

Spectroscopie d'absorption pour le diagnostic rapide

Lucile Rutkowski

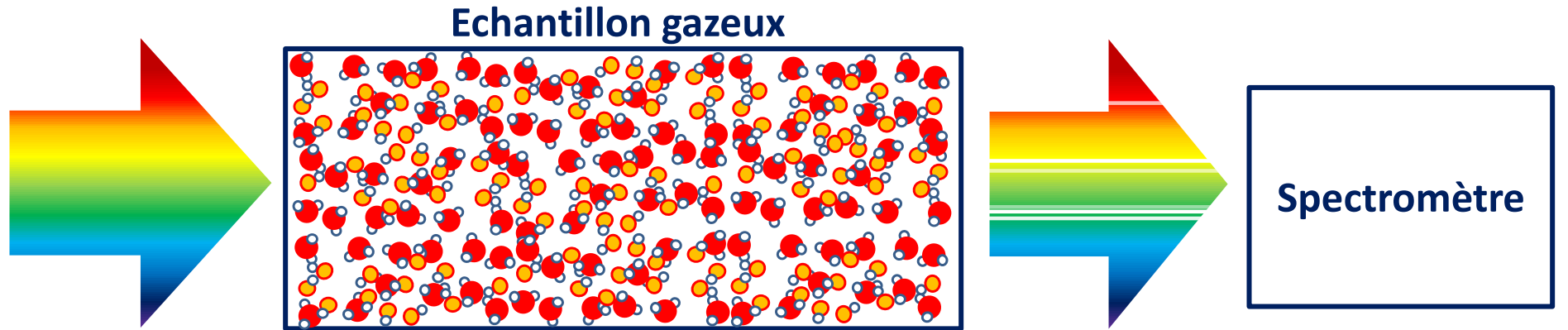
*Institut de Physique de Rennes
CNRS – Université Rennes 1*

lucile.rutkowski@univ-rennes1.fr

Ecole technologique Plasmas froids – Saint Dié des Vosges, 2020

Spectroscopie d'absorption

Mesurer des spectres d'absorption et les interpréter

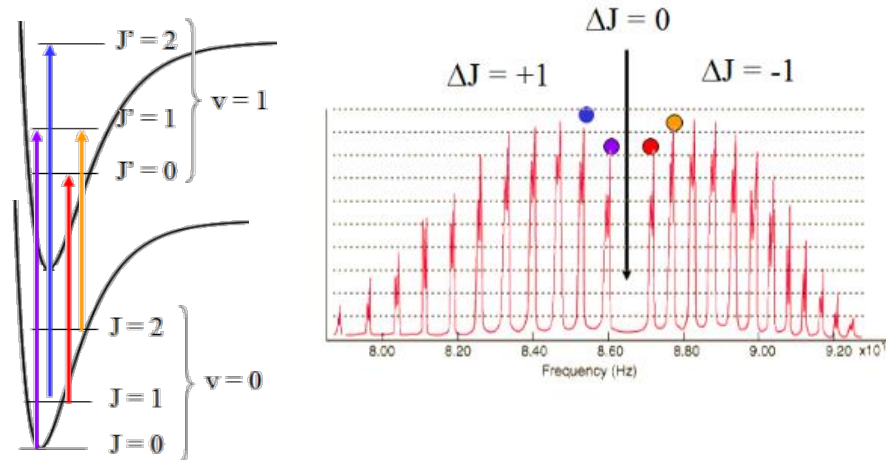


- Lampes
- Lasers
- Etoiles
- Plasmas
- ...

Asorption moléculaire

FTIR
Monochromateur

...

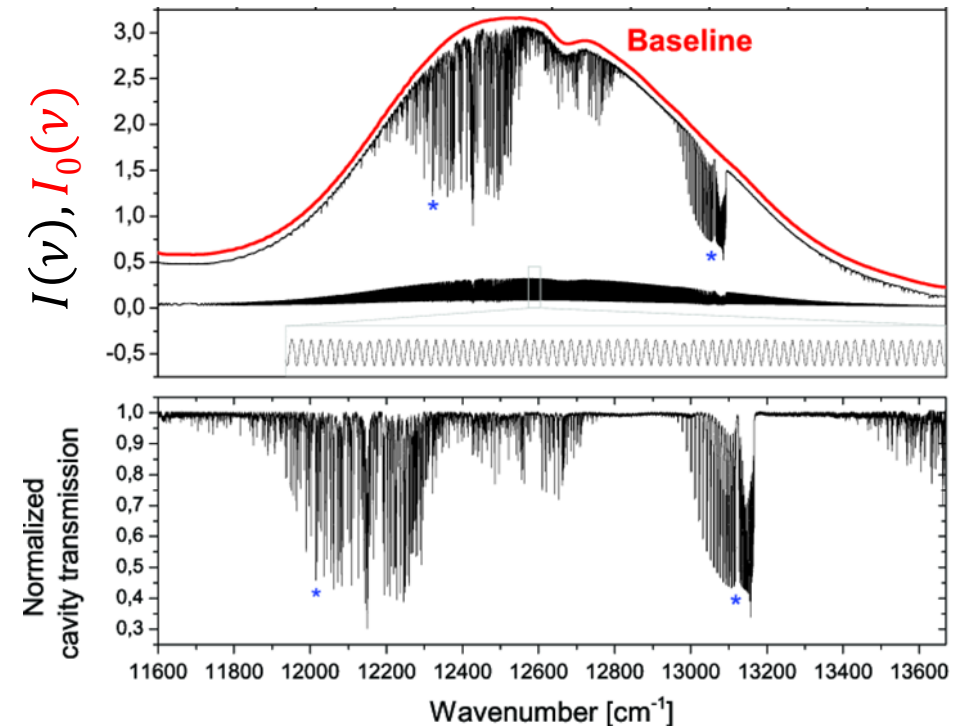


$$\frac{\Delta I(\nu)}{I_0(\nu)} = \alpha(\nu) \cdot L$$

Spectroscopie expérimentale

Loi de Beer-Lambert

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - \alpha(\nu) \cdot L$$



Couverture spectrale – Mesurer des bandes entières, de molécules différentes

Résolution – Distinguer les raies d'absorption

Sensibilité – ΔI_{min} observable

Temps d'acquisition – le plus vite possible

Spectroscopie pour le diagnostic

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - n_{tot}(T, P) \cdot c_a \cdot S_{ij}(T) \cdot \chi(\nu, T, P) \cdot L$$

I	[V]	intensité transmise
I_0	[V]	intensité de l'enveloppe
n_{tot}	[cm ⁻³]	densité totale
c_a		concentration de l'espèce a
S_{ij}	[cm ⁻¹ /(molecule cm ⁻²)]	Intensité de la transition ij
χ	[cm]	profile d'absorption (Doppler, Voigt, HTP...)
L	[cm]	longueur d'interaction
ν	[cm ⁻¹]	fréquence ou nombre d'onde

La spectroscopie comme outil de diagnostic

Pourquoi?

Non invasif

In situ

Analytique dans l'infrarouge

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - n_{tot}(T, P) \cdot c_a \cdot S_{ij}(T) \cdot \chi(\nu, T, P) \cdot L$$

L, P, S_{ij} et χ sont connus (bases de données)

Couverture spectrale – Détection multi-espèce

Résolution – Identification non-ambigüe

Sensibilité – précision de tous les paramètres (n, c, T)

Temps d'acquisition – processus dynamiques

Cochez trois cases !

La spectroscopie comme outil de diagnostic

Sources incohérentes

FTIR

Large spectre

Bonne résolution

Sensibilité basse

Lent mais multiplexé

Techniques en cavité (CEAS)

Large spectre

Basse résolution

Haute sensibilité

Lent et limité par la cavité

Couverture spectrale

Détection multi-espèce

Résolution

Identification non-ambigüe

Sensibilité

Précision des paramètres (n_{tot} , c_α , T)

Temps d'acquisition

Processus dynamiques

Sources laser continues

Techniques en cavité (CEAS, CRDS)

Petite couverture spectrale

Haute résolution

Haute sensibilité

Proportionnel au spectre

Techniques de modulation (WMS, FMS)

Petite couverture spectrale

Haute résolution

Bonne sensibilité

Proportionnel au spectre

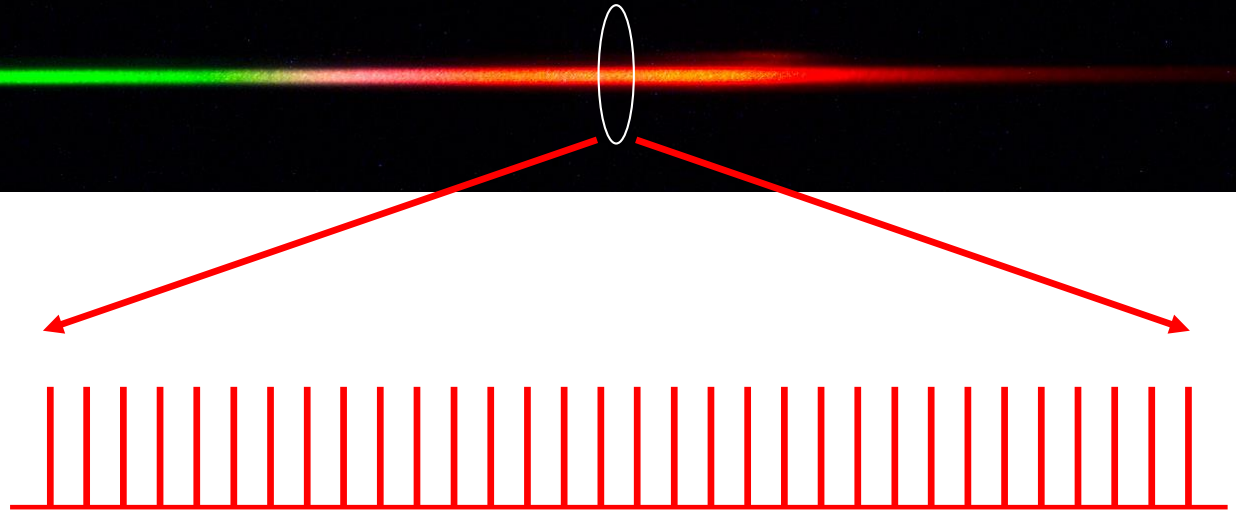
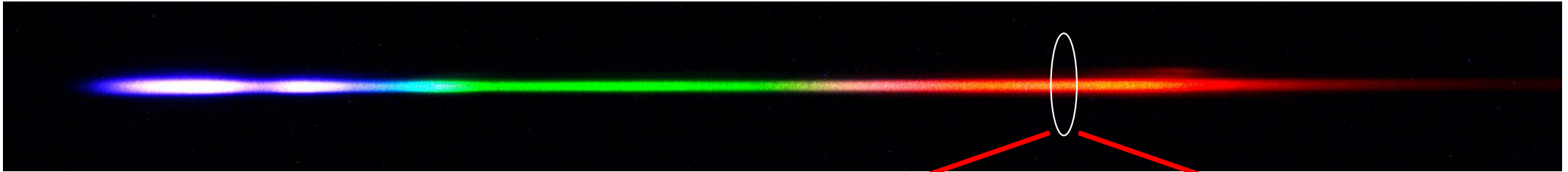
Modulation Faraday

Petite couverture spectrale

Très sélectif

Peigne de fréquences optiques

La couverture spectrale des sources incohérentes avec la résolution des lasers continus



Milliers de modes lasers synchronisés !!



