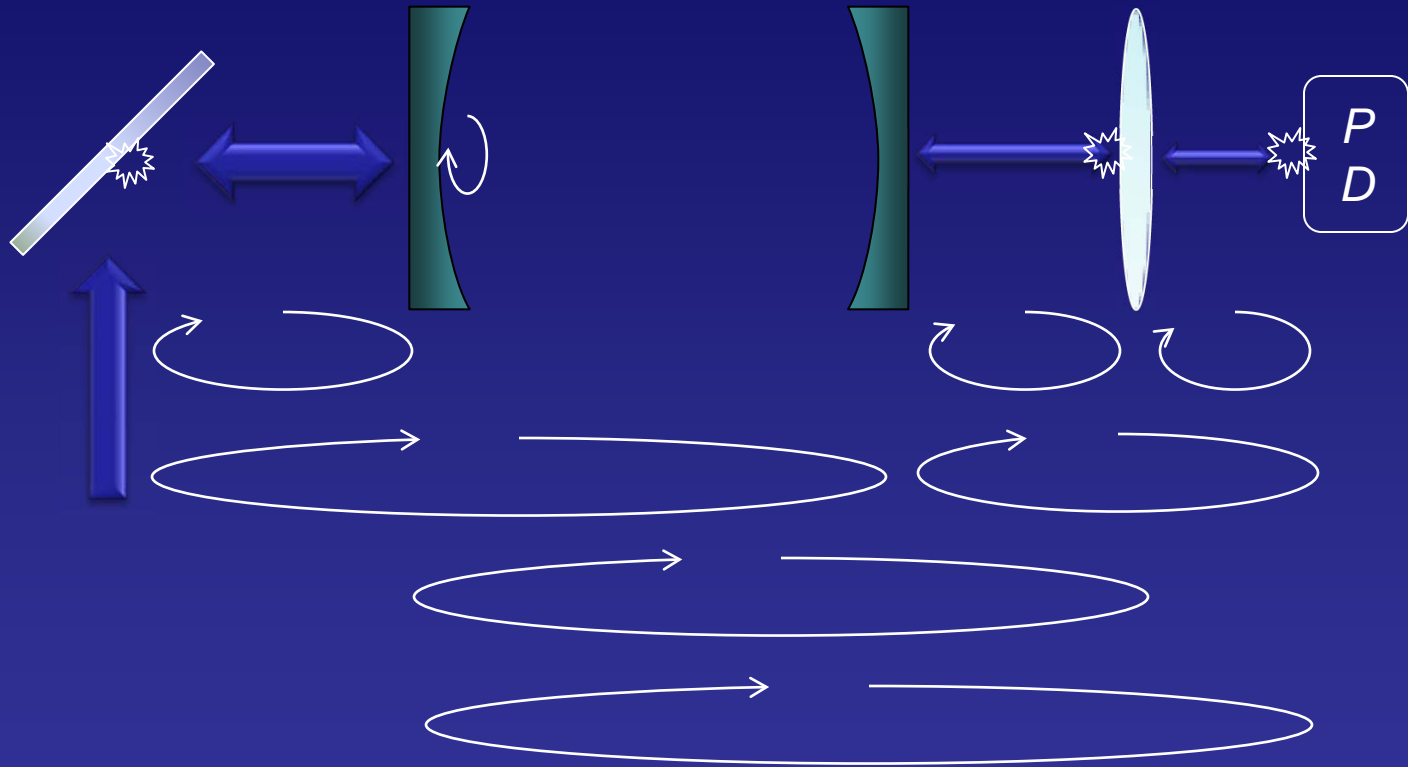
Sampling à 1 Ms/s

En $1 \mu\text{s} \sim 10^{10}$ photons sont collectés

S/N maximal = 10^5

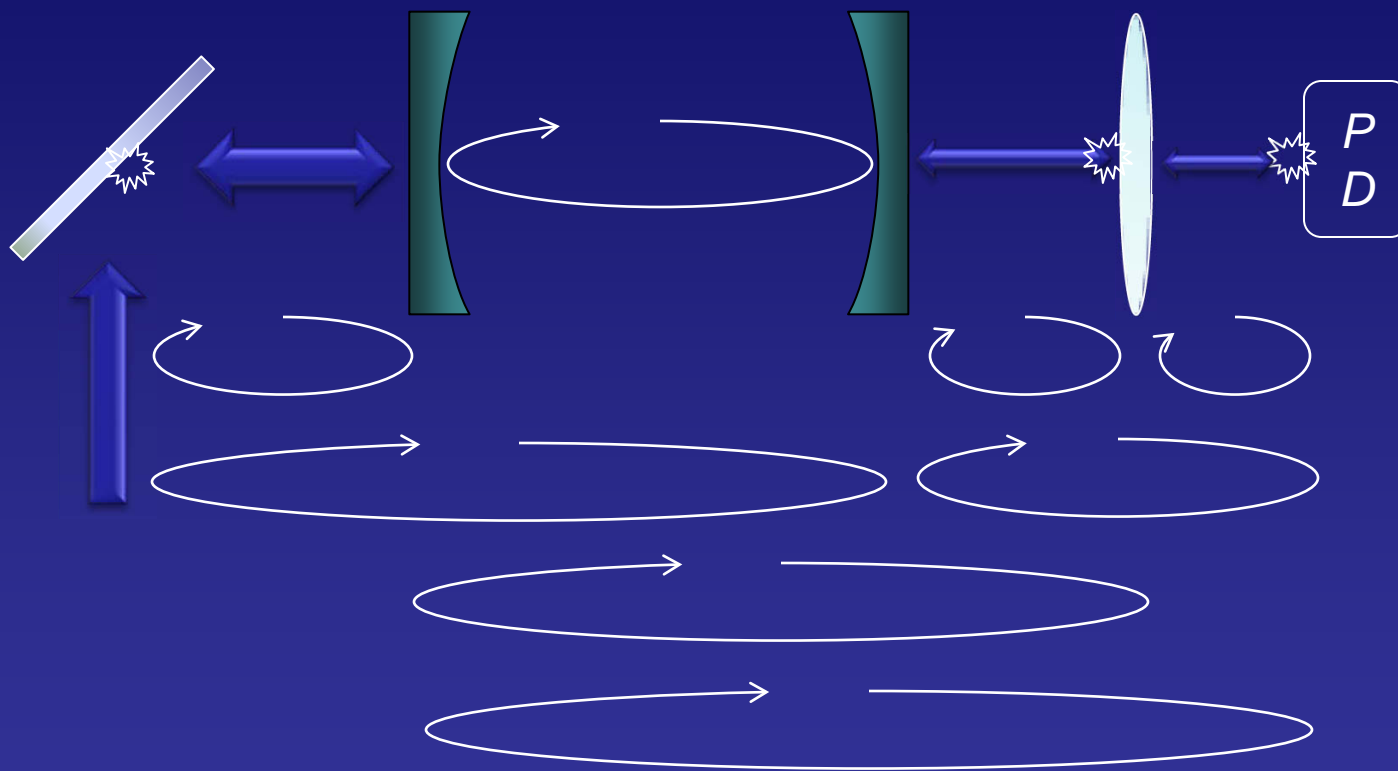
Le bruit de photons est une
limite fondamentale au signal/bruit

Limite de sensibilité



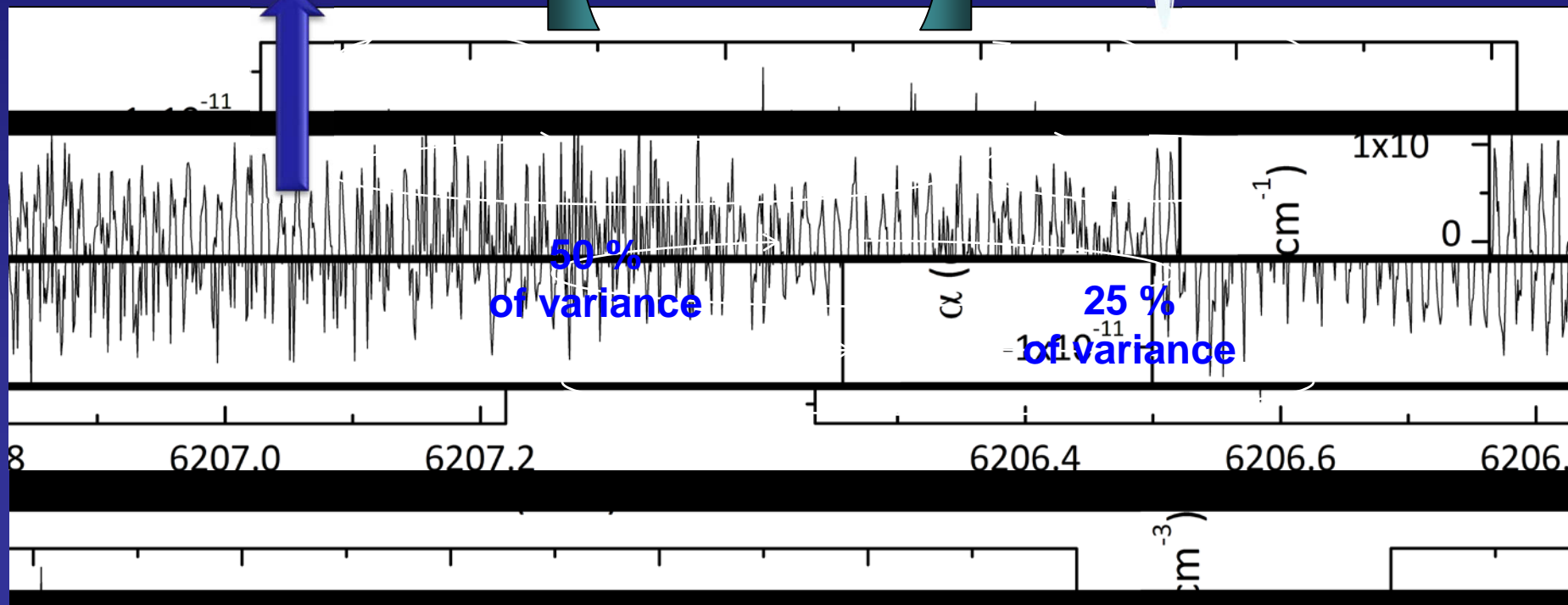
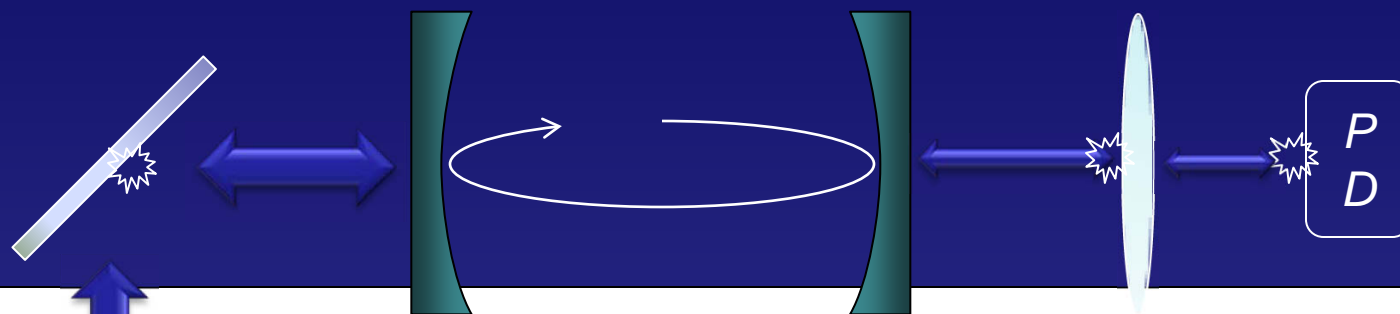
Les cavités couplées sont sources de franges
Gagner un facteur 100 sur $I=EE^*$ ne donne que 10 en E !

