

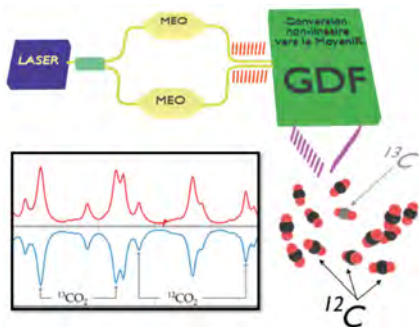
SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES DE FRÉQUENCES ÉLECTRO-OPTIQUES POUR LA MESURE DE RAPPORTS ISOTOPIQUES

Alexandre PARRIAUX¹, Kamal HAMMANI¹, Guy MILLOT^{1,2,*}

¹ ICB UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon, France

² Institut Universitaire de France, 1 rue Descartes, 75005 Paris, France

*Guy.Millot@u-bourgogne.fr



Nous montrons que la spectroscopie à double peignes électro-optiques permet de mesurer le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ avec une précision meilleure que 2‰ pour un temps d'enregistrement de quelques dizaines de secondes. Les résultats sont compatibles avec des mesures obtenues à l'aide d'un spectromètre de masse.

<https://doi.org/10.1051/photon/202312142>

L'AVANCÉE INSTRUMENTALE NOVATRICE LA PLUS AVANT-GARDISTE DANS LE DOMAINE DE LA SPECTROSCOPIE !

Les peignes de fréquences ont fait l'objet de nombreuses démonstrations ces dernières décennies pour les mesures précises dans le domaine temps fréquence. Ils ont notamment révolutionné la spectroscopie de précision et jouent un rôle clé dans les horloges atomiques de nouvelle génération. Un peigne de fréquences optique est le spectre généré par une source laser émettant un train d'impulsions périodiques et cohérentes entre elles. Il est constitué de milliers de raies étroites

séparées par un intervalle constant f_{rep} égal à la fréquence de répétition des impulsions. L'enveloppe du spectre, donnée par la transformée de Fourier d'une impulsion unique, sera d'autant plus large que l'impulsion est étroite. Un peigne de fréquences est une source lumineuse équivalente à plusieurs milliers voire millions de lasers continus émettant à l'unisson !

La technique du double peigne, qui s'applique en particulier à la spectroscopie moléculaire, est un domaine en plein essor [1]. Ici, deux peignes ayant des taux de répétition légèrement différents f_{rep1} et $f_{rep2} = f_{rep1} + \Delta f_{rep}$ sont utilisés pour s'échantillonner l'un l'autre.

L'analyse des fréquences de battement dans le domaine radiofréquence (RF) est utilisée pour collecter les informations spectroscopiques, l'absorption d'un gaz par exemple, et remplace ainsi les réseaux dispersifs ou autres éléments sélectifs en longueur d'onde. La mesure de l'absorption dans le domaine RF est beaucoup plus facile et directe car un photodétecteur à faible bande passante peut être utilisé. La spectroscopie à double peigne, appelée DCS pour « Dual Comb Spectroscopy », est basée sur une conversion de fréquences du domaine optique au domaine RF équivalente à un réducteur mécanique (Fig. 1).