Prix Nobel 2005

John Hall & Theodor Hänsch
for their contributions to the development
of laser-based precision spectroscopy,
including the optical frequency comb technique

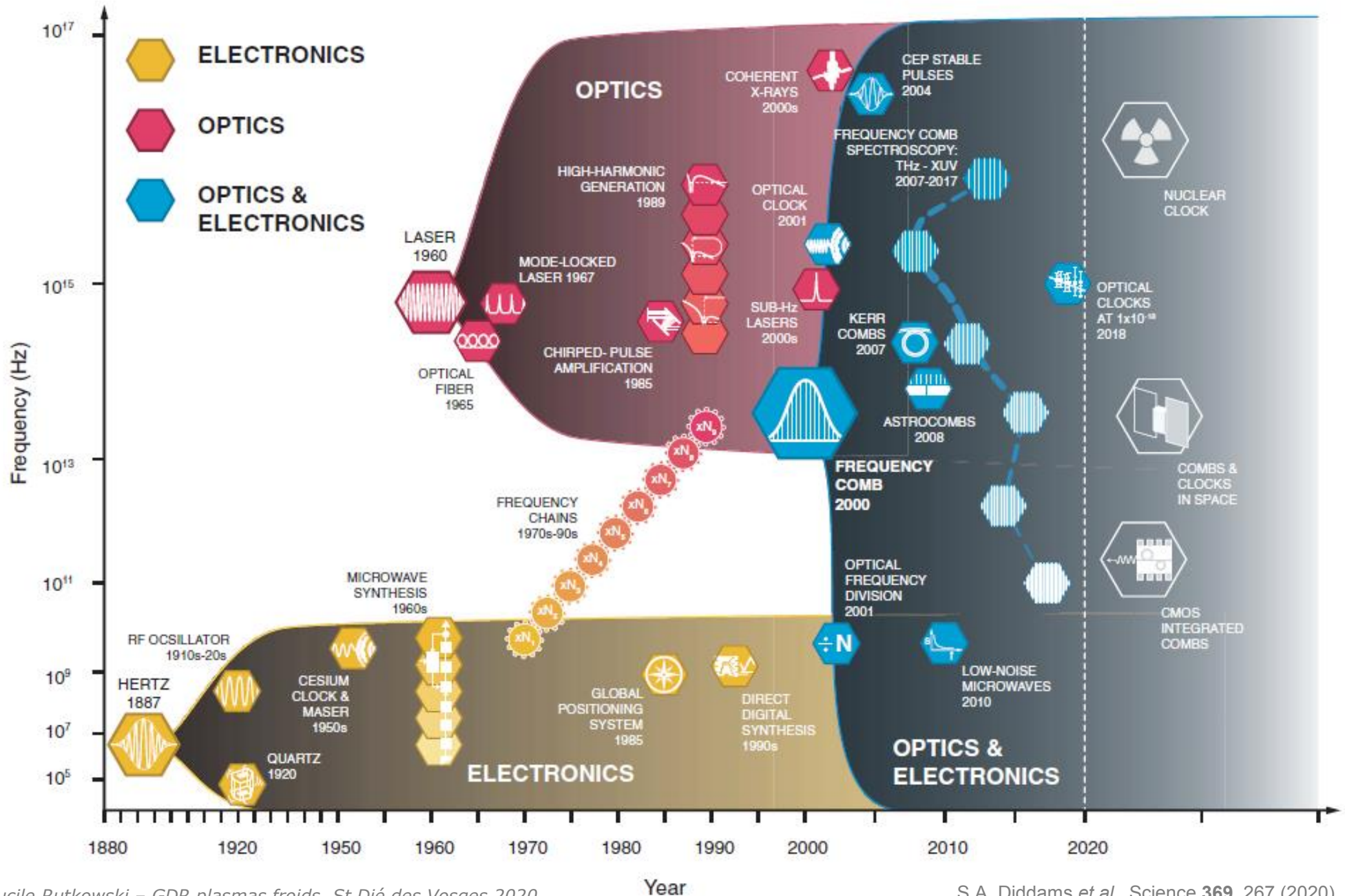
S. Cundiff & J. Ye, Rev. Mod. Phys. 75, 325 (2003)

http://www.fisi.polimi.it/en/research/research_structures/laboratories/54063

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2005/

Qu'est-ce qu'un peigne de fréquences et d'où ça vient?

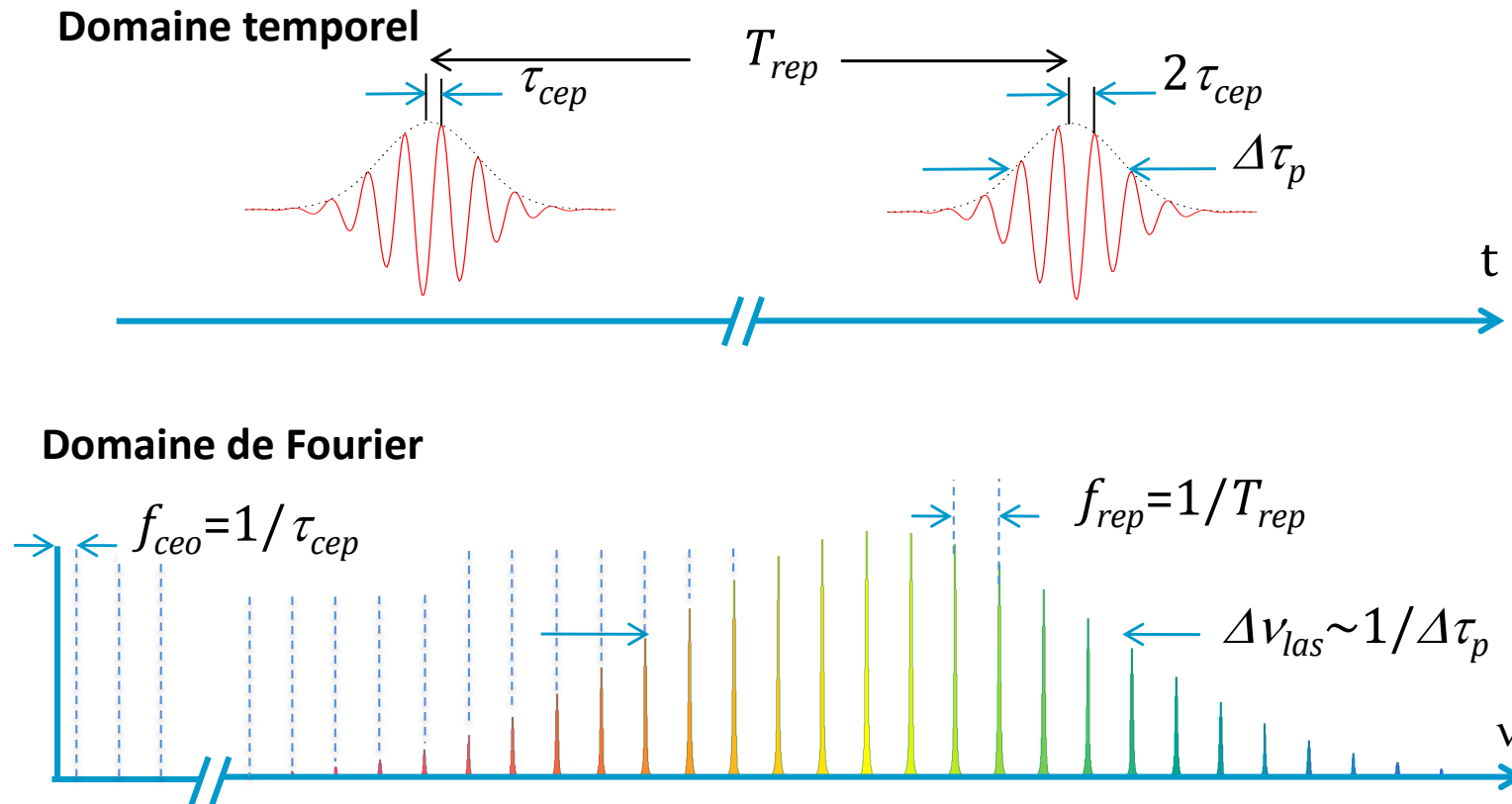
Qu'est-ce qu'un peigne de fréquence et d'où ça vient?



Qu'est-ce qu'un peigne de fréquence et d'où ça vient?