Sensitivity limits



Une analyse FFT du spectre de la ligne de base des spectres révèle généralement l'origine des franges

Analyse FFT de la ligne de base



Performances typiques

Absorption directe:

Beer-Lambert

- Long cell
- Multi pass cell

Path

1 m

100 m

α_{\min} [cm⁻¹]

10⁻⁶

10⁻⁸

Cavité optique :

Modified Airy

- Transmission

True α

- Lifetime

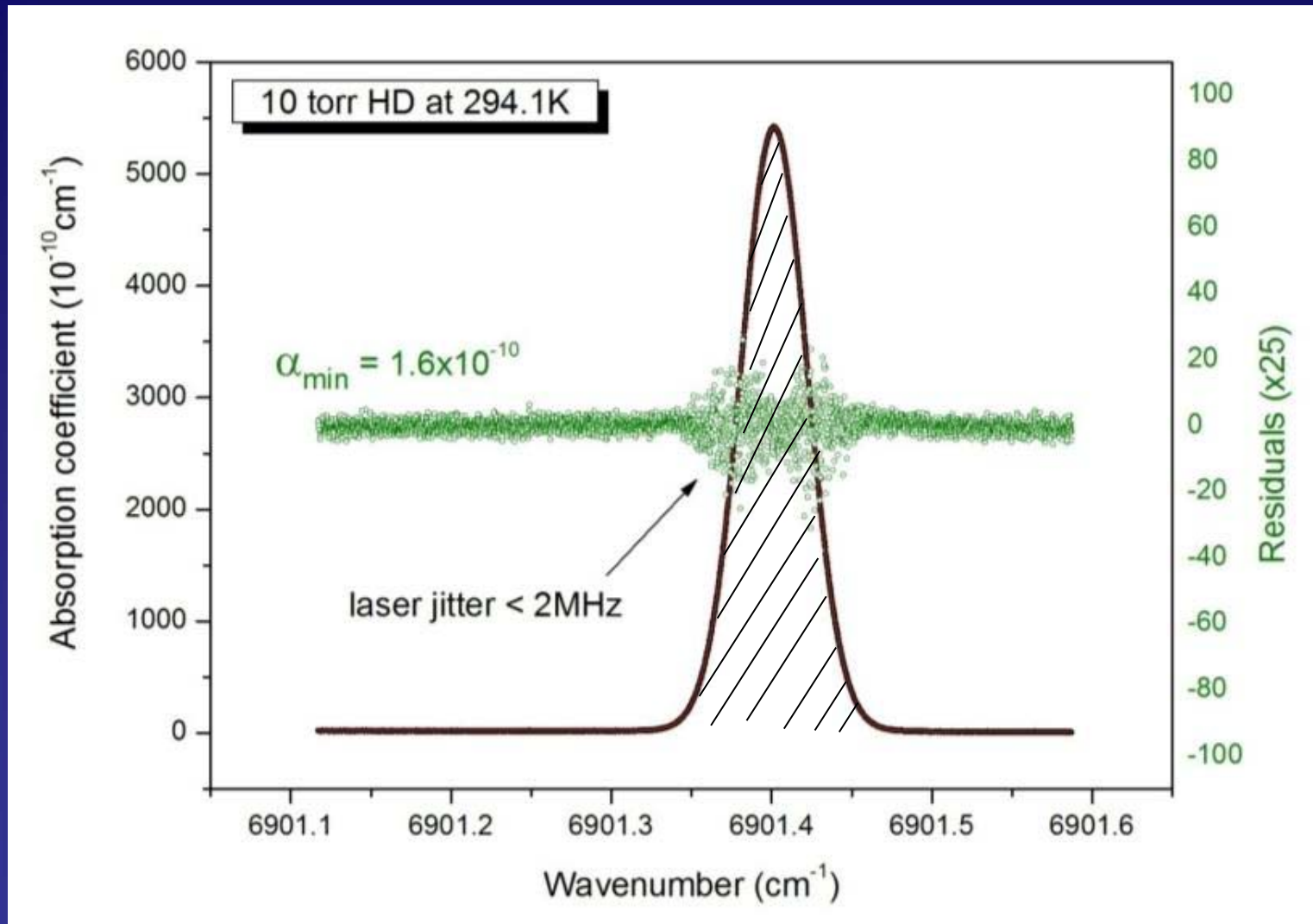
} >100 km

10⁻¹¹

Limites principales: bruit de photons et franges...

*Spectroscopie
précise et exacte*

Regardons de plus près le spectre



L'excès de bruit indique un axe des X perfectible...

Une échelle des X exacte
“Peigne de fréquences”

On pousse le curseur ...

Mesure de fréquences optiques

Laser line width (1s) *DFB* *ECDL*



ab-initio calculations

Fit RMS

$\sim 1.55 \mu\text{m}$
 $\sim 6450 \text{ cm}^{-1}$

193 414 489 032 145.123 Hz

$\pm 30 \text{ MHz}$
(wavemeters)



Longtemps cette exactitude a été satisfaisante

Mesure de fréquences optiques

Accurate frequency measurement

Better laser source

Accuracy →

Resolution ↙

Best H_2
ab initio

k_B

193 414 489 032 145.123 Hz



± 30 MHz
(wavemeters)



GPS

Comment améliorer l'exactitude?

Peigne de fréquences et références de fréquences

Mesure de fréquences optiques

Accuracy →

Best H_2
ab initio

Resolution ↙

k_B

193 414 489 032 145.123 Hz



± 30 MHz
(wavemeters)



REFIMEVE+
Hz

± 1 mHz
(10^{-17})



GPS

Comment améliorer l'exactitude?

Peigne de fréquences et références de fréquences

Mesure de fréquences optiques

193 414 489 032 145.123 Hz



± 30 MHz
(wavemeters)



Mesure de fréquences optiques

193 414 489 032 145.123 Hz



OFC

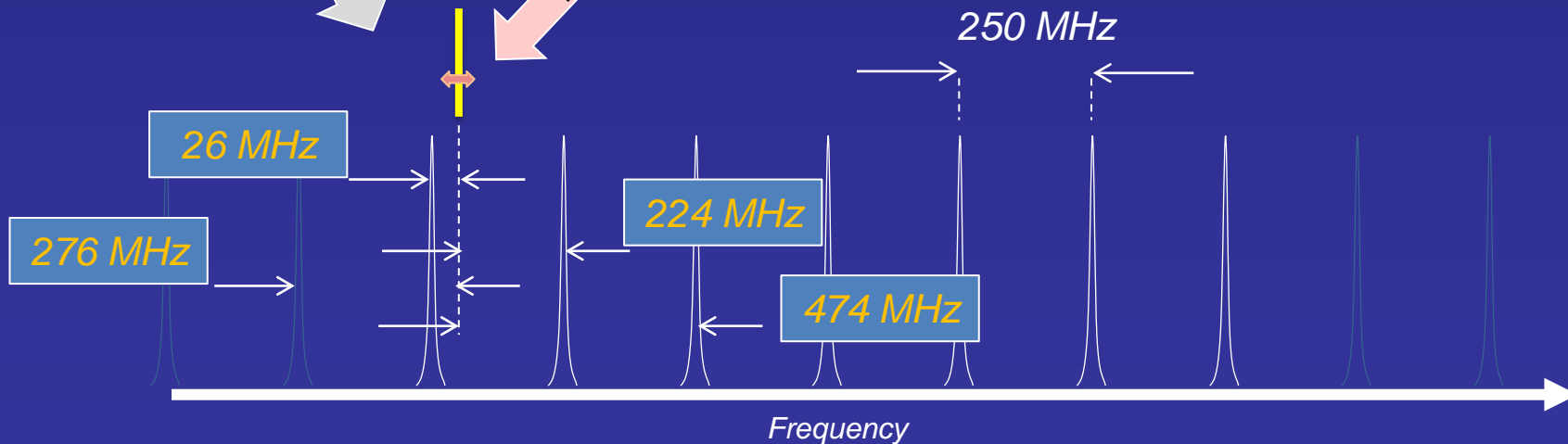
laser

WL



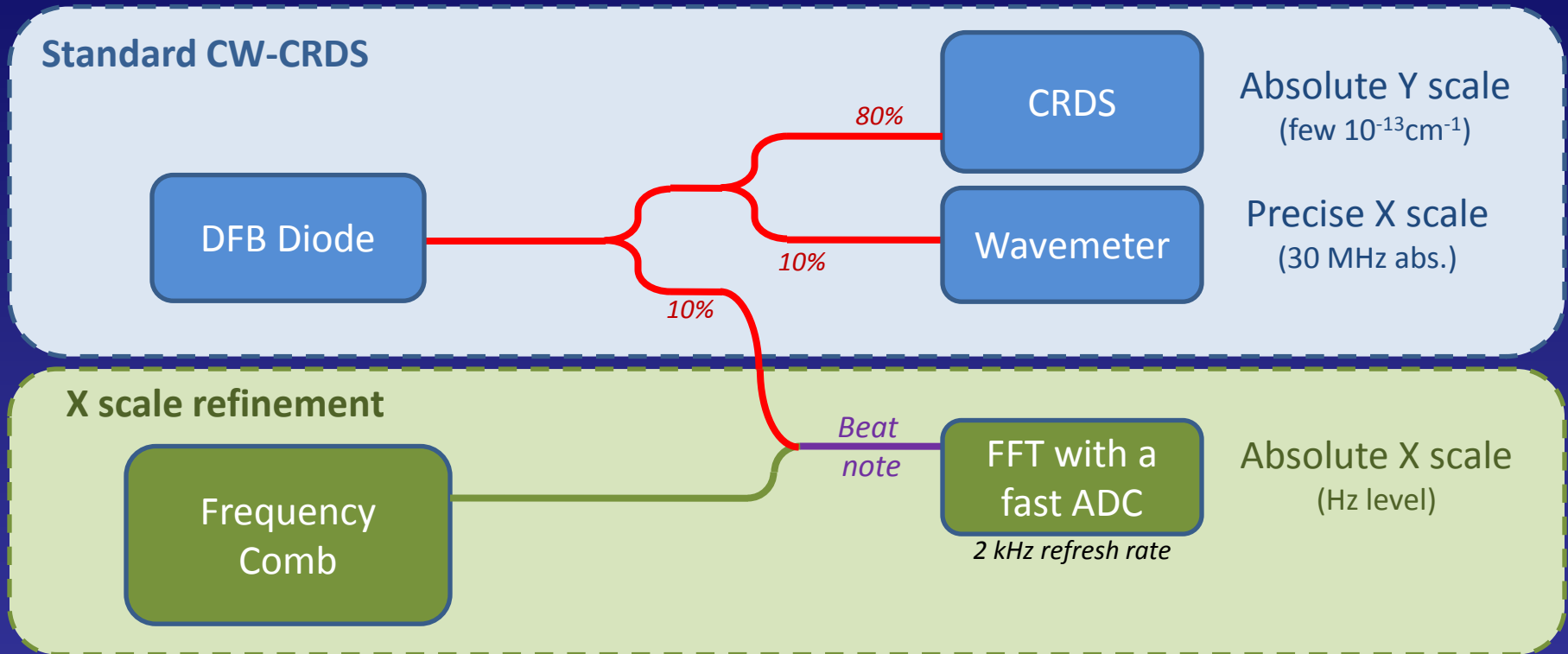
± 30 MHz
(wavemeters)

Fréquences
parfaitement connues



Calibration absolue

– avec un peigne –



Calibration absolue de la CRDS “à la volée”

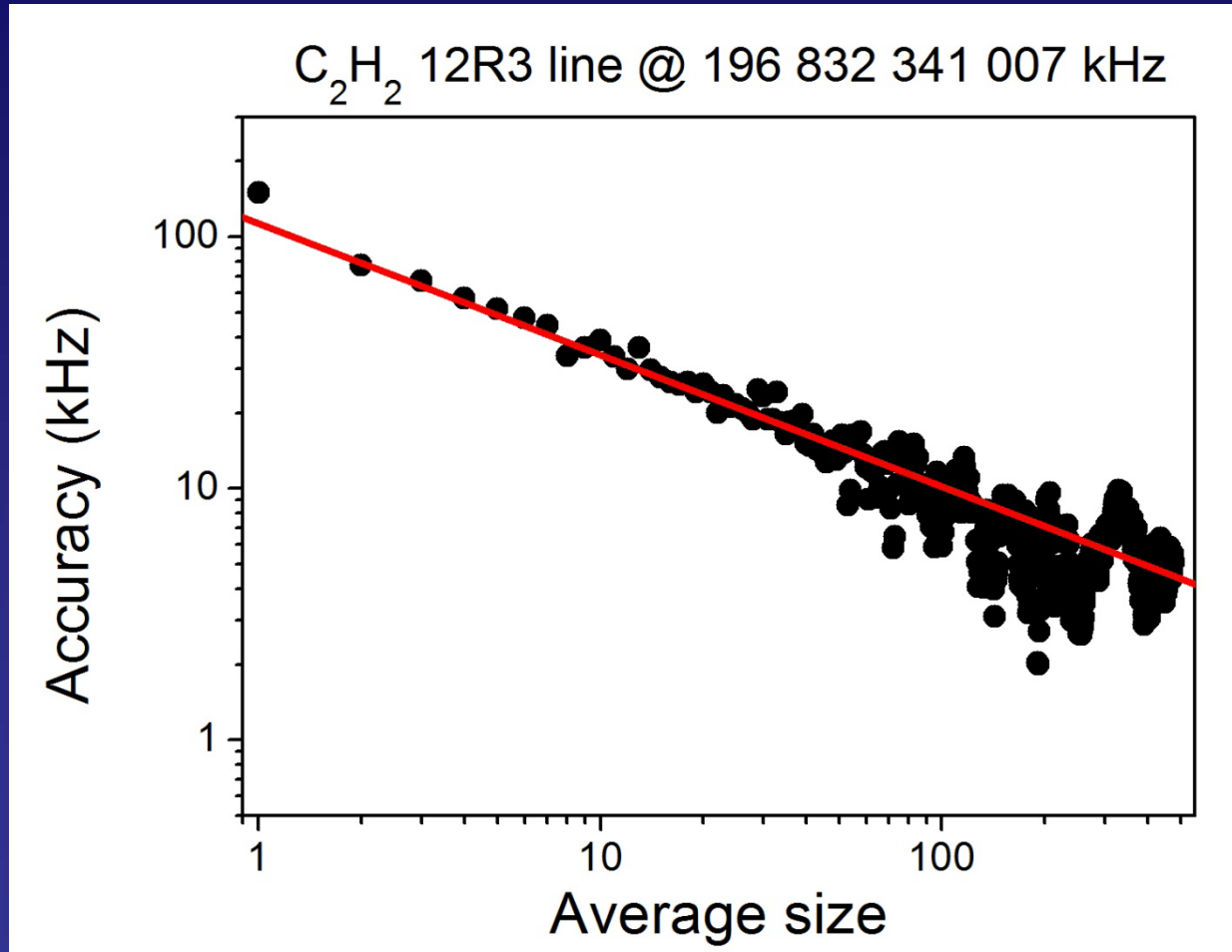
(Sans affiner ou stabiliser le laser)