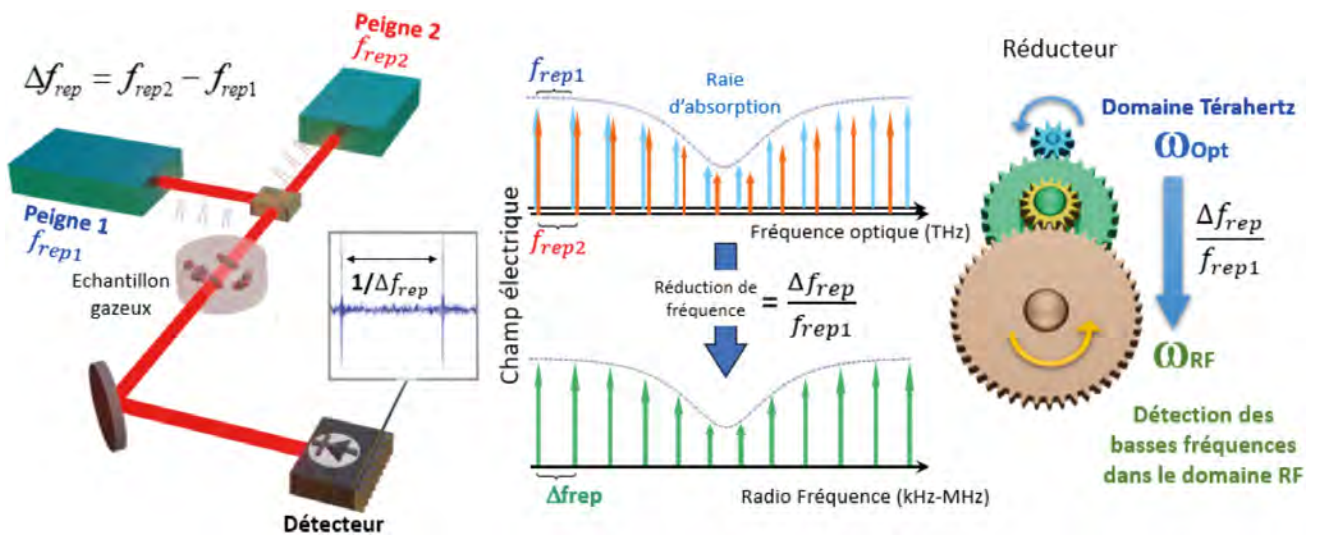


Figure 1. Concept de base de la spectroscopie à double peigne : spectroscopie à Transformée de Fourier sans spectromètre !

La technique est similaire à la spectroscopie à Transformée de Fourier infrarouge (FTIR) mais sans spectromètre ! Elle constitue une avancée instrumentale majeure dans le domaine de la spectroscopie. Elle améliore les performances de la spectroscopie FTIR de façon spectaculaire en termes de temps d'acquisition, sensibilité, résolution et calibration en absolu des fréquences.

La combinaison de la large couverture spectrale des peignes avec la haute précision et la finesse spectrale des raies individuelles permet de nouvelles modalités de mesure pour l'analyse sélective et sensible, même

pour des mélanges de gaz complexes.

Les défis à relever par la spectroscopie à double peigne sont multiples :

- Pour les applications spectroscopiques et analytiques, les peignes doivent être générés dans la région spectrale d'intérêt, en particulier le moyen infrarouge MIR (3-5 μm) correspondant à la région de « l'empreinte moléculaire ».
- L'espacement des raies des peignes doit être adapté à l'analyte : La

spectroscopie des gaz, en particulier à faible pression pour améliorer la sélectivité, nécessite un espacement de l'ordre de la centaine de MHz.

- Pour fournir un échantillonnage mutuel précis, les deux peignes doivent être générés avec un degré élevé de stabilité de phase (cohérence) mutuelle. C'est pourquoi sa mise en œuvre nécessite une très haute stabilité en fréquence des deux peignes et des techniques d'asservissement complexes doivent être déployées ce qui constitue un frein majeur à la démocratisation de la technique. Un verrou technologique doit être levé.

SPECTROGON

State of the art products

Filtres Interférentiels

- De 200 à 15000 nm
- Passe-bande
- Passe-haut
- Passe-bas
- Large bande
- Densité neutre
- Disponible en stock



Réseaux Holographiques

- De 150 à 2000 nm
- Compression d'impulsion
- Télécom
- Accordabilité spectrale
- Monochromateurs
- Spectroscopie
- Disponible en stock



UK (parle français): sales.uk@spectrogon.com • Tel +44 1592770000
 Sweden (headquarters): sales.se@spectrogon.com • Tel +46 86382800
 US: sales.us@spectrogon.com • Tel +1 9733311191