Des lasers impulsionnels aux peignes

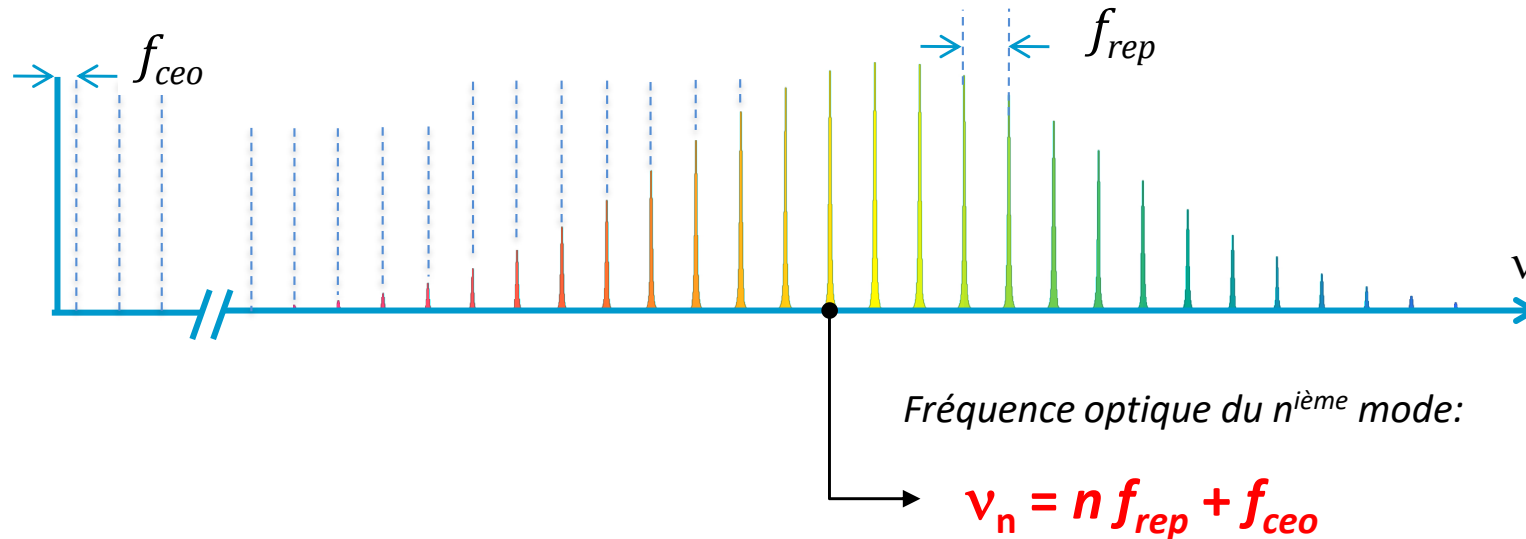
Lasers femtosecondes à modes bloqués



Qu'est-ce qu'un peigne de fréquence et d'où ça vient?

Peignes de fréquences

Le lien parfait entre les radio-fréquences et le spectre optique



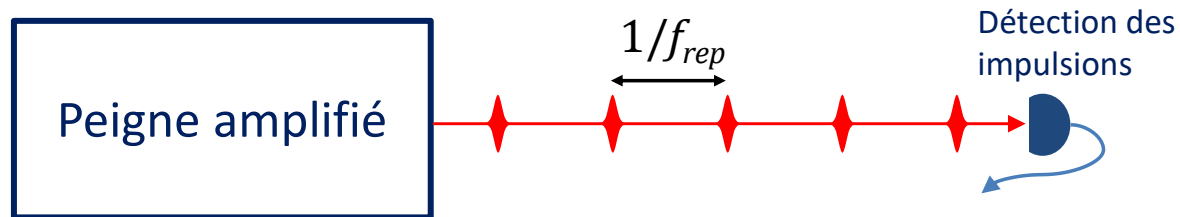
n	Indice du mode	$10^4 - 10^6$
f_{rep}	Taux de repetition	50 MHz – 10 GHz
f_{ceo}	Fréquence d'offset	$0 - f_{rep}$

Qu'est-ce qu'un peigne de fréquence et d'où ça vient?

Stabilisation de f_{rep}

Mesure: *photodiode rapide*

Actuateurs: *longueur de cavité (stepper motor, PZT, EOM) et/ou courant de pompe*

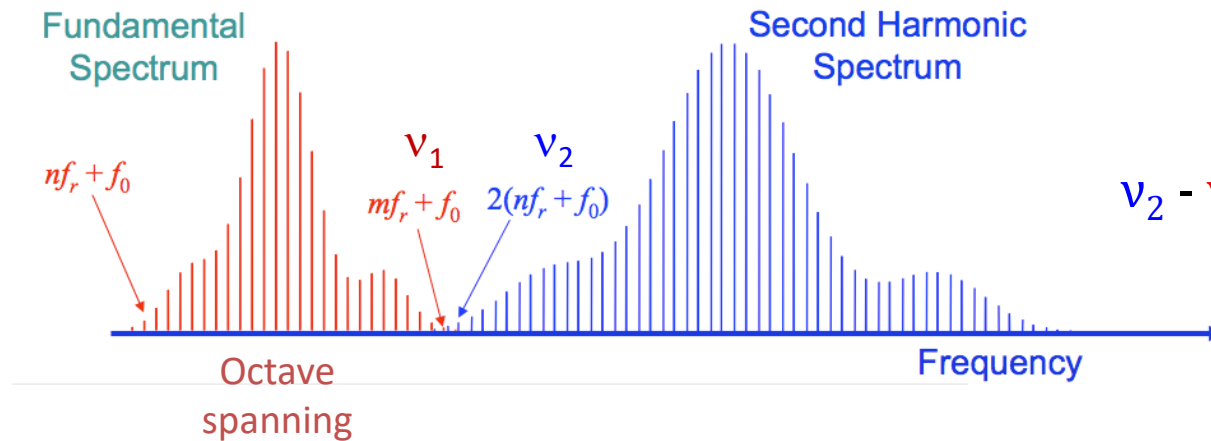


Qu'est-ce qu'un peigne de fréquence et d'où ça vient?

Stabilisation de f_{ceo}

Mesure: *interferomètre $f-2f$*

Actuateurs: *courant de pompe, dispersion intracavité et/ou EOM externe*



$$m = 2n$$

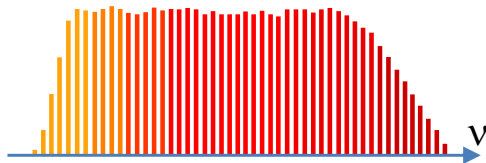
$$v_2 - v_1 = 2(nf_{\text{rep}} + f_0) - (mf_{\text{rep}} + f_0) = f_0$$

Comment fait-on de la spectroscopie avec des peignes de fréquences?

Spectroscopie par peigne

Haute résolution ET couverture spectrale
*Couplage efficace avec les **cavités optiques***

Spectre du peigne



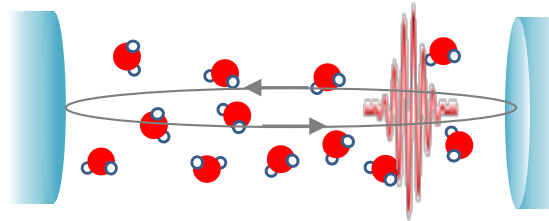
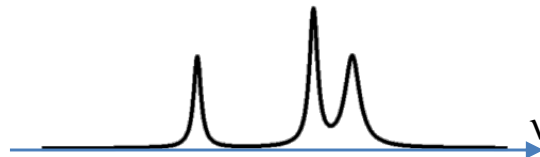
fs laser



Laser à modes bloqués

~10⁵ lasers équidistants

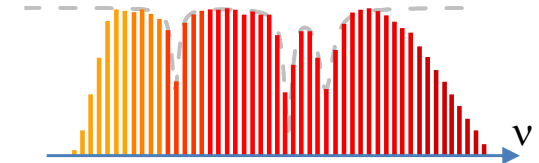
Absorption moléculaire



Cavité optique
Sensibilité

Longueur d'interaction
∝ finesse

Spectre transmis

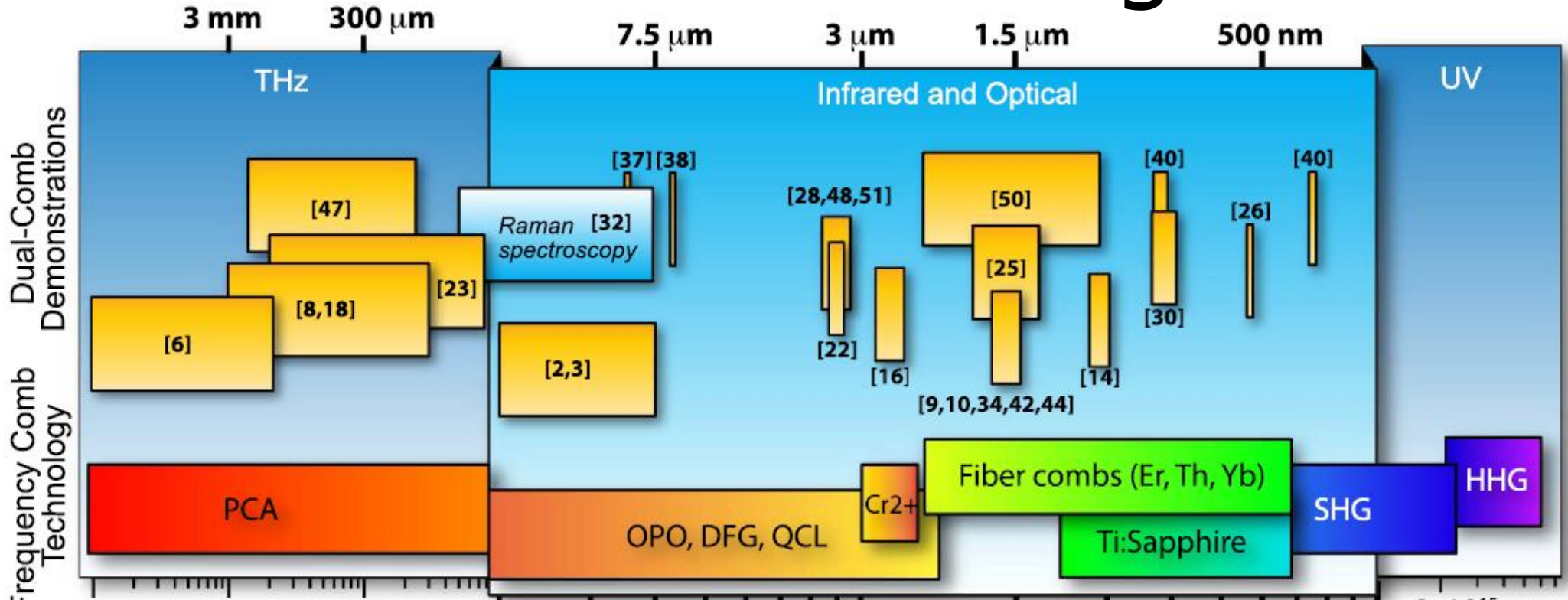


Détection large bande

Vernier
FTS
VIPA

...