Applications

Mesures avec un
laser DFB (2 MHz linewidth)

Calibration absolue

– avec un peigne –

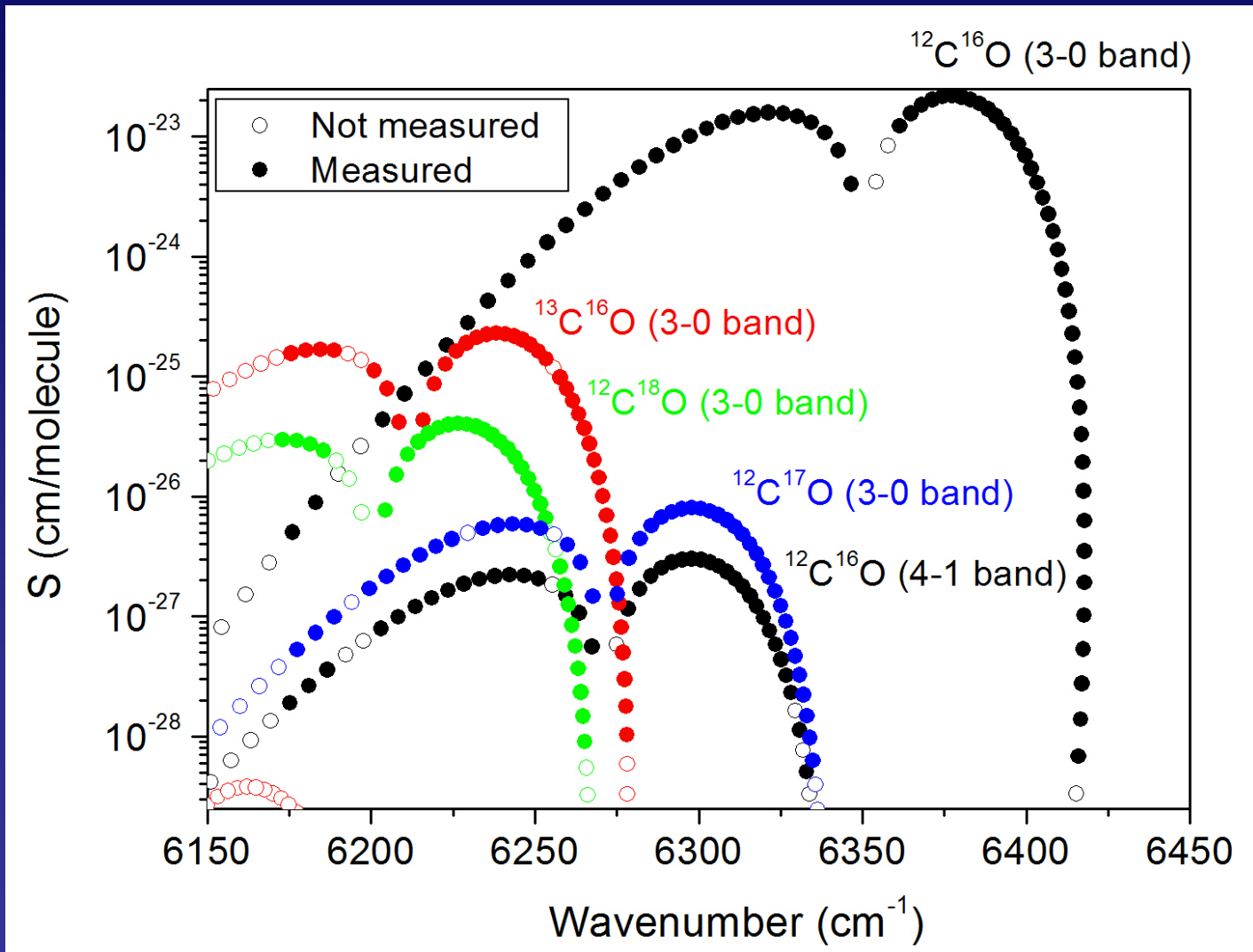


Exactitude du centre de raie : 5 kHz

(avec un laser DFB large de 2 MHz)

Calibration absolue

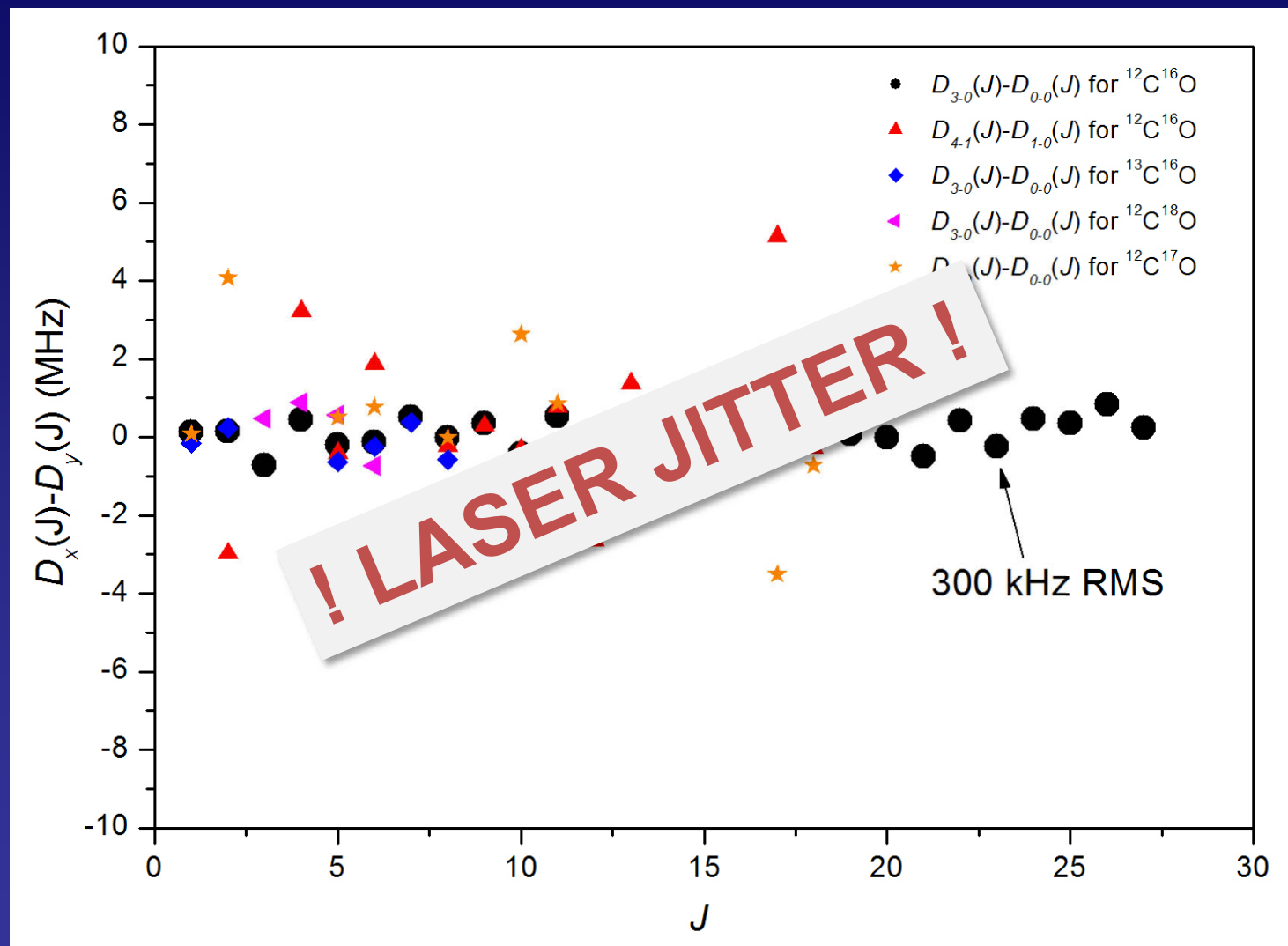
– avec un peigne –



Acquisition à pleine vitesse (analytique)