www.spectrogon.com

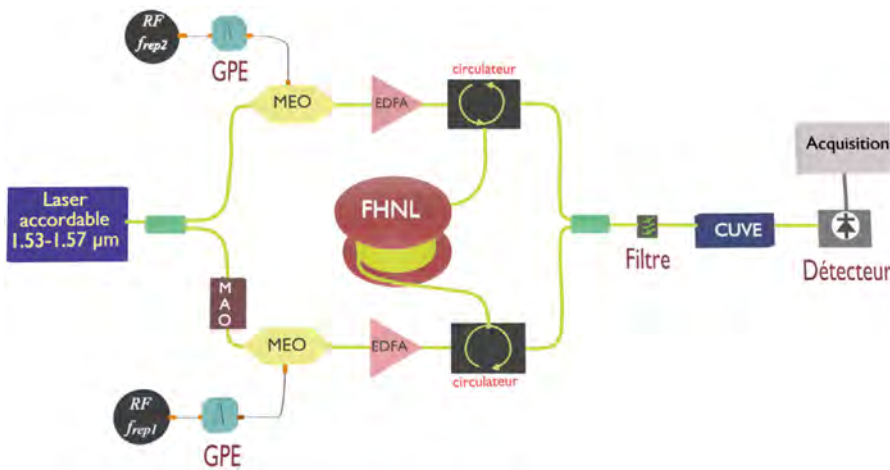


Figure 2. Spectromètre à deux peignes de fréquences électro-optiques. MAO : modulateur acousto-optique, MEO : modulateur électro-optique, GPE : générateur de pulse électrique, EDFA : amplificateur à fibre dopée Erbium. Les impulsions super-gaussiennes de 50 ps sont amplifiées puis leur spectre élargi par ondes de choc dispersives dans une fibre optique hautement non linéaire (FHNL) à dispersion normale. Les deux peignes se propagent en sens opposé dans la même fibre optique afin de préserver leur cohérence mutuelle.

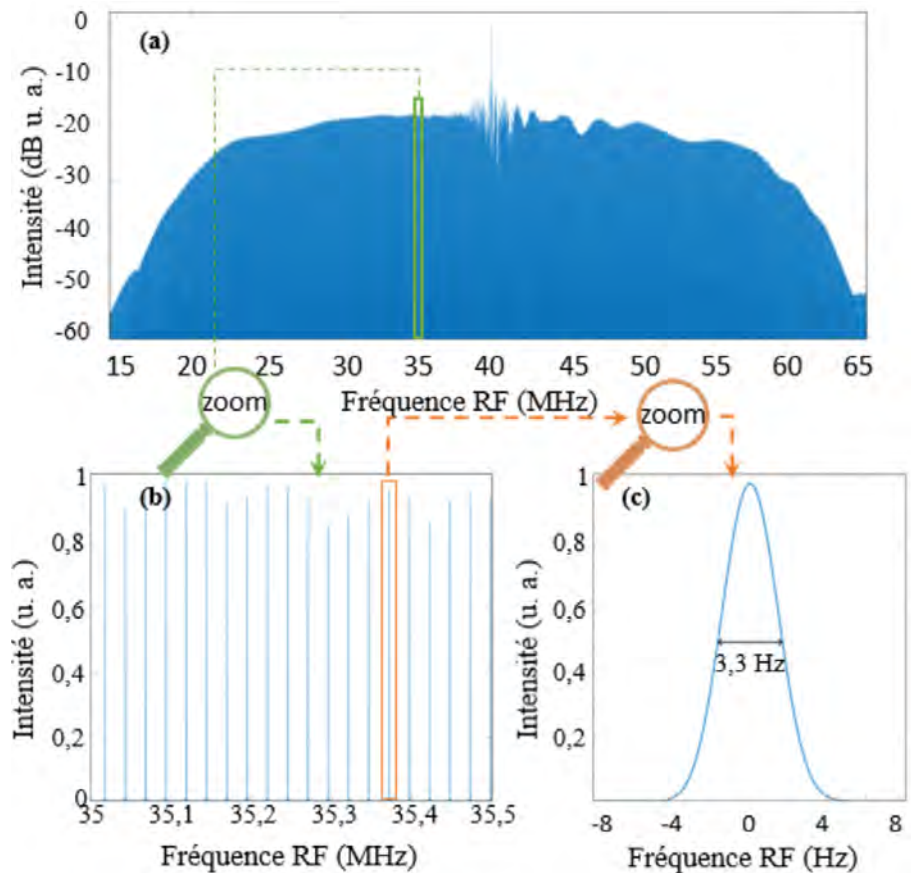
NOTRE CONCEPT NOVATEUR : LA SPECTROSCOPIE À DEUX PEIGNES DE FREQUENCES ÉLECTRO-OPTIQUES