Sources infrarouges

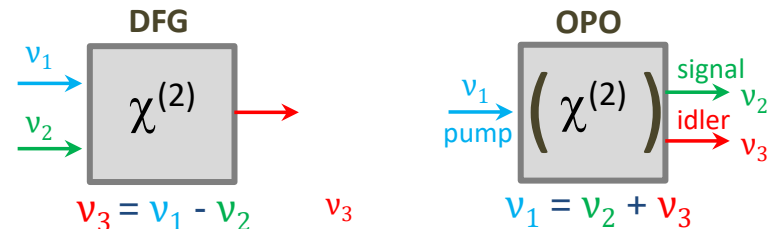


Sources commerciales

- Ti-Sa
- Erbium-fiber
- Ytterbium-fiber
- DFG 3 μ m
- QCL-comb

Conversion non linéaire

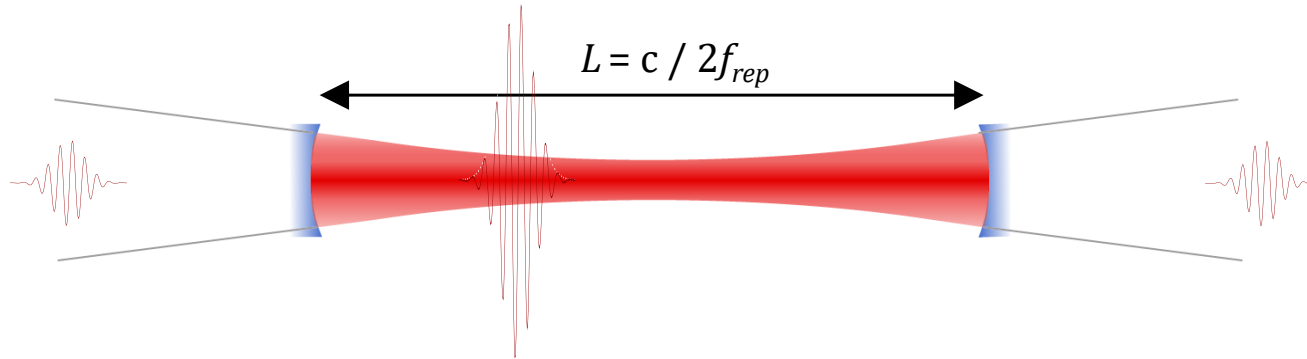
Difference Frequency Generation
Optical Parametric Oscillator



Cavités optiques

Accord parfait peigne cavité = augmenter d'un facteur 10^2 - 10^5 la longueur d'interaction

Domaine temporel: La longueur de cavité correspond à la separation entre impulsions

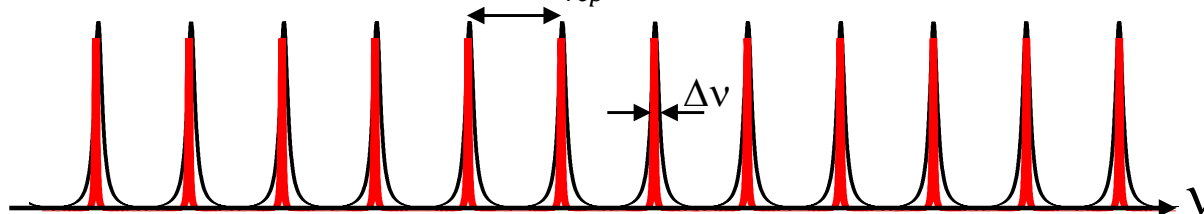


Résolution spatiale
100 – 1000 μm

Domaine des fréquences: Les résonances de la cavité correspondent aux modes du peigne

Finesse de la cavité: $F = \text{FSR} / \Delta\nu$

Intervalle spectral libre: $\text{ISL} = c/2L = f_{\text{rep}}$

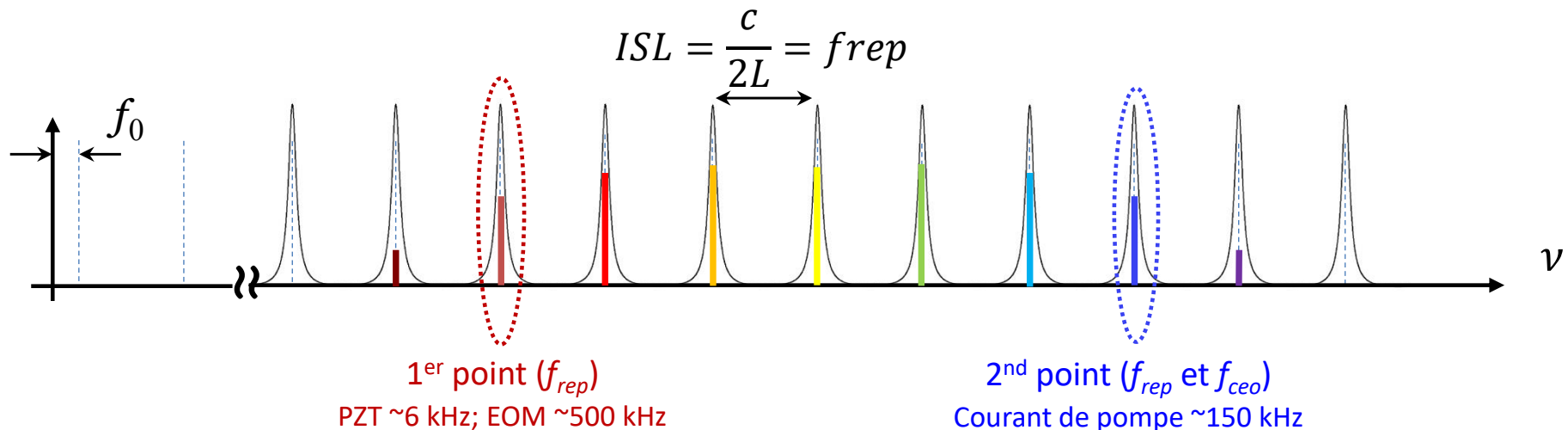
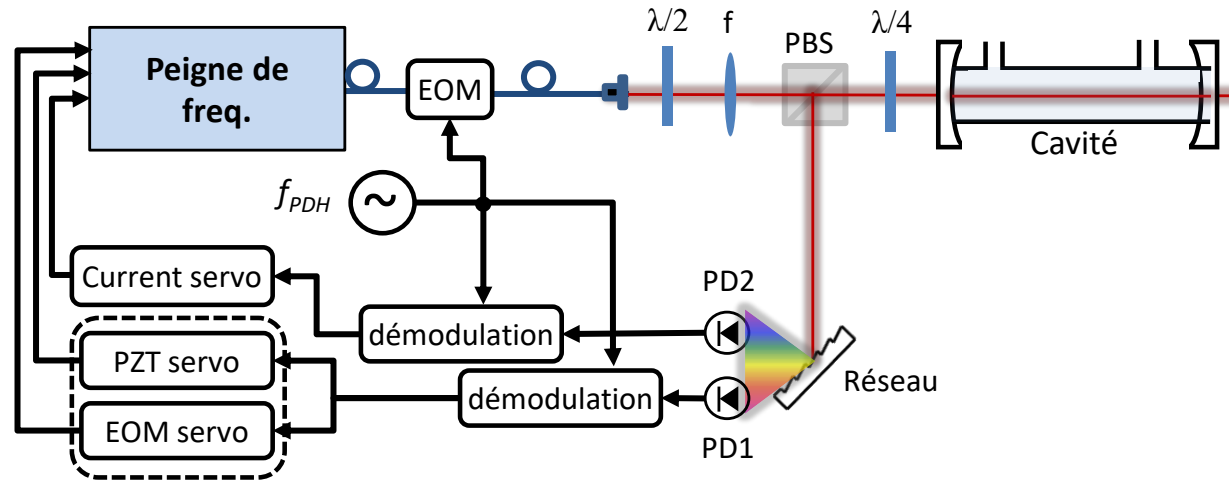