Calibration absolue

– avec un peigne –



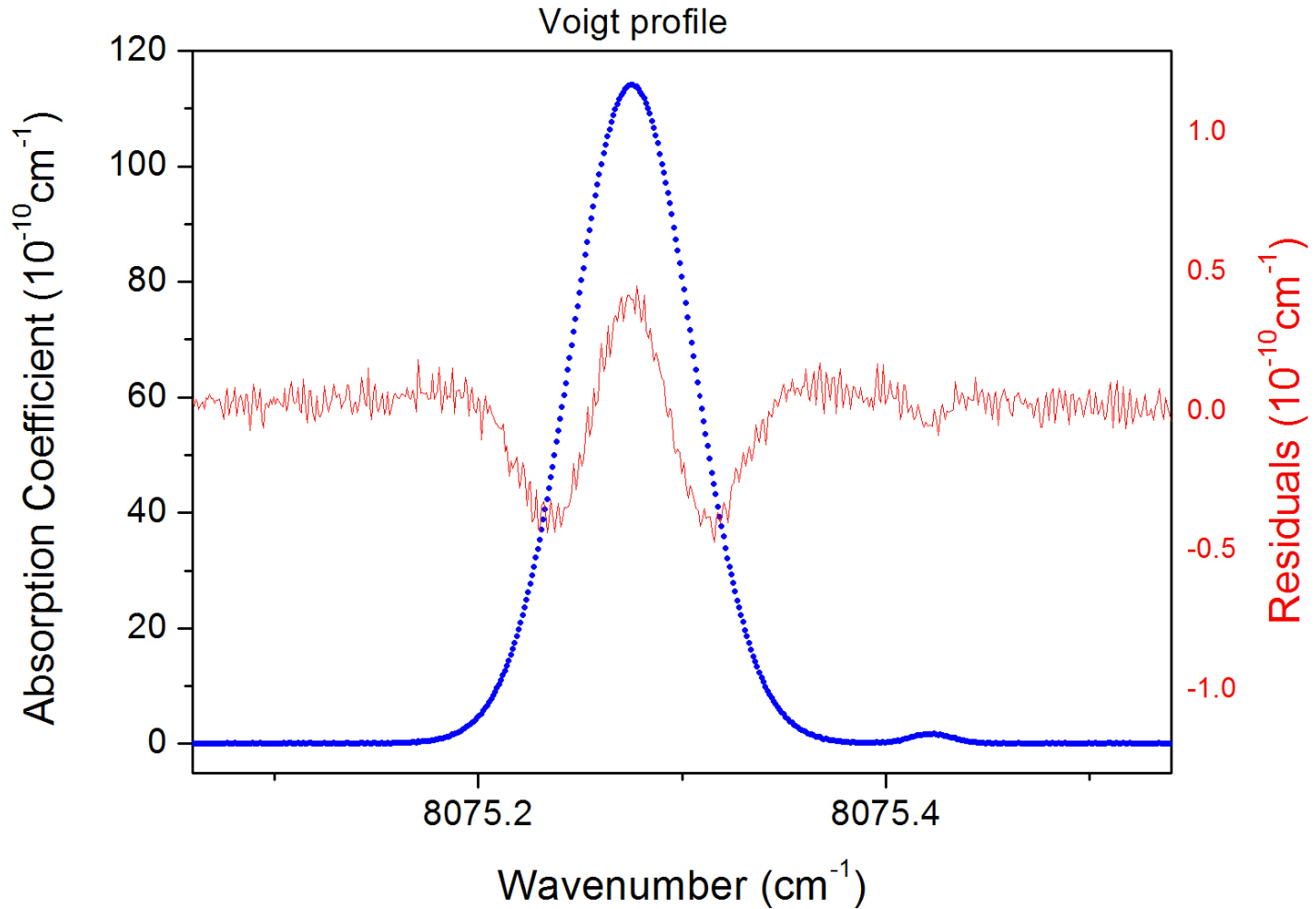
Exactitude ~ 300 kHz

Applications

Avec une ECDL

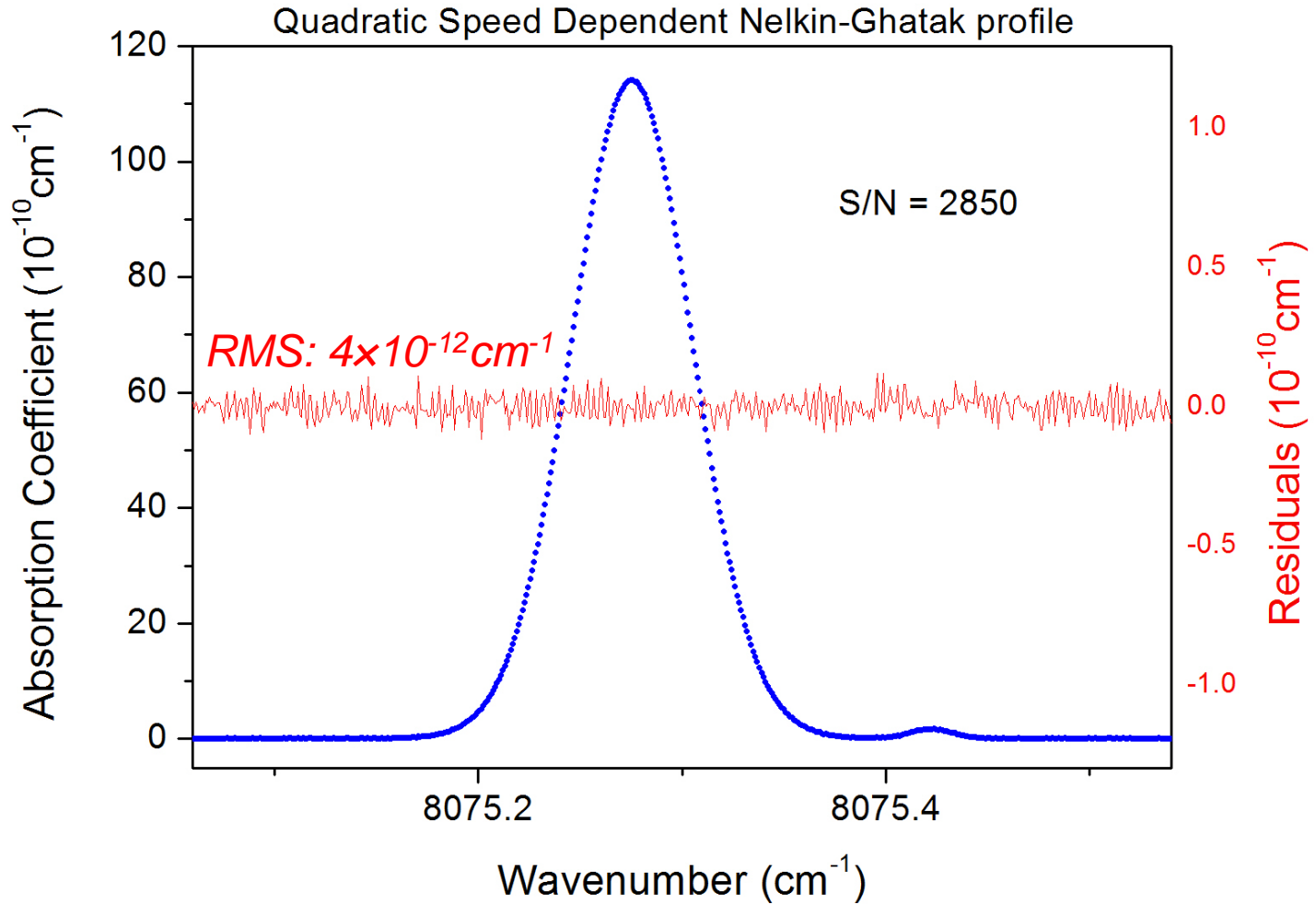
(100 kHz linewidth)

Exemple du profil de raie de H_2



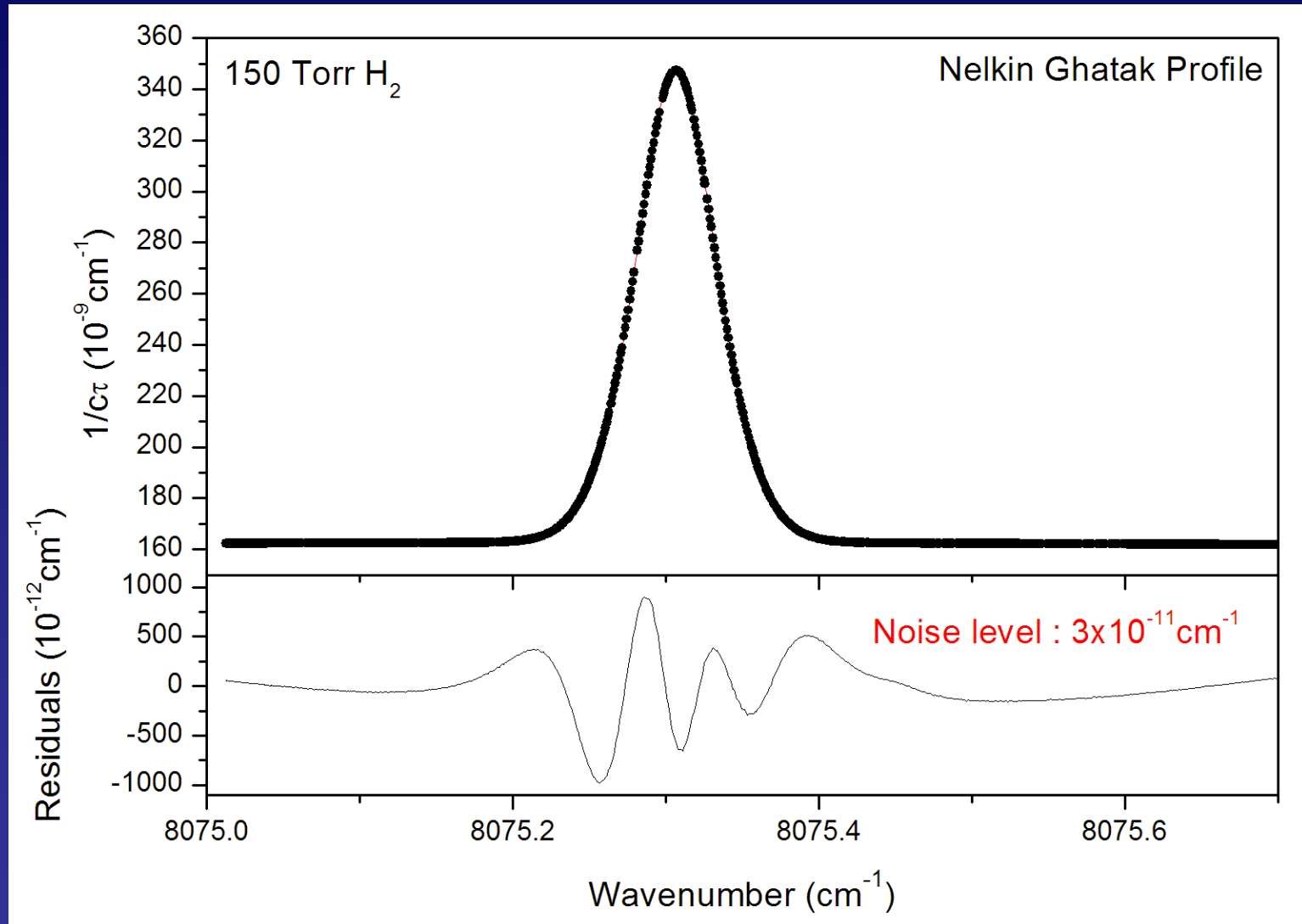
10 Torr H_2 , profil de Voigt ?

Exemple du profil de raie de H_2



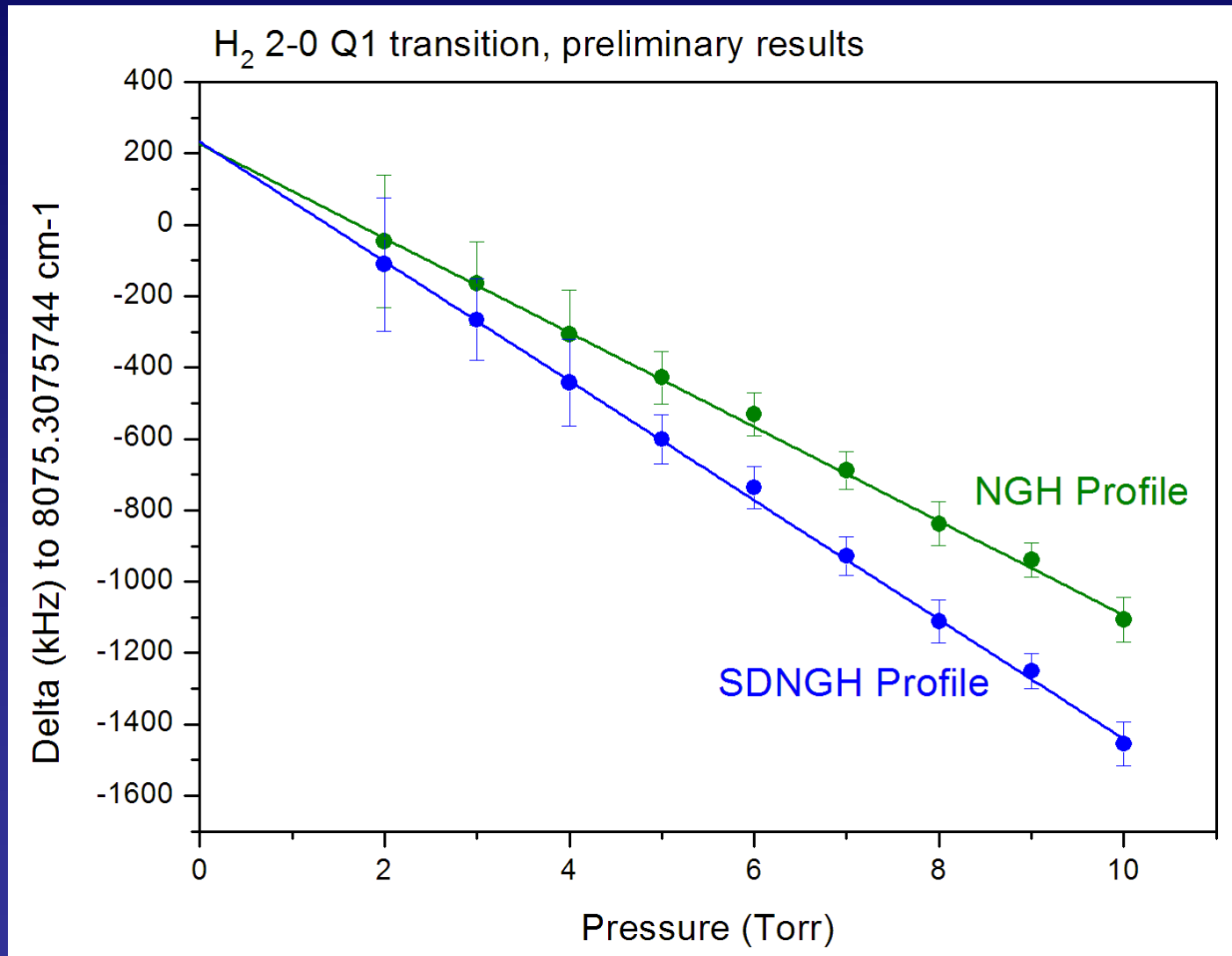
10 Torr H_2 , profile QSDNG !

Exemple du profil de raie de H_2



À 150 Torr: aucun profile connu ne colle!
Reste l'approche ab initio...

Exemple du centre de raie de H_2



La S_{speed} $D_{\text{dependance}}$ introduit de l'asymétrie dans le profil!