Nous avons levé ce verrou technologique en inventant la spectroscopie à deux peignes électro-optiques (EO-DCS) [2,3]. L'idée consiste à générer les deux peignes à partir d'une source laser unique, garantissant ainsi une cohérence mutuelle intrinsèque sans aucun système d'asservissement. Les peignes sont générés par modulation de l'intensité d'un laser continu de grande finesse spectrale à l'aide de deux modulateurs électro-optiques réglés à des fréquences légèrement différentes (Fig. 2). Le laser à onde continue est accordable dans le proche infrarouge aux longueurs d'onde télécom d'environ 1,55 μm . Les impulsions générées d'une durée de 50 ps conduisent à des peignes étroits qui sont alors élargis dans une fibre optique pour générer des peignes plats, faiblement bruités et de quelques nanomètres de large (Fig. 3). Un modulateur acousto-optique décale la longueur d'onde de l'un des deux peignes pour éviter un problème de recouvrement responsable d'interférences parasites. Un zoom du spectre RF révèle des

raies individuelles d'une largeur de seulement 3,3 Hz, soit environ un dix-millième de l'intervalle spectral Δf_{rep} entre deux raies ce qui démontre un haut degré de cohérence mutuelle entre les deux peignes sans aucun système d'asservissement.

Le spectromètre a été développé initialement dans le proche infrarouge (NIR) aux longueurs d'onde télécom $\sim 1,56 \mu\text{m}$ [2]. Notre challenge a été d'étendre la technique aux environs de 2 μm [4] et au moyen infrarouge MIR (3 à 5 μm) [5,6] où les gaz absorbent fortement. L'extension dans le moyen infrarouge permet d'aborder de nombreuses applications comme la mesure précise de rapports isotopiques.

Figure 3. (a) Exemple typique de spectre RF enregistré avant la cuve d'absorption, centré à la fréquence de décalage 40 MHz du modulateur acousto-optique. Un rapport signal sur bruit de l'ordre de 30 dB est obtenu. Ici, $f_{\text{rep1}} = 250 \text{ MHz}$, $\Delta f_{\text{rep1}} = 25 \text{ kHz}$ et la puissance initiale des impulsions avant injection dans la fibre optique est $P = 26 \text{ W}$. Un zoom du spectre RF (b, c) montre que les raies du peigne sont clairement résolues et une largeur de raie de 3,3 Hz est observable avec un interférogramme enregistré de 500 ms.



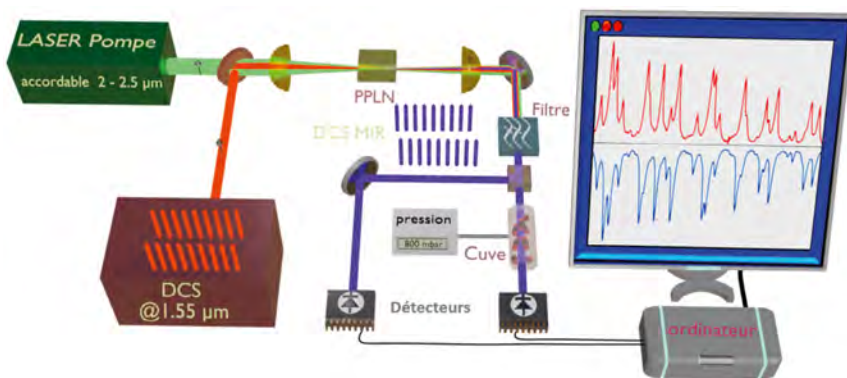


Figure 4. : Schéma du spectromètre infrarouge à deux peignes de fréquences électro-optiques. Les peignes sont générés dans le proche infrarouge autour de 1,55 μm puis convertis dans le moyen infrarouge ($> 4 \mu\text{m}$) grâce à un cristal non linéaire PPLN pompé par une source laser continue accordable entre 2 et 2,5 μm .

MESURE DE RAPPORTS ISOTOPIQUES PAR LA TECHNIQUE EO-DCS

La mesure du rapport isotopique (MRI) est une technique largement utilisée qui présente un grand intérêt pour un large éventail d'applications. Par exemple, les analyses du rapport strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont été utilisées avec succès pour reconstituer le parcours des derniers mois précédant la mort de la fille d'Egtved il y a 3500 ans. D'une manière analogue, les MRI oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et thorium $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ont été utilisées pour la datation de constructions humaines préhistoriques telles que la grotte de Bruniquel. En astronomie, les MRI permettent d'étudier l'atmosphère et les roches sédimentaires d'autres planètes, comme Mars, ou d'étudier la composition des météorites en analysant les isotopes du magnésium ou de l'oxygène. Pour des applications plus quotidiennes, les aliments et les boissons peuvent être soumis à des MRI pour détecter la présence de bactéries ou pour détecter l'origine géographique des vins, des champignons et même des fromages. Un autre exemple d'application où les MRI sont effectuées est le domaine médical par exemple pour la détection de l'infection par *Helicobacter pylori*, qui peut être réalisée par la MRI $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans l'air expiré d'un patient. Tous ces exemples de MRI utilisent principalement un spectromètre de masse qui est un instrument spécifique très performant mais coûteux et dont les temps de mesure peuvent être de plusieurs minutes. De plus, les échantillons étudiés peuvent nécessiter un prétraitement avant d'être