Modes du peigne
Résonances de cavité

Temps caractéristique
<1 – 100 μs

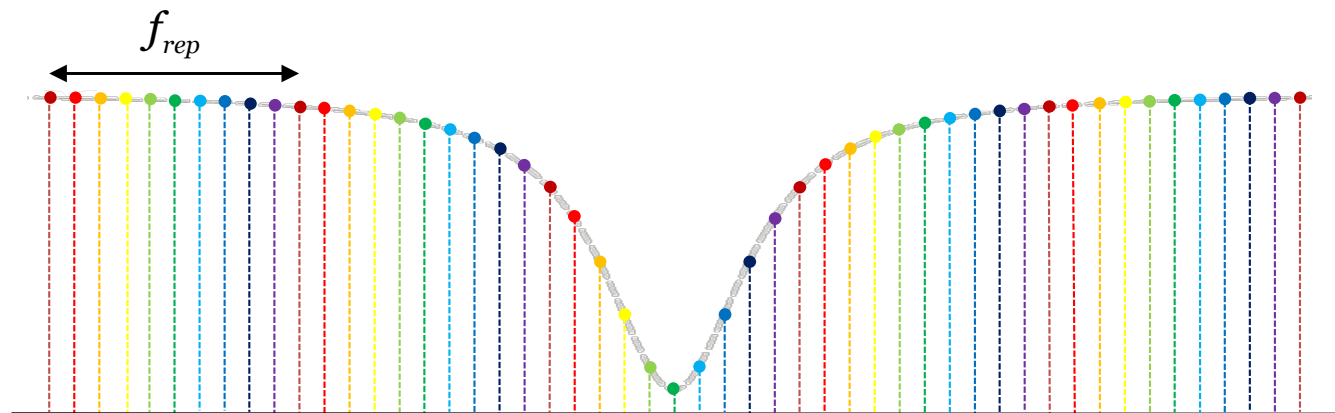
Asservissement peigne-cavité

Two-point Pound-Drever-Hall locking technique



Echantillonnage spectral

Scan de f_{rep} ou f_{ceo}
échantillonner les raies d'absorption entières

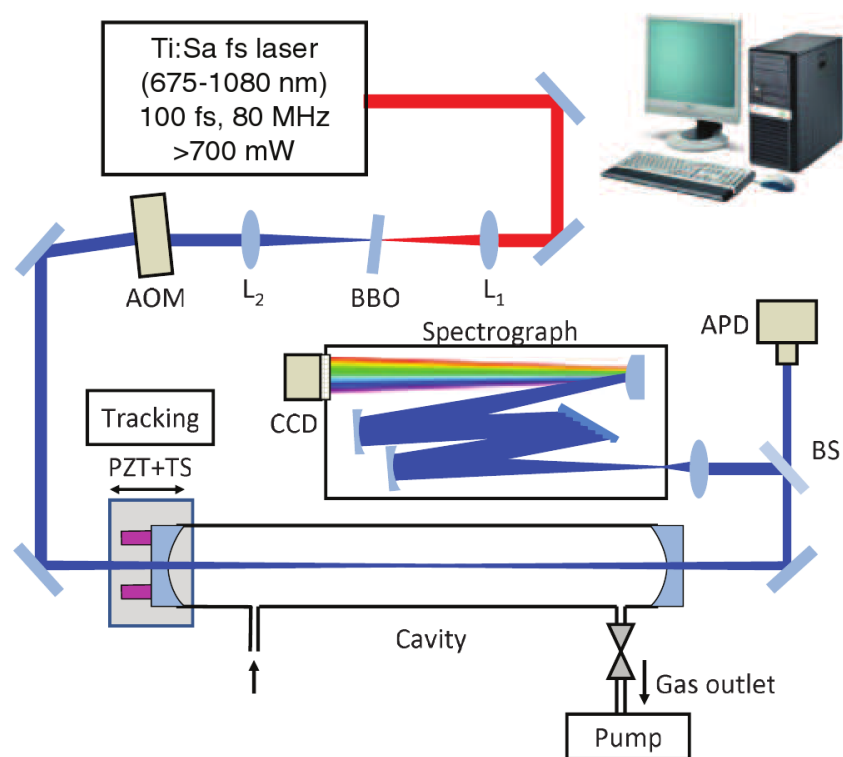


- Résolution = largeur des modes
- Echelles de fréquence = peigne
- Echantillonnage = adaptable au besoin

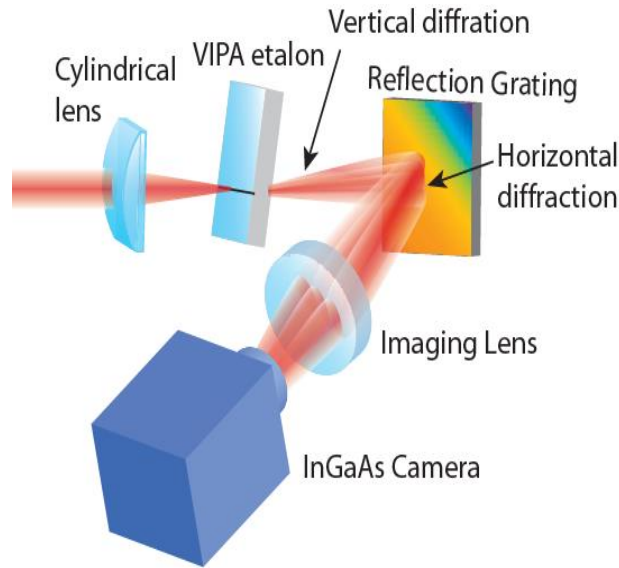
Dispersion 1D

Dispersion 1D

- Réseau de diffraction + barrette CCD
- Résolution > GHz
- Calibration en fréquence du réseau
- Spectre – quelques nm
- Temps d'acquisition – ms



Dispersion 2D

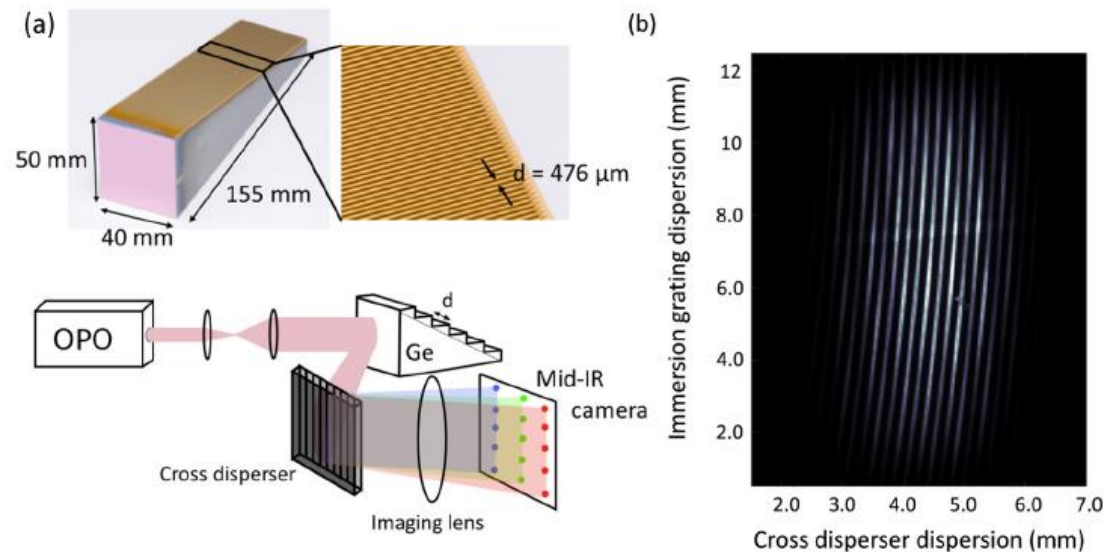


VIPA (NIR & MIR)

- Virtually Imaged Phased Array + réseau dispersive orthogonal + camera
- Modes résolus
- Spectre – $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$
- Acquisition – ms

Grating immersif (10 μm)

- Réseau immersif + réseau dispersive orthogonal + camera
- Modes résolus ($f_{\text{rep}} = 1 \text{ GHz}$)
- Spectre – $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$
- Acquisition – ms

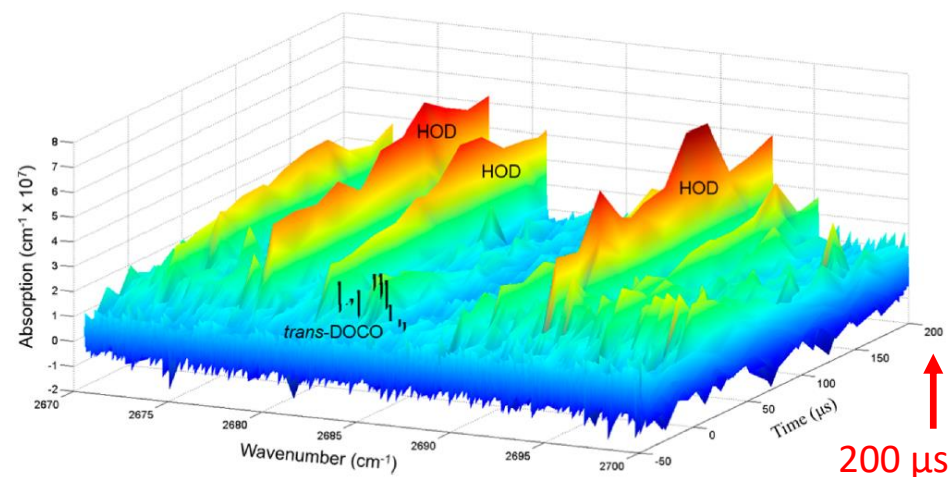
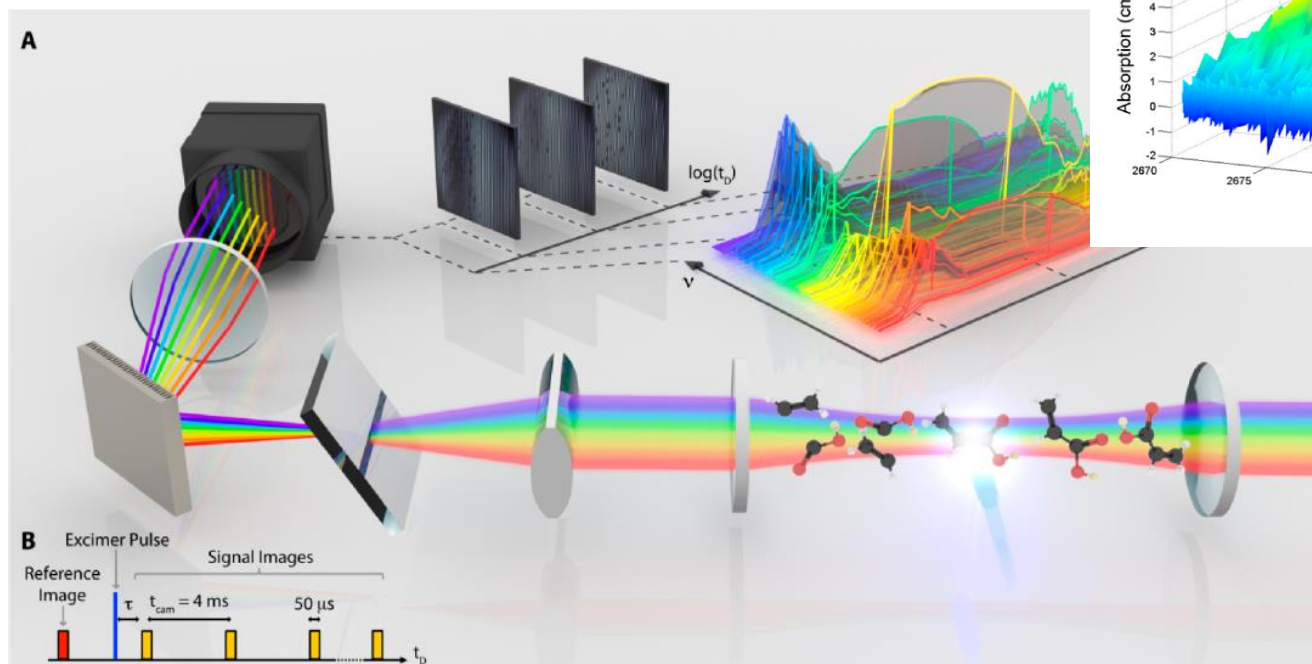