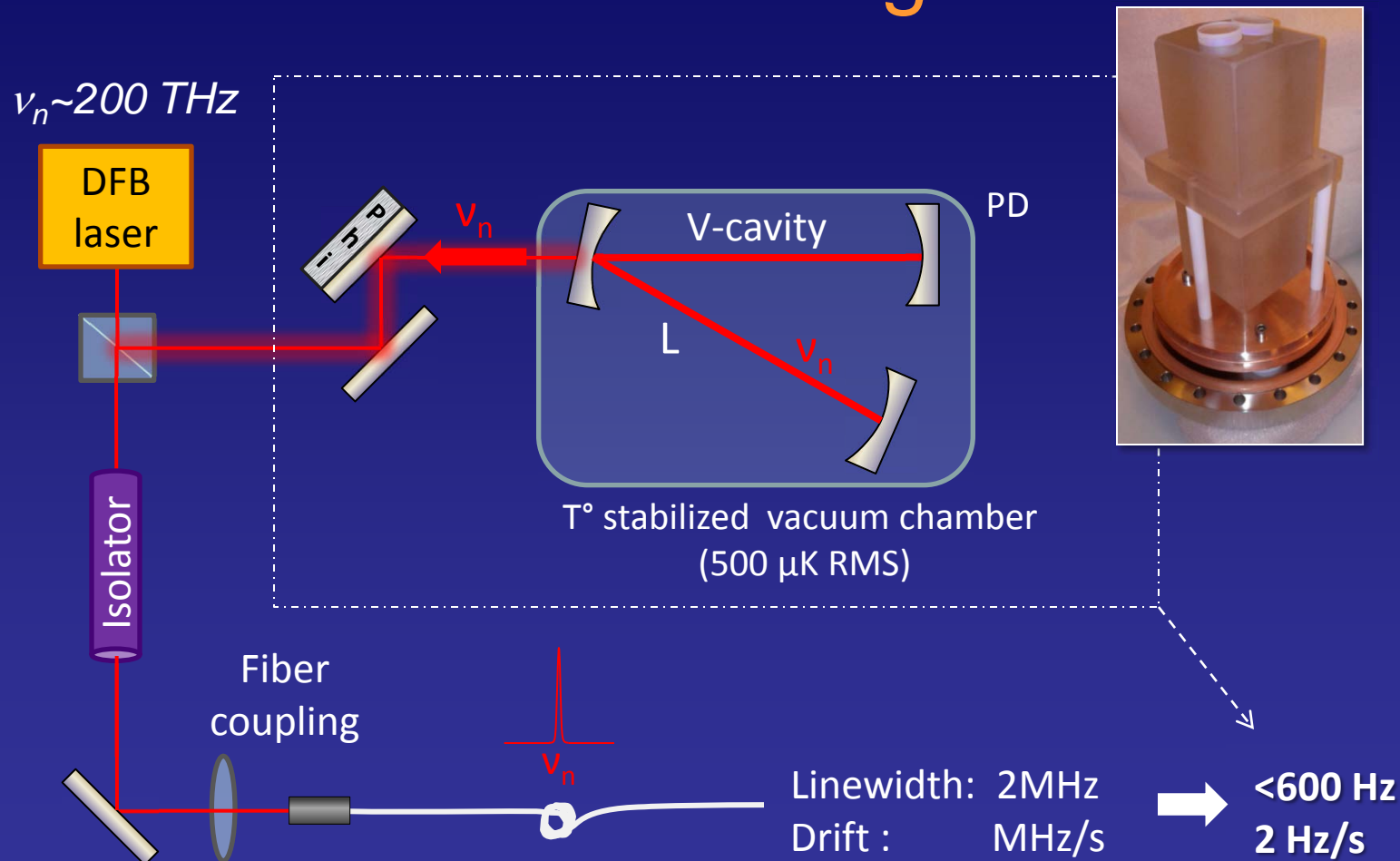
Applications

Spectroscopie saturée de H₂O

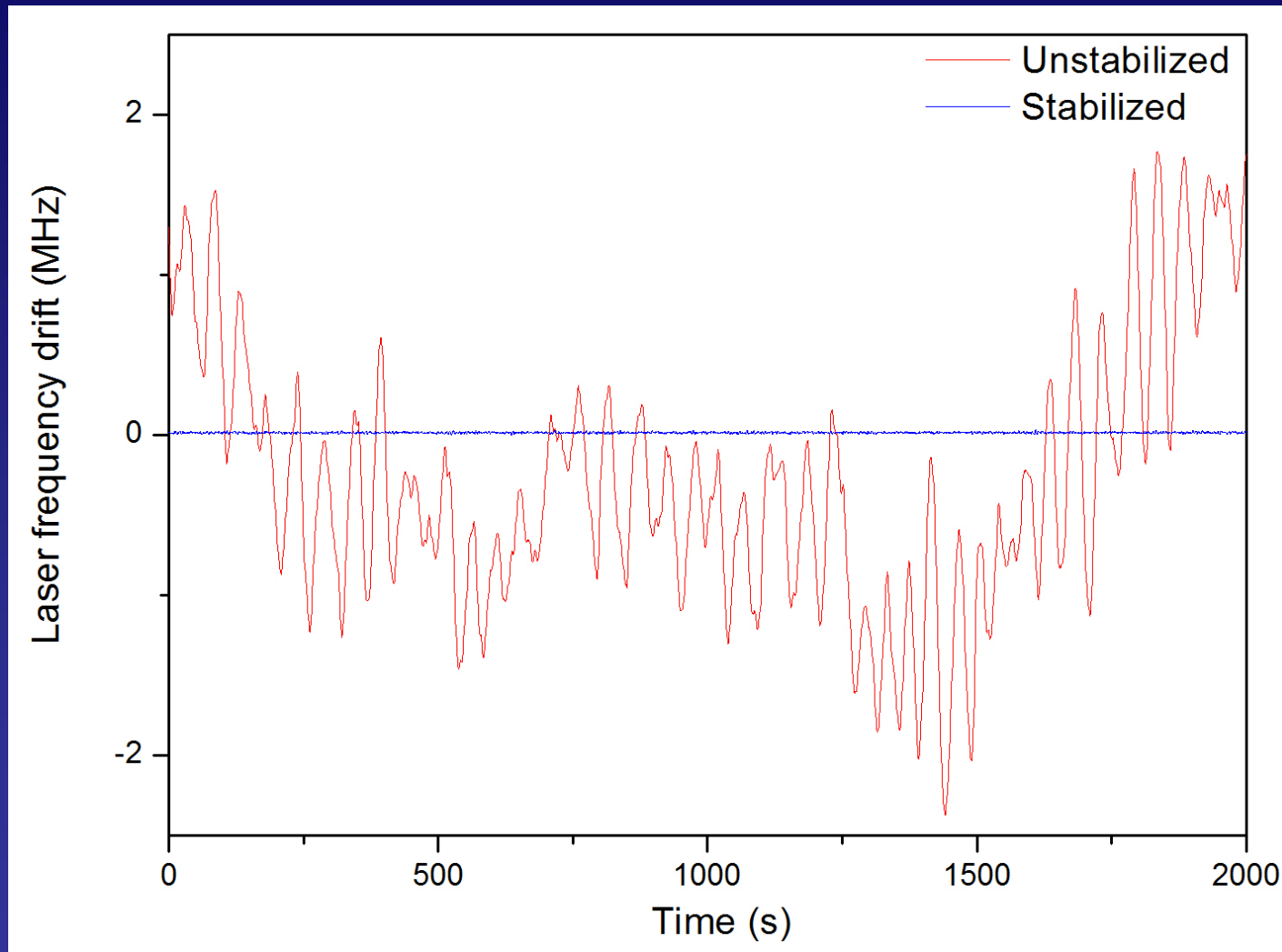
Plus de résolution et de puissance

Astuce : La rétroaction Optique

Transformer un DFB en “ laser de métrologie ”



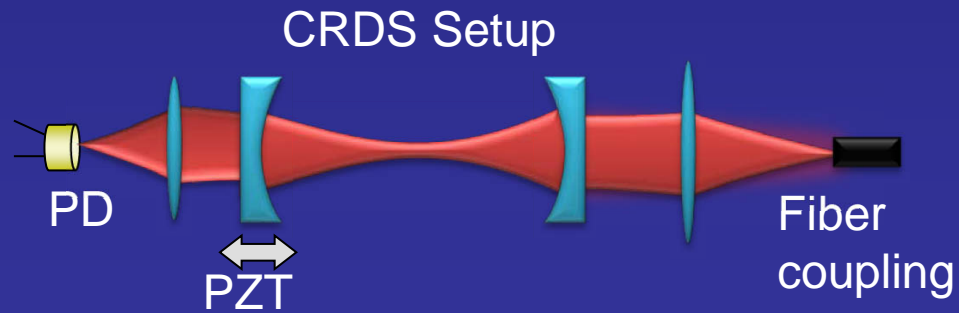
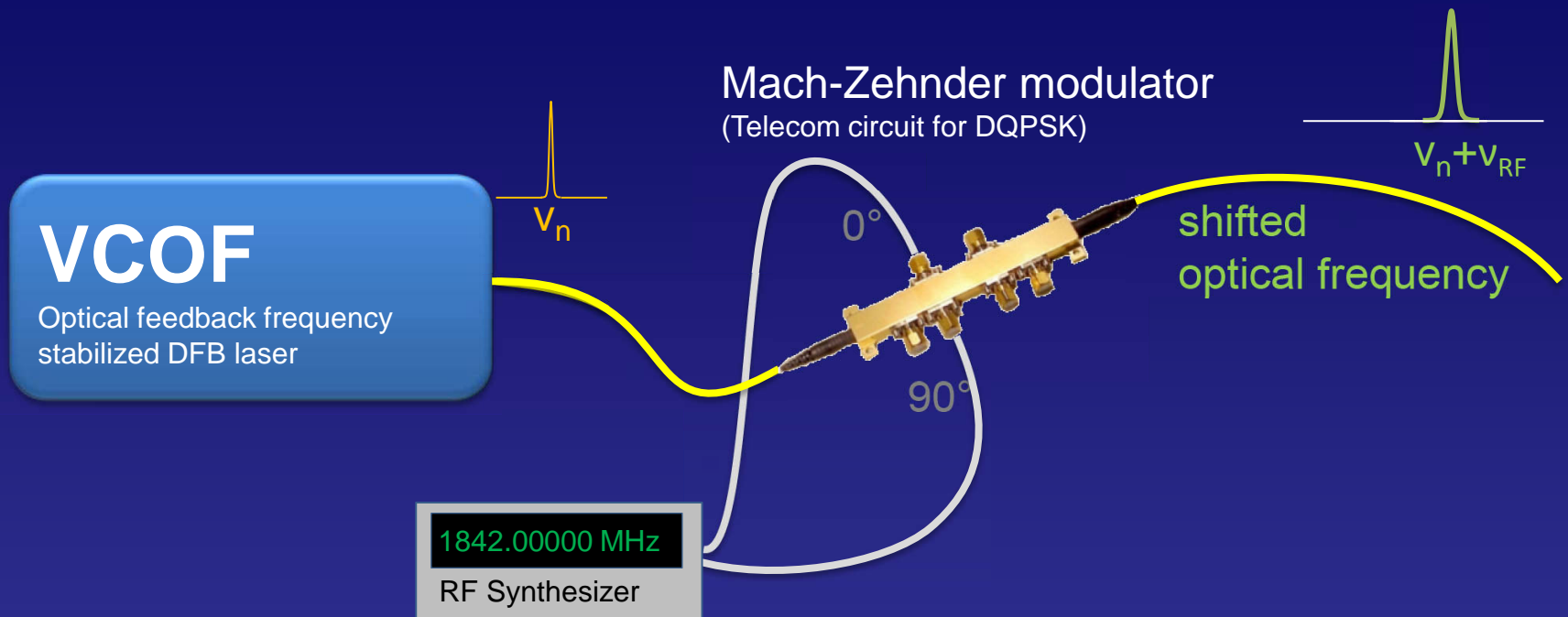
Un système "OFCEAS" métrologique



<600 Hz
2 Hz/s

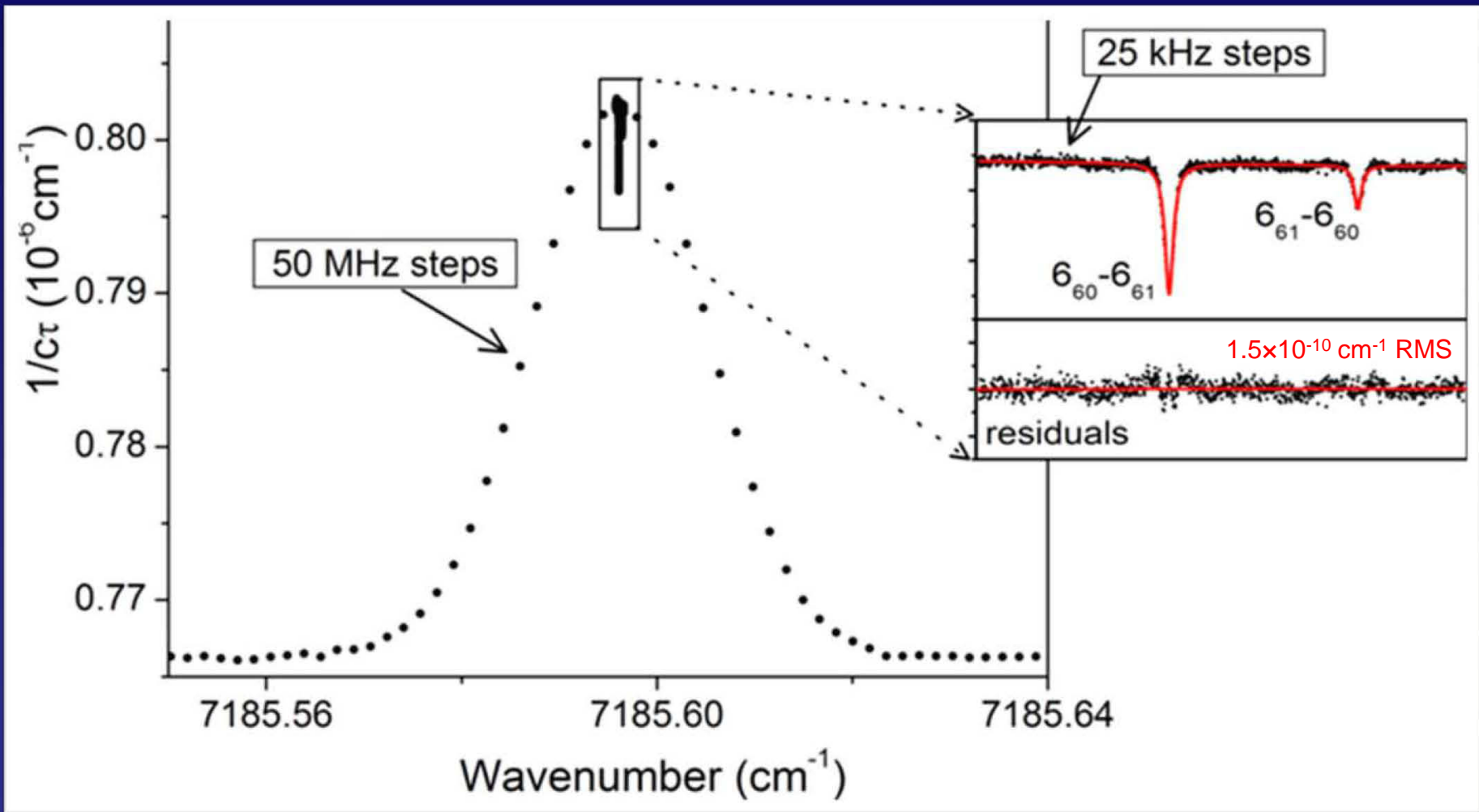
La fréquence est bien stabilisée (3×10^{-12}), **mais la résolution n'est que de 500 MHz !**