analysés, ce qui augmente la complexité et peut induire des incertitudes supplémentaires. C'est pourquoi d'autres techniques ont été mises au point pour les MRI telle que la spectroscopie d'absorption pour l'analyse des gaz. Cette technique laser non destructive conduit à des instruments plus compacts adaptés à des mesures *in situ*. Seuls quelques travaux ont envisagé l'utilisation de la DCS pour la MRI dans les gaz mais aucune mesure quantitative n'a été effectuée avant notre étude.

Dans notre étude, les peignes de fréquences générés dans le NIR sont convertis par génération de différence de fréquences (GDF) dans un cristal de niobate de lithium polarisé périodiquement (PPLN) pour atteindre la région spectrale entre 4,2 et 4,85 μm (Fig. 4). La partie fibrée permettant de générer les peignes à 1,555 μm avec des MEOs est équivalente à celle décrite sur la figure 2. Les deux peignes élargis sont ensuite couplés puis envoyés en espace libre afin d'être superposés sur un miroir dichroïque avec l'onde idler continue à environ 2,415 μm . Juste avant leur injection dans le PPLN de 10 mm de long, les peignes à 1,555 μm ont une puissance crête de 1,4 W et une largeur spectrale de 3 nm avec $f_{\text{rep}1} = 250 \text{ MHz}$ et $f_{\text{rep}2} = f_{\text{rep}1} + \Delta f_{\text{rep}} = 250,025 \text{ MHz}$. La fréquence de décalage du MAO est de 40 MHz. L'onde idler a une puissance de 2,5 W. Le cristal PPLN est contrôlé en température pour optimiser l'efficacité de conversion.

Nous avons effectué différents tests de validation de la technique EO-DCS pour des mesures précises de rapports ●●●



MESO

**A NEW TOOL FOR
INTERFEROMETRY
APPLICATIONS**

Insensitive to vibrations

**At-wavelength
metrology**

**Flat surfaces
from 1.5" to 6"**

Parallel Optics testing

sales@imagine-optic.com
+33 164 861 560

www.imagine-optic.com



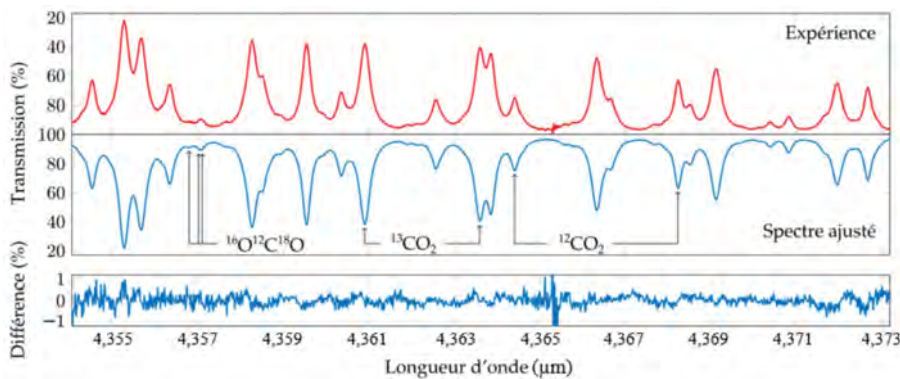


Figure 5. : (Haut) Spectre d'absorption d'un mélange de gaz à 2,5 % de CO₂ et à 97,5 % d'air enregistré autour de 4,364 µm à une pression de 800 mbar. (Milieu) Spectre d'absorption ajusté à l'aide des paramètres de raies provenant de la base de données HITRAN. (En bas) Différence entre le spectre expérimental et ajusté.

isotopiques. Pour cela, nous avons exploité une zone spectrale autour de 4,36 µm contenant des raies d'absorption de ¹²CO₂ et ¹³CO₂ à des intensités similaires lorsque ces isotopologues sont proches de l'abondance isotopique naturelle (Fig. 5). Cette région spectrale présente également l'avantage d'être transparente à la vapeur d'eau. Plus précisément, nous avons ciblé la région spectrale entre 4,355 et 4,373 µm. La mesure absolue du rapport isotopique $r = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ peut être déterminée en ajustant un profil théorique au spectre expérimental. Chacune des raies contribuant à l'absorption dans la fenêtre spectrale expérimentale d'intérêt est habillée par un profil de Voigt et le spectre calculé avec les paramètres de raies données par la base HITRAN est une superposition linéaire de ces profils [6].