S. A. Diddams *et al.*, Nature **445**, 627 (2007)
 M. J. Thorpe *et al.*, Opt. Express **16**, 2387 (2008)
 K. Iwakuni *et al.*, Opt. Express **27** (3), 1911 (2019)

Cinétique réactionnelle

Mid-Infrared Time-Resolved Frequency Comb Spectroscopy of Transient Free Radicals

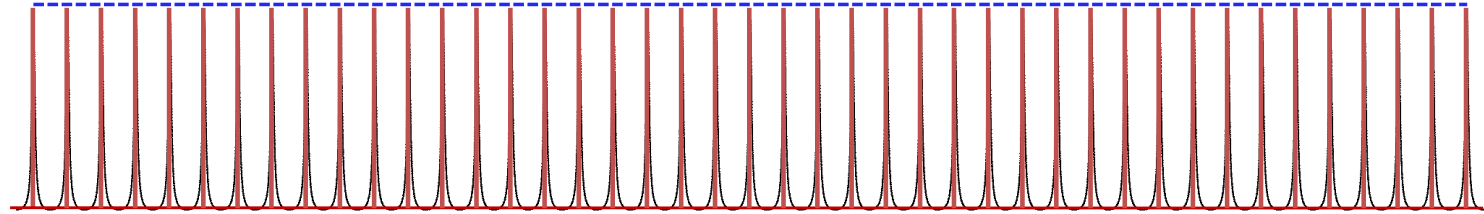
Adam J. Fleisher,^{*,†,‡} Bryce J. Bjork,[†] Thinh Q. Bui,[§] Kevin C. Cossel,[†] Mitchio Okumura,^{*,§} and Jun Ye^{*,†}



Mesure de OD, CO, DOCO, H₂O
 Résolution temporelle = 50 μ s
 Moyenne sur 950 impulsions

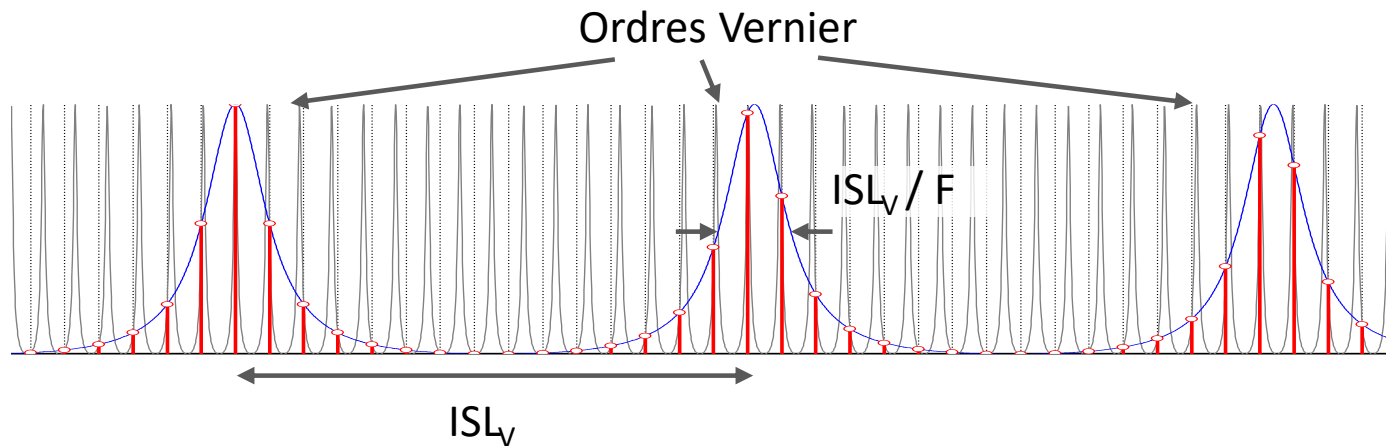
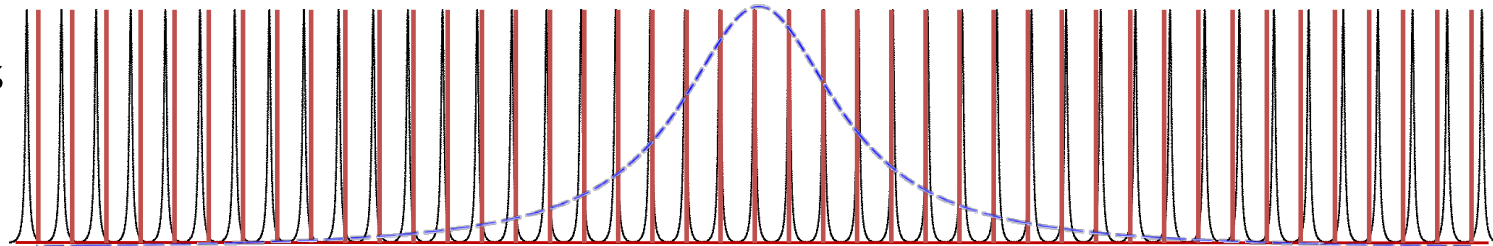
Filtrage Vernier

$$ISL = f_{rep}$$

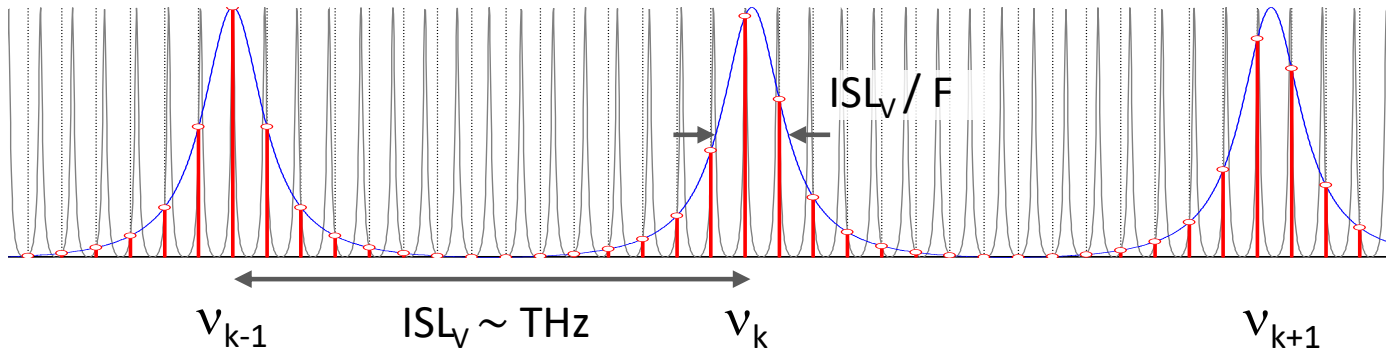


Couplage désaccordé

$$ISL = f_{rep} + \Delta f$$



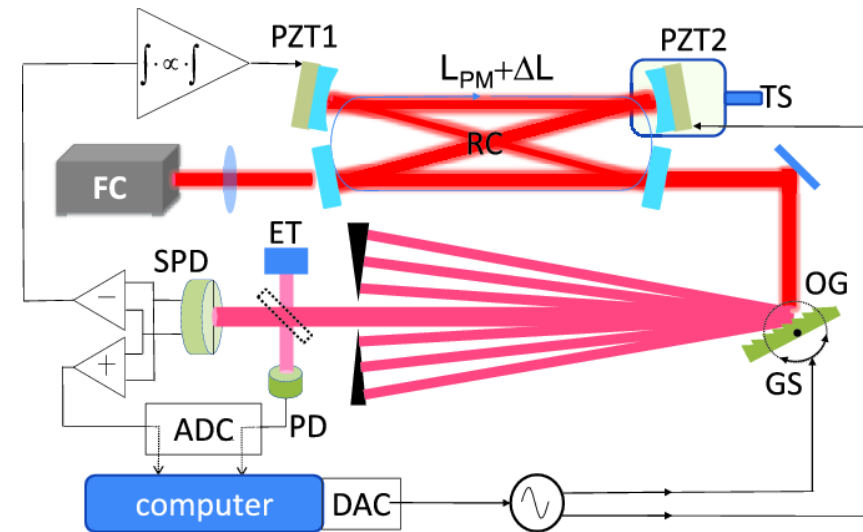
Filtrage Vernier



Ordre $k \gg 1$
 $\Delta L = k \lambda_{\text{las}}$

Peigne Vernier

Résolution	$\Gamma_V = \Delta\nu \frac{L}{\Delta L}$
ISL Vernier	$\text{FSR}_V = F \cdot \Gamma_V$
Fréquences des ordres	$\nu_k = k \frac{c}{\Delta L} - f_0 \frac{L}{\Delta L}$
Scan / contrôle	$L / f_{\text{rep}} / f_0$

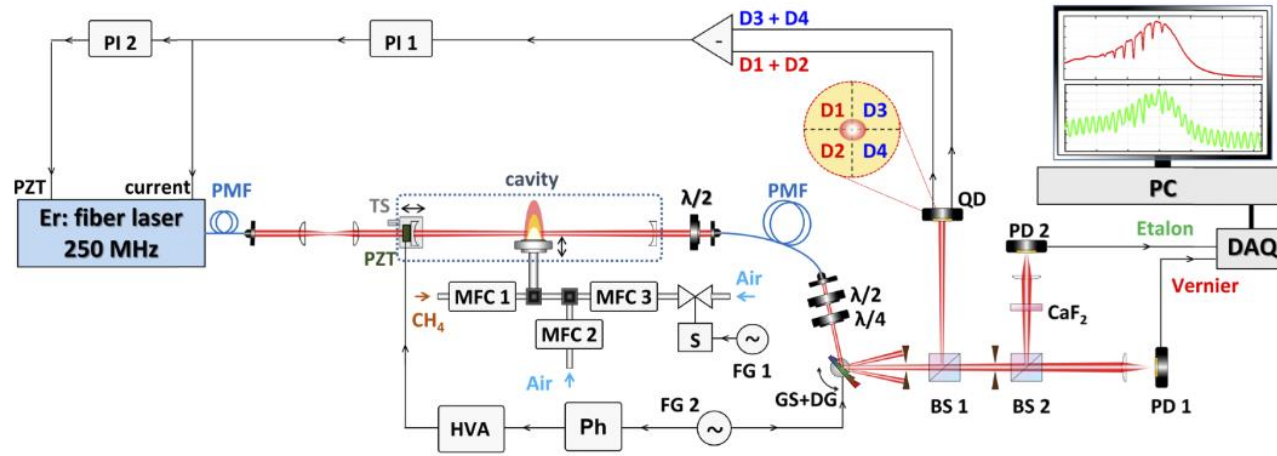


Diagnostic dans une flamme

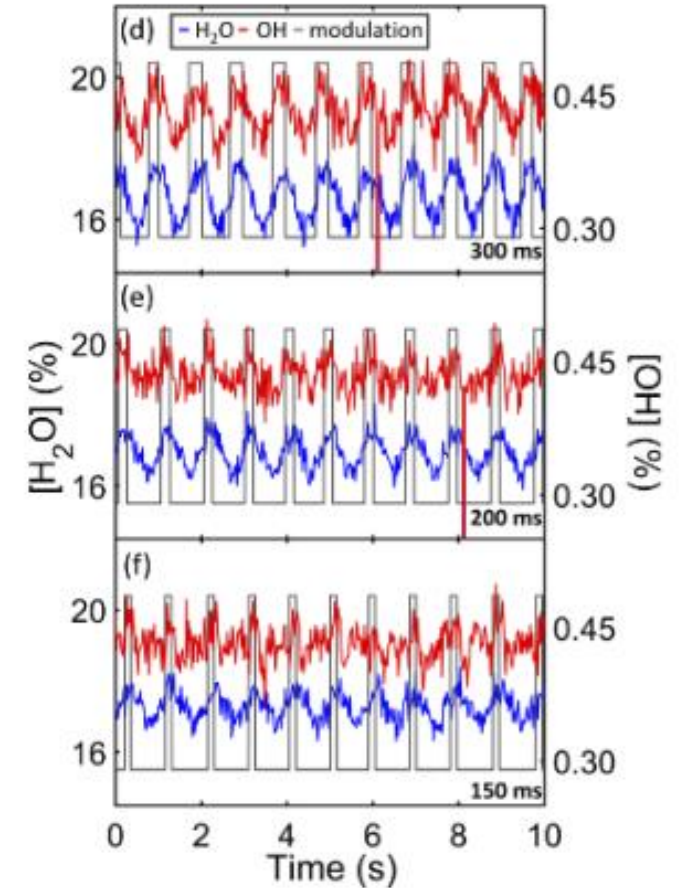
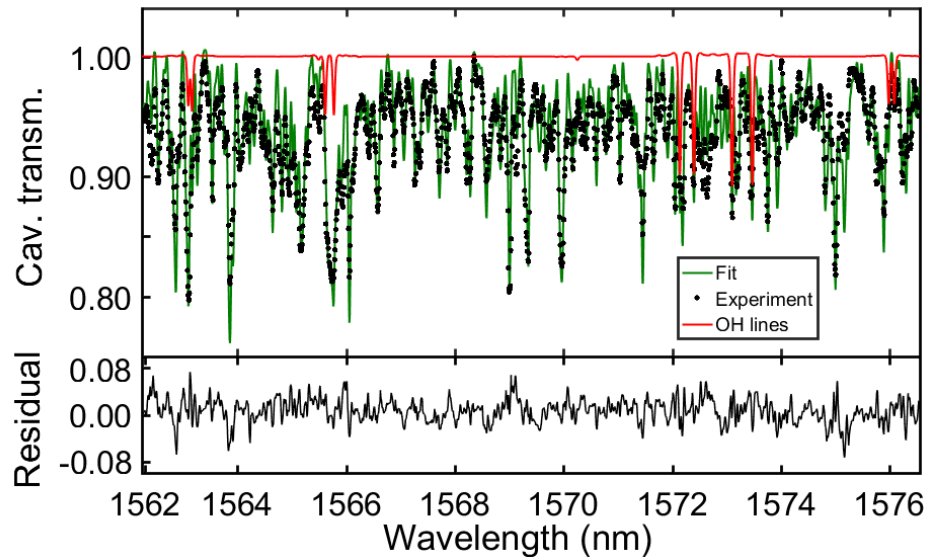
Flamme de laboratoire

- diamètre = 3.8 cm
- température ~1950 K

Mesures à l'équilibre stœchiométrique

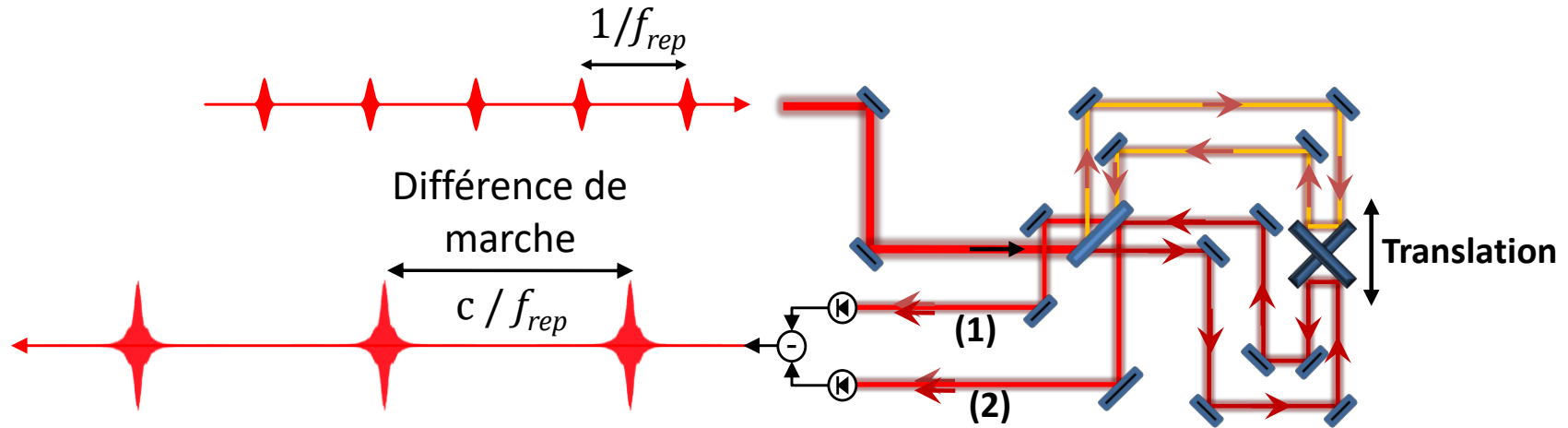


- Transitions de H₂O et OH



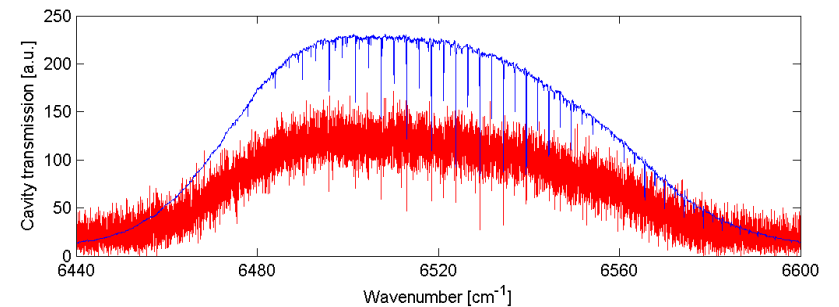
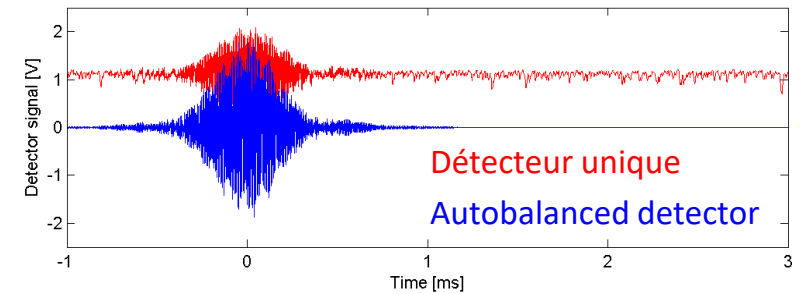
Approches à transformée de Fourier

TF mécanique à scan rapide avec un peigne



Auto-balanced detection

- Scan rapide: 1 m/s
- Résolution de 1 GHz en 0.4 s
- Calibration de la différence de marche par HeNe
- Auto-balancing detector : réduction du bruit



Diagnostic plasma

MW4C.3.pdf

High-brightness Sources and Light-driven Interactions
Congress 2018 (HILAS, MICS, EUVXRAY) © OSA 2018

Spectroscopic Investigations of Plasma Nitrocarburizing Processes with a Mid-infrared Frequency Comb

N. Lang¹, A. Puth¹, G. Kowzan², S. Hamann¹, J. Röpcke¹, P. Masłowski², J. H. van Helden¹

¹Leibniz Institute for Plasma Science and Technology Greifswald (INP Greifswald), F.-Hausdorff-Str. 2, 17489 Greifswald, Germany

²Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Informatics, Nicolaus Copernicus University in Toruń, ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń, Poland

jean-pierre.vanhelden@inp-greifswald.de

Abstract: A mid-infrared frequency comb is utilized for spectroscopic investigations of plasma nitrocarburizing processes with a carbon mesh as an active screen. The parameter-dependent behaviour of species such as HCN, CH₄, and NH₃ will be discussed. © 2018 The Author(s)

OCIS codes: (280.5395) Plasma diagnostics; (300.6300) Spectroscopy, Fourier transforms; (300.6340) Spectroscopy, infrared

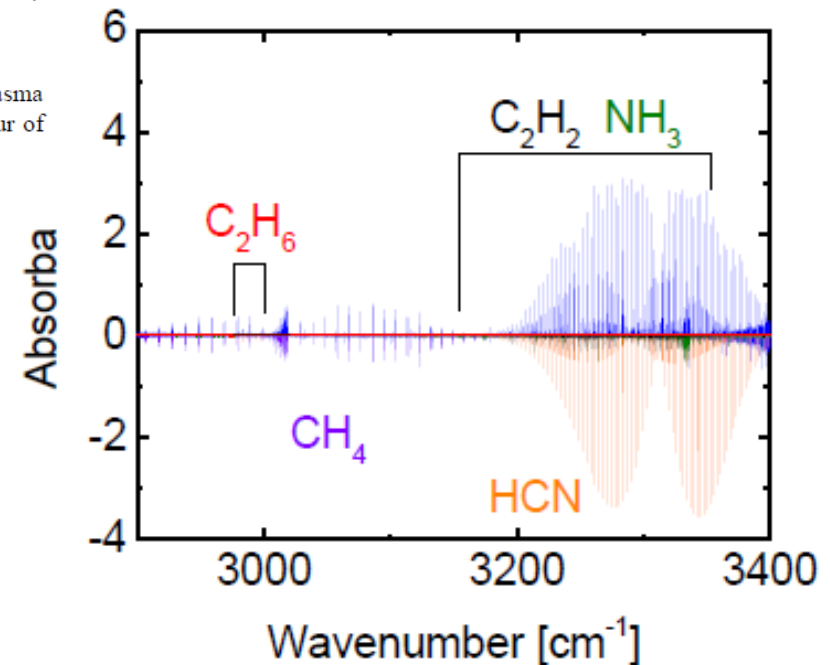
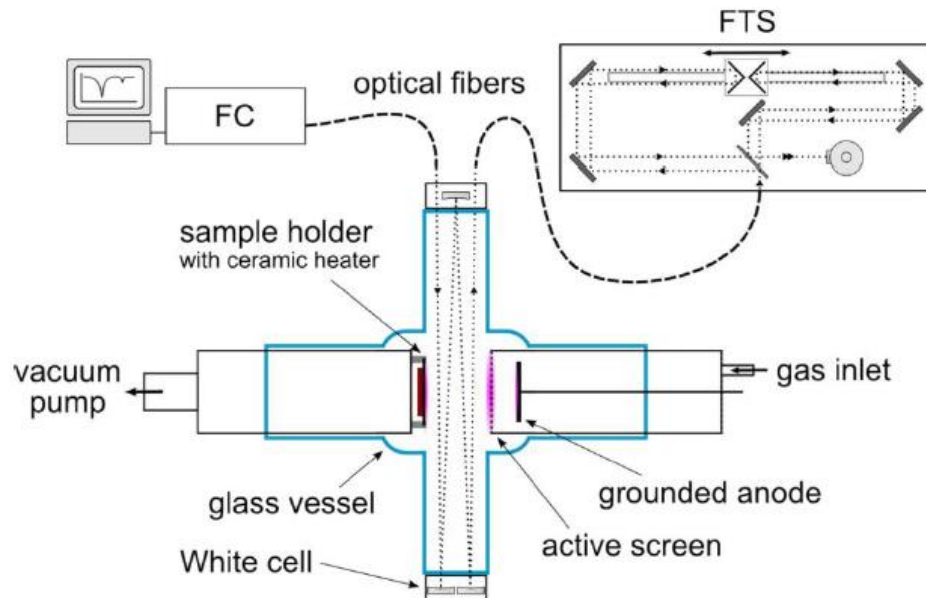
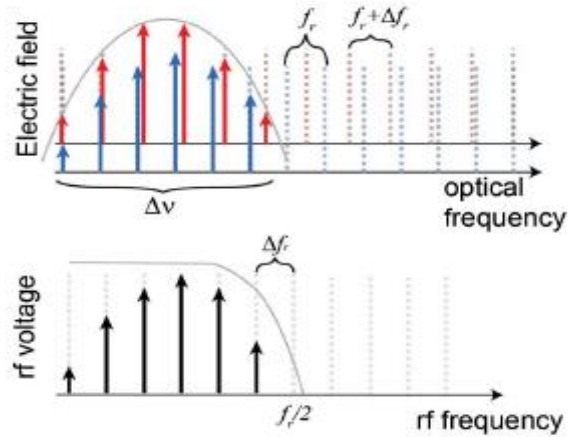


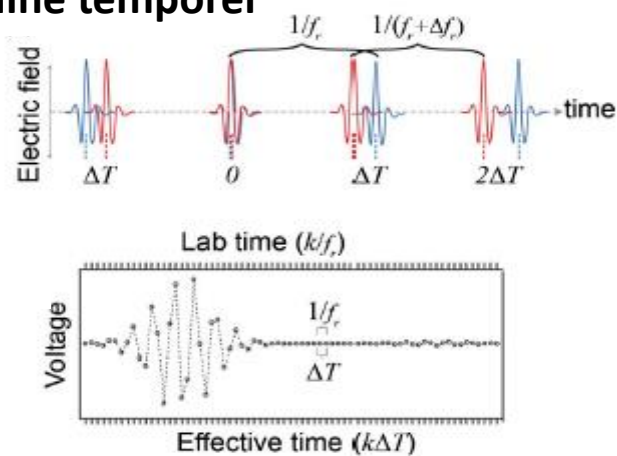
Fig. 2. An example of a spectrum obtained for a gas mixture of 10 sccm hydrogen and 10 sccm nitrogen at a power of the screen plasma of 100 W. Upper part: measurement; lower part: simulation.

Interféromètre dual-comb

Domaine de Fourier

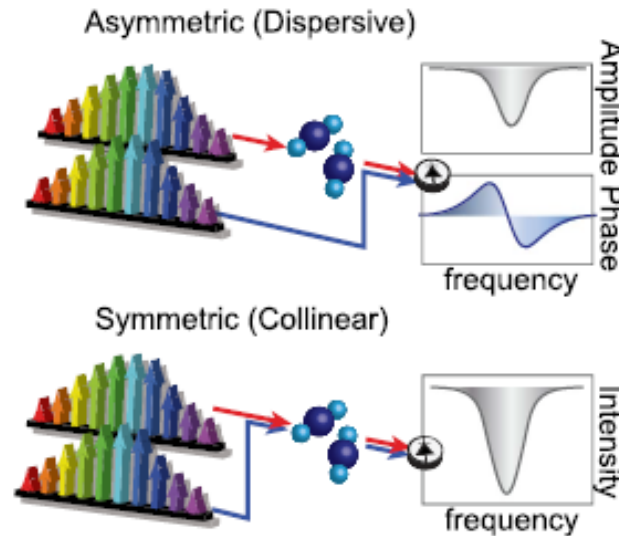


Domaine temporel



FT sans mouvement mécanique

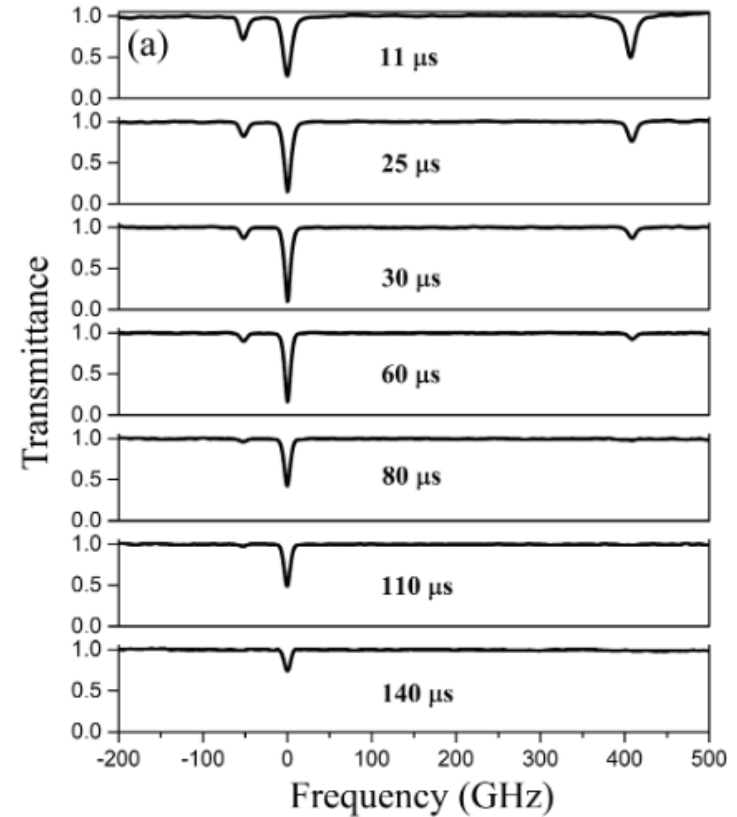