Une résolution arbitraire



Spectroscopie Sub-Doppler en routine

– Lamb dip sur H_2O –



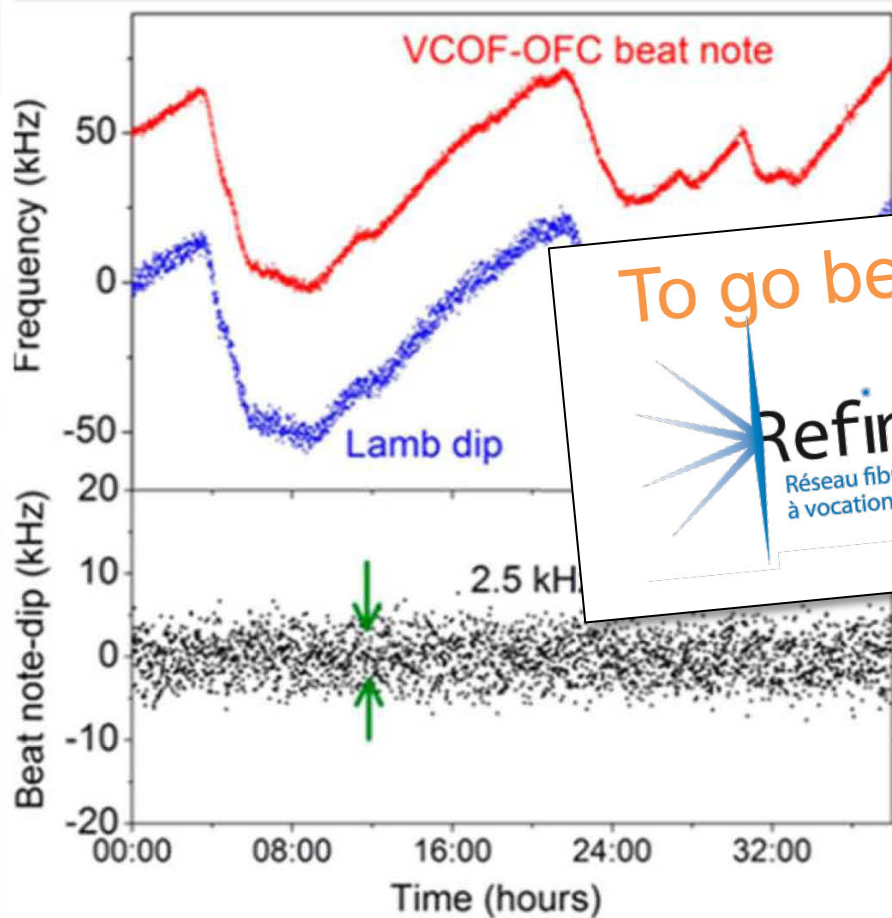
Pressions sub-Pa

Application :

Centre de raie avec 13 digits

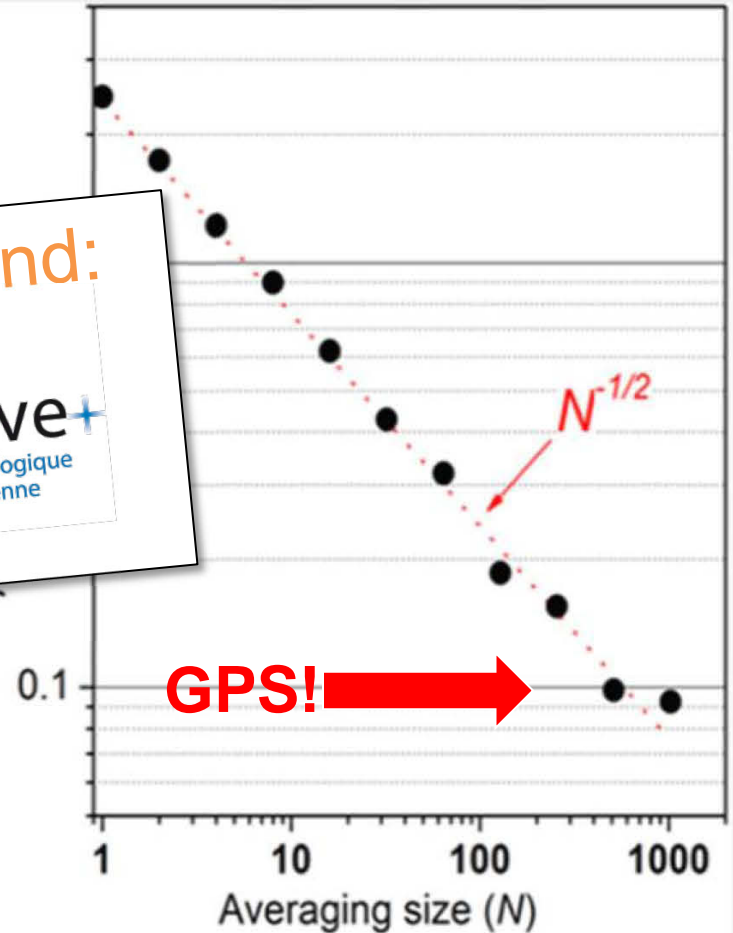
Positions à 13 chiffres significatifs

– Lamb dip sur H_2O –



To go beyond:

Refimeve+
Réseau fibré métrologique
à vocation européenne



Exactitude 100 Hz !

Applications :