La mesure absolue est cependant complexe à réaliser avec précision et il est préférable d'effectuer une mesure relative à l'aide d'un échantillon de référence pré-caractérisé. La valeur relative est exprimée par le paramètre δ défini comme suit :

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \left(\frac{{}^{13}r_{\text{exp}}}{{}^{13}r_{\text{ref}}} - 1 \right) \text{‰}.$$

L'échantillon de référence est généralement lié à la bélemnite de Vienna Pee Dee (VPDB).

Pour réaliser l'étalonnage du spectromètre, nous avons mesuré l'absorption d'une cuve de 10 cm de long remplie d'un mélange à 2,5 % de CO₂ et 97,5 % d'air synthétique à une pression totale de 800 mbar provenant d'une bouteille de gaz pré-caractérisé à l'aide d'un spectromètre de masse. Un

exemple typique de spectre expérimental issu d'un interférogramme de 20 secondes est représenté sur la figure 5 et comparé à un spectre théorique ajusté par moindres carrés. Le rapport r_{exp} est alors extrait et une seconde mesure de ce rapport est effectuée dans les mêmes conditions avec une autre bouteille de gaz pré-caractérisé. Le spectromètre est ainsi étalonné à partir de ces deux mesures et $\delta^{13}\text{C}$ peut être mesuré avec exactitude sur un échantillon inconnu de CO₂ [6]. La mesure r_{exp} sur l'échantillon inconnu est réalisée plusieurs fois sur plusieurs jours conduisant à la valeur moyenne $\delta^{13}\text{C} = (-33,2 \pm 1,7) \text{‰}$. Notons que l'incertitude est une fois la déviation standard des mesures individuelles. La mesure obtenue avec le spectromètre à

double peignes électro-optiques est en bon accord avec celle effectuée à l'aide du spectromètre de masse à rapport isotopique qui a servi à la calibration, soit $\delta^{13}\text{C} = (-34,3 \pm 0,1) \text{‰}$.

CONCLUSION

Les peignes de fréquences électro-optiques sont un sujet de recherche en pleine expansion au niveau international et différents groupes de recherche se sont inspirés de nos travaux. Ces peignes sont très efficaces pour la spectroscopie à double peigne appliquée à la mesure de rapports isotopiques dans le moyen infrarouge. Le rapport isotopique relatif $\delta^{13}\text{C}$ a été mesuré avec une précision meilleure que 2‰ validée par un spectromètre de masse [6]. La précision obtenue permet d'envisager plusieurs applications, par exemple le diagnostic de l'infection gastrique à Helicobacter Pylori (analyse de l'air expiré), connue pour être la principale cause d'ulcères peptiques chez l'être humain et qui nécessite un seuil de détection autour de 3‰. Notre précision est même comparable à la précision d'un spectromètre embarqué sur un rover martien tel que Curiosity qui est environ de 2‰. Le spectromètre à double peigne électro-optique permet de mesurer d'autres rapports isotopiques d'autres espèces chimiques sans modification majeure. Différentes améliorations sont envisageables [6] permettant d'en augmenter sa précision et d'en faire un instrument capable de rivaliser avec plusieurs spectromètres de rapport isotopique actuellement disponibles sur le marché. ●

RÉFÉRENCES

- [1] N. Picqué and T. W. Hänsch, *Nat. Photonics* **13**, 146 (2019)
- [2] G. Millot *et al.*, *Nat. Photonics* **10**, 27 (2016)
- [3] A. Parriaux, K. Hammani, G. Millot, *Adv. Opt. Photonics* **12**, 223 (2020)
- [4] A. Parriaux, K. Hammani, G. Millot, *Commun. Phys.* **1**, 17 (2018)
- [5] M. Yan *et al.*, *Light Sci. Appl.* **6**, e17076 (2017)
- [6] A. Parriaux *et al.*, *Phys. Rev. Res.* **4**, 023098 (2022)