Rapports isotopiques à quelques ppm près



H_2O

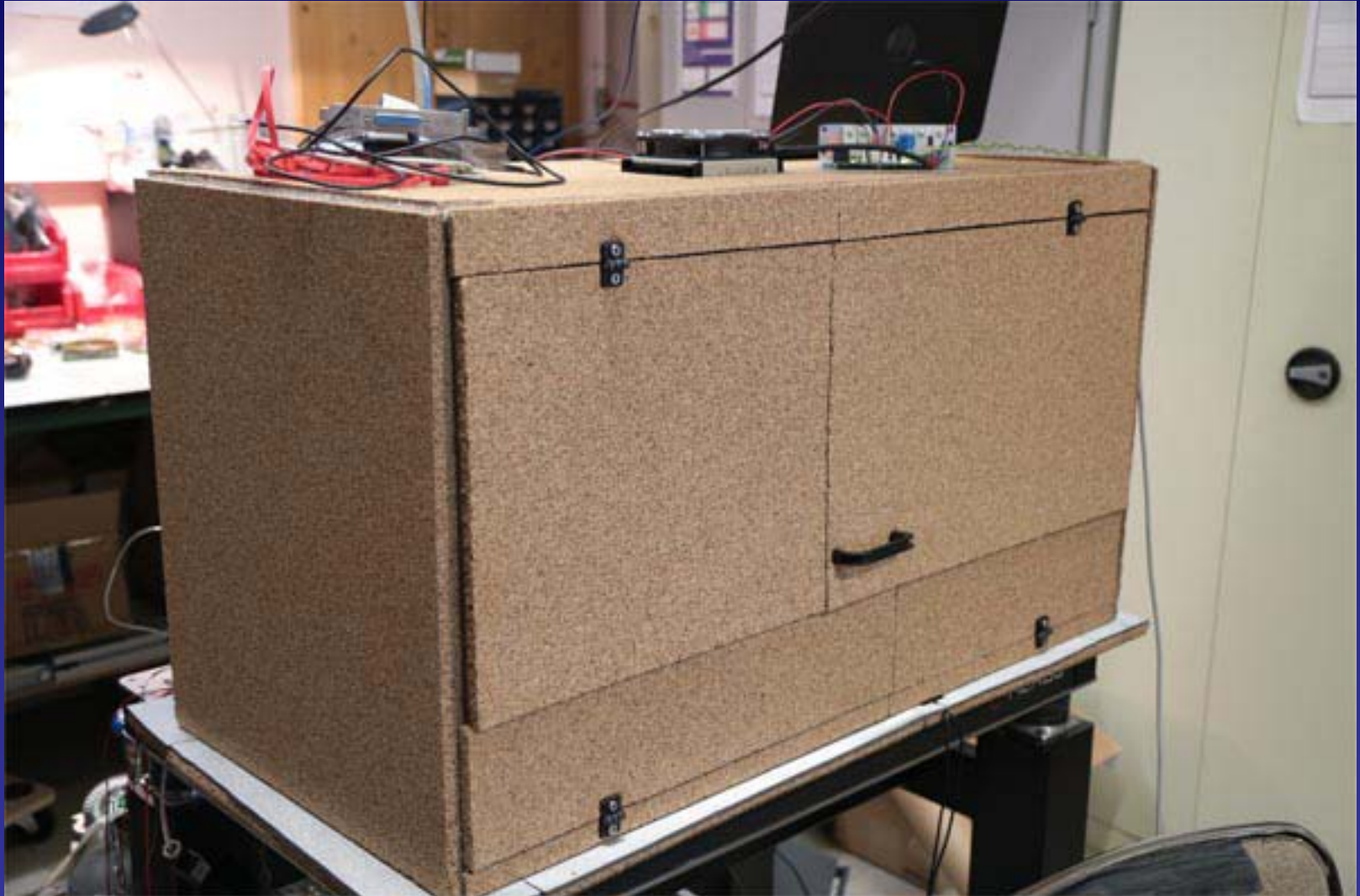


CO_2



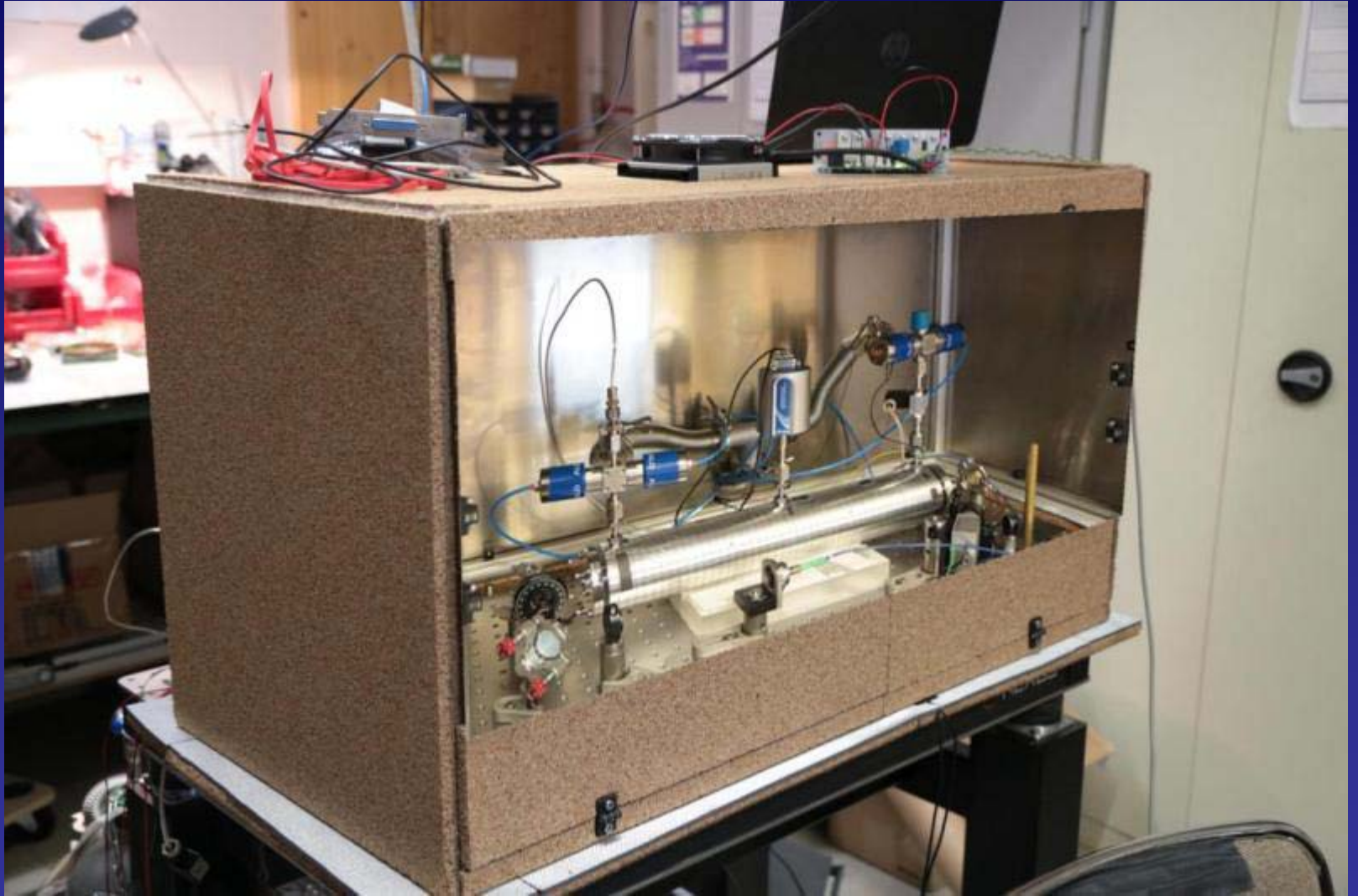
H_2S

Rapports isotopiques



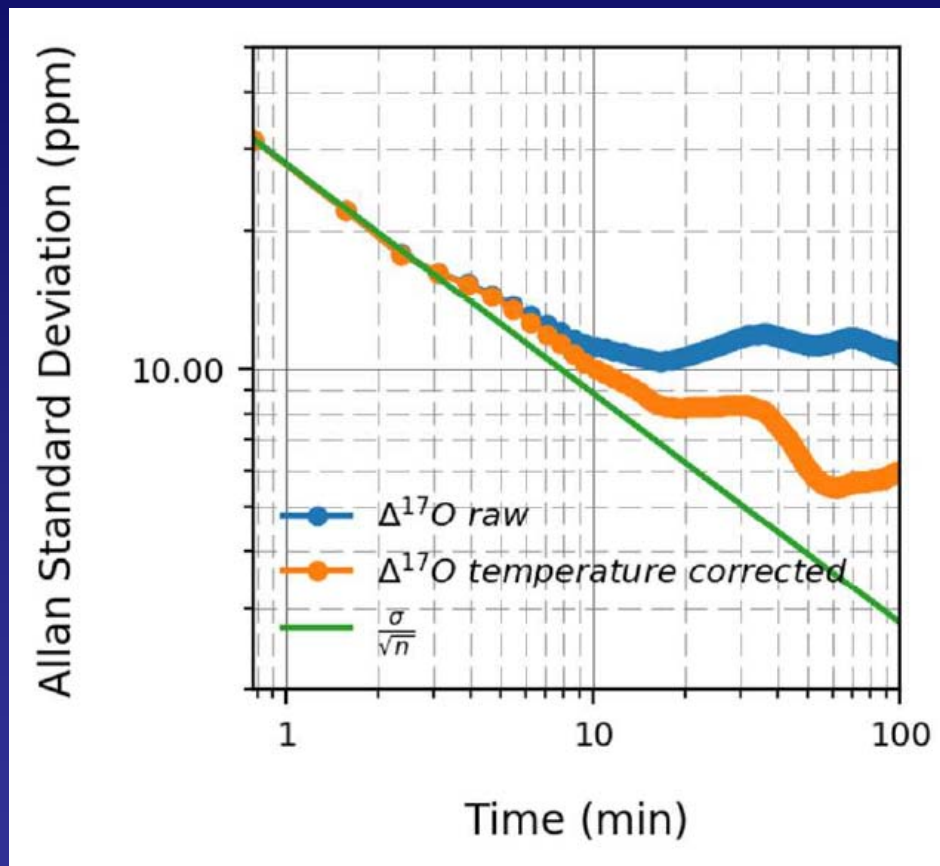
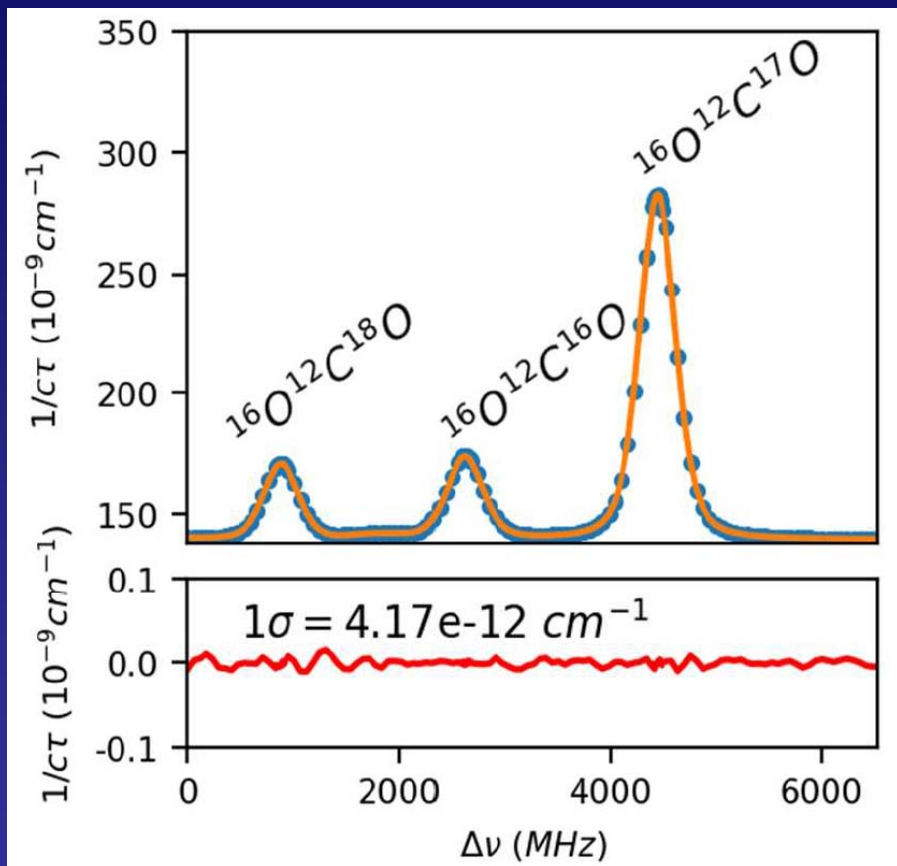
Cellule CRDS thermostatée (mK)
 H_2O , CO_2 et H_2S

Rapports isotopiques



Cellule CRDS thermostatée (mK)
 H_2O , CO_2 et H_2S

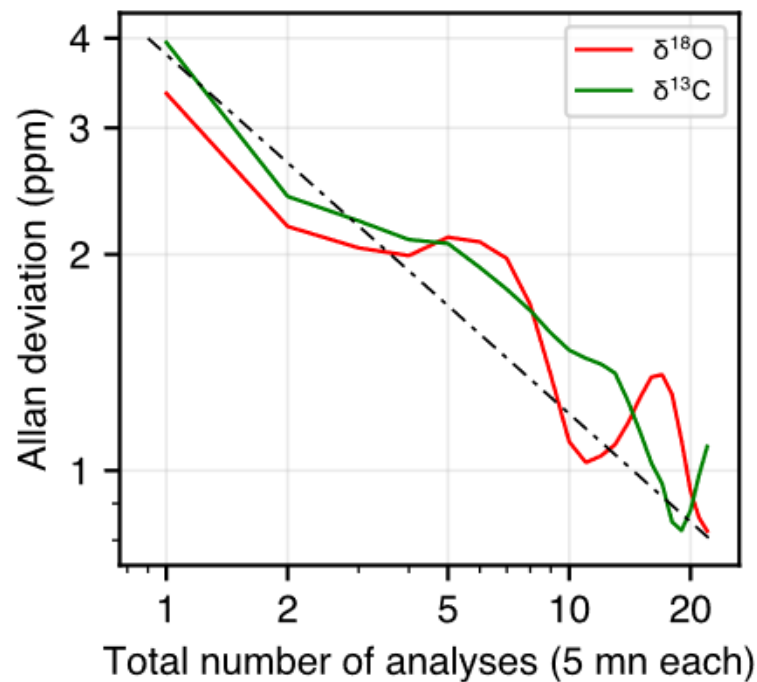
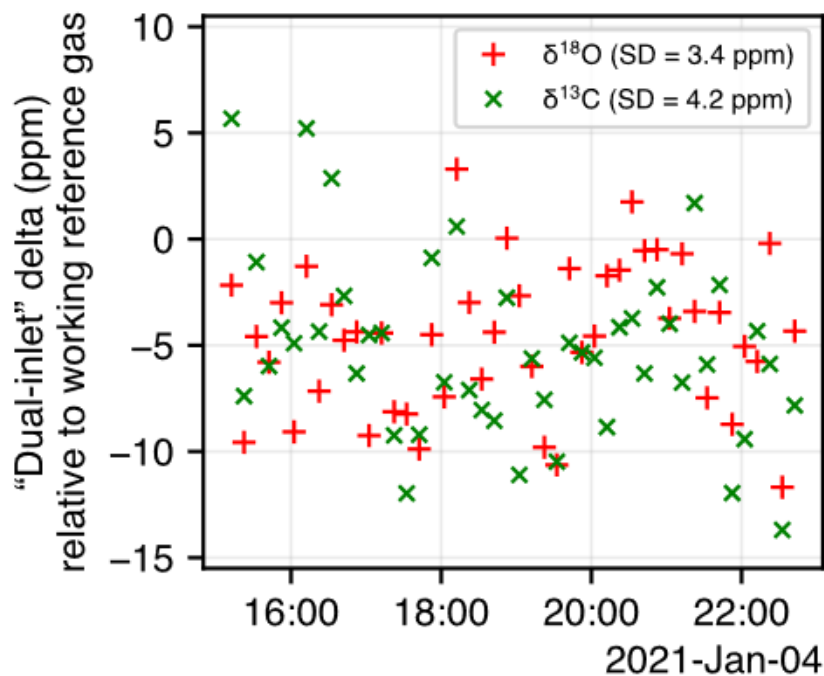
Rapports isotopiques de CO_2 : le cas de ^{17}O



10 ppm en 10 minutes

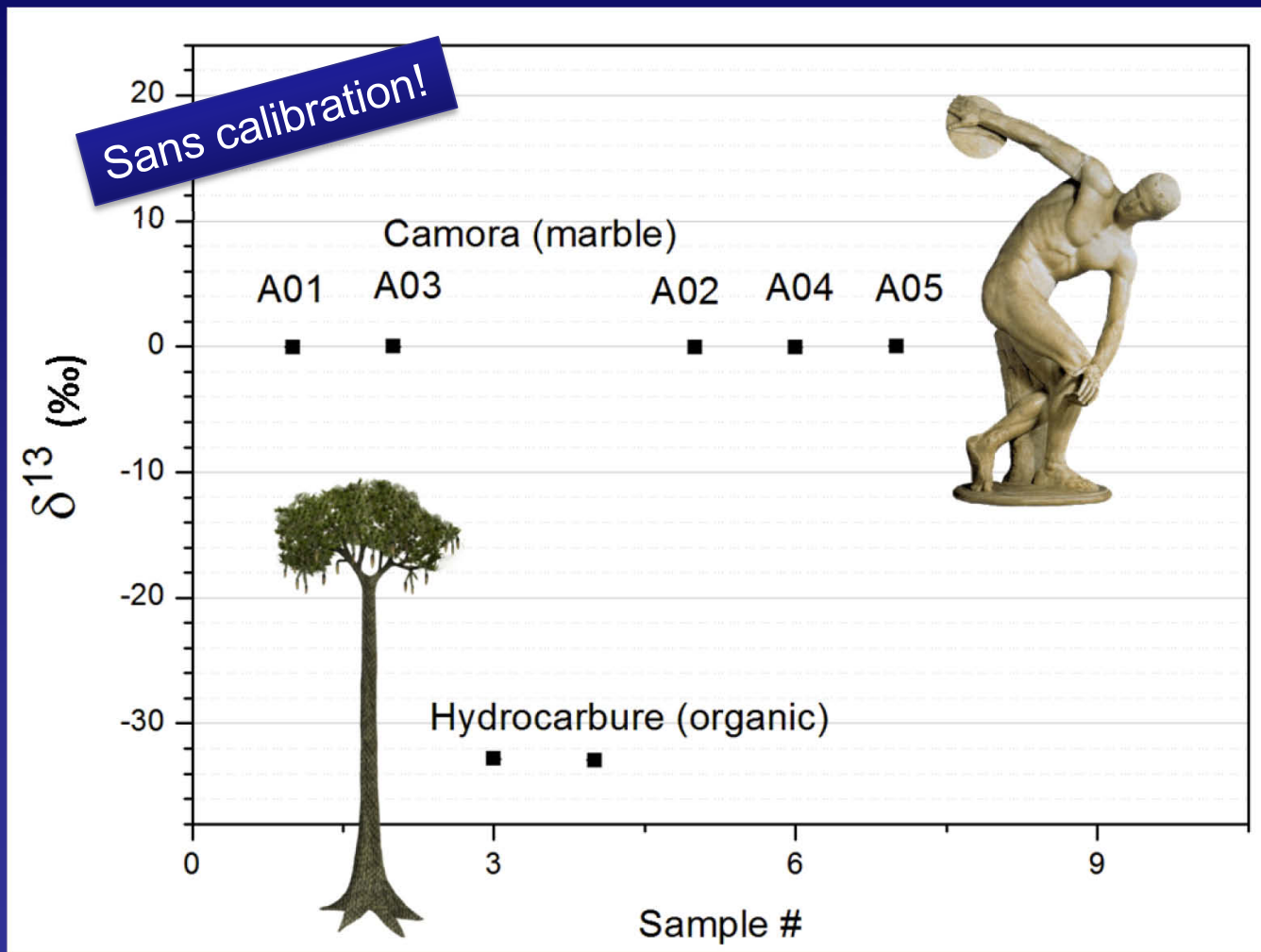
Rapports isotopiques de CO₂

Performance « mono-diode » (3 isotopologues, 1 diode laser)



1 ppm de précision !

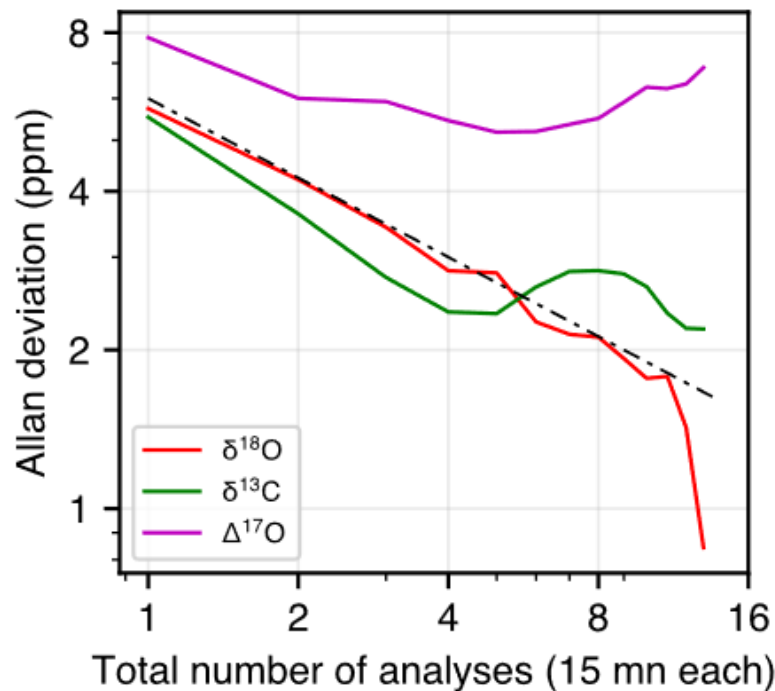
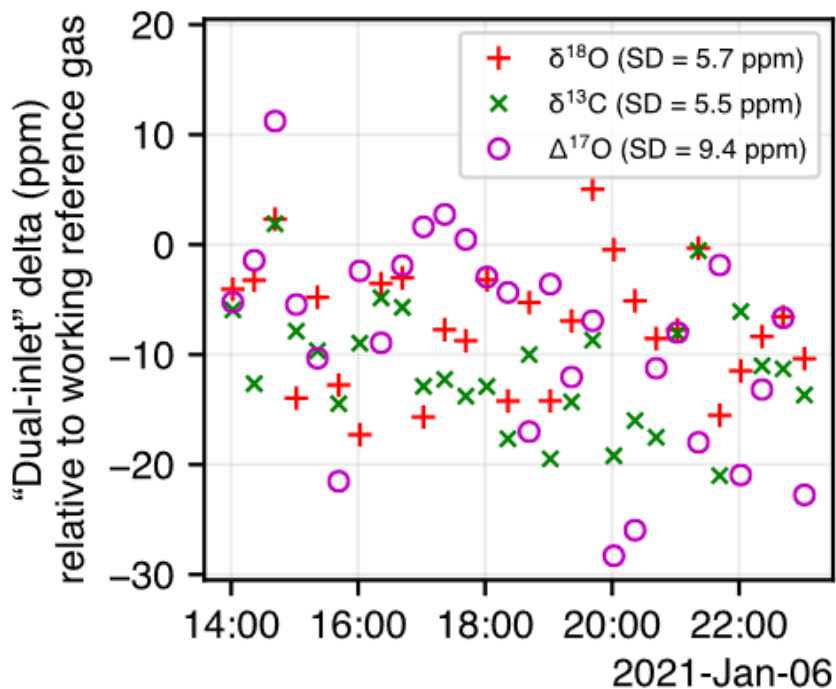
Rapports isotopiques de CO_2



Précision de qq ppm et exactitude de 100 ppm
10 mBar, 20 cm³

Rapports isotopiques de CO₂

Performance « bi-diode » (4 isotopologues, 2 diodes laser)



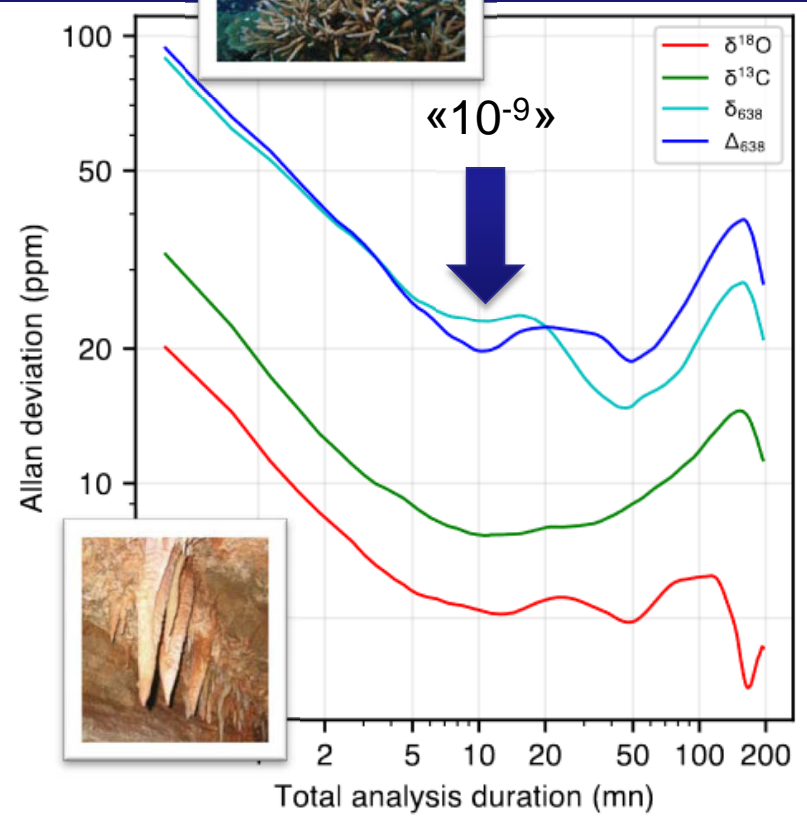
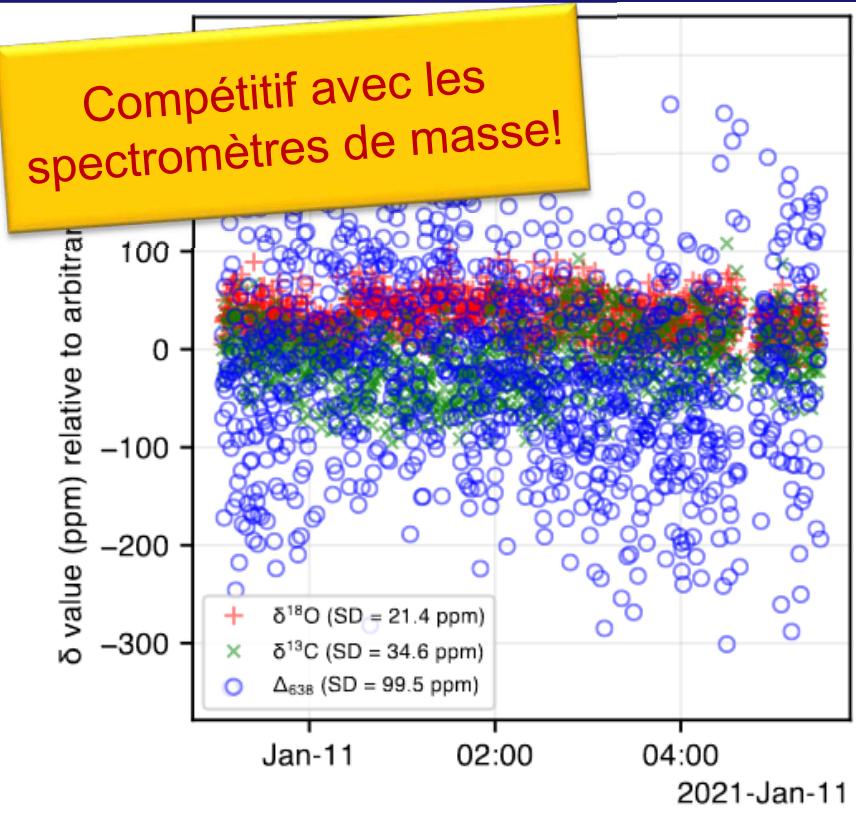
Anomalies $\Delta^{17}\text{O} < 10$ ppm

Rapports isotopiques de CO_2 : le cas de $^{13}\text{CO}_2$, CO^{18}O and $^{13}\text{CO}^{18}\text{O}$

1%

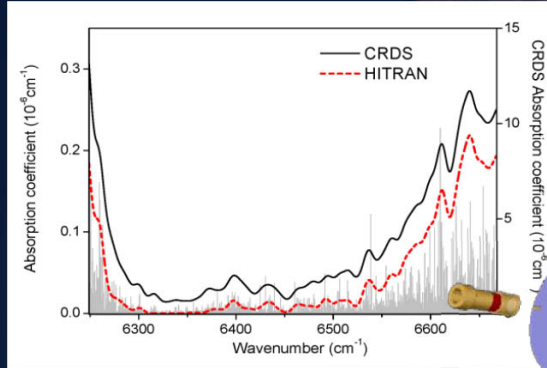
0.4%

0.0044%

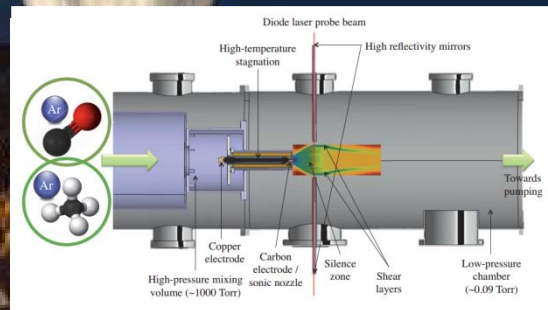
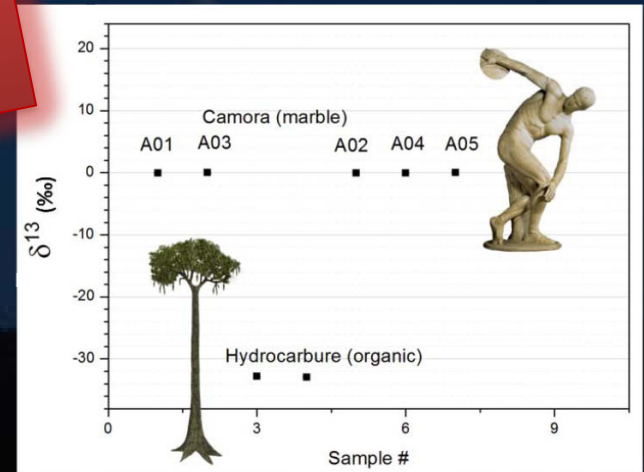
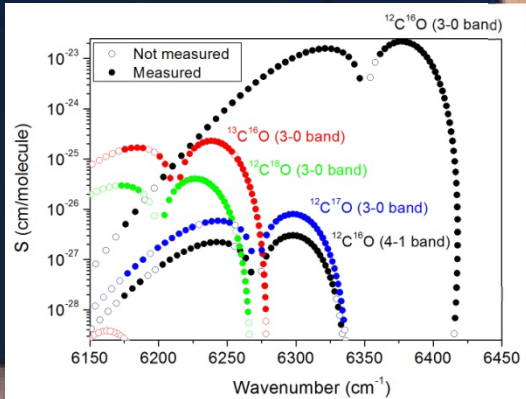


*Précision de qq ppm et exactitude de 100 ppm
10 mBar, 20 cm³*

Conclusion



AVEZ-VOUS UNE CRDS?



Equipe LAME en septembre 2020



Merci de votre attention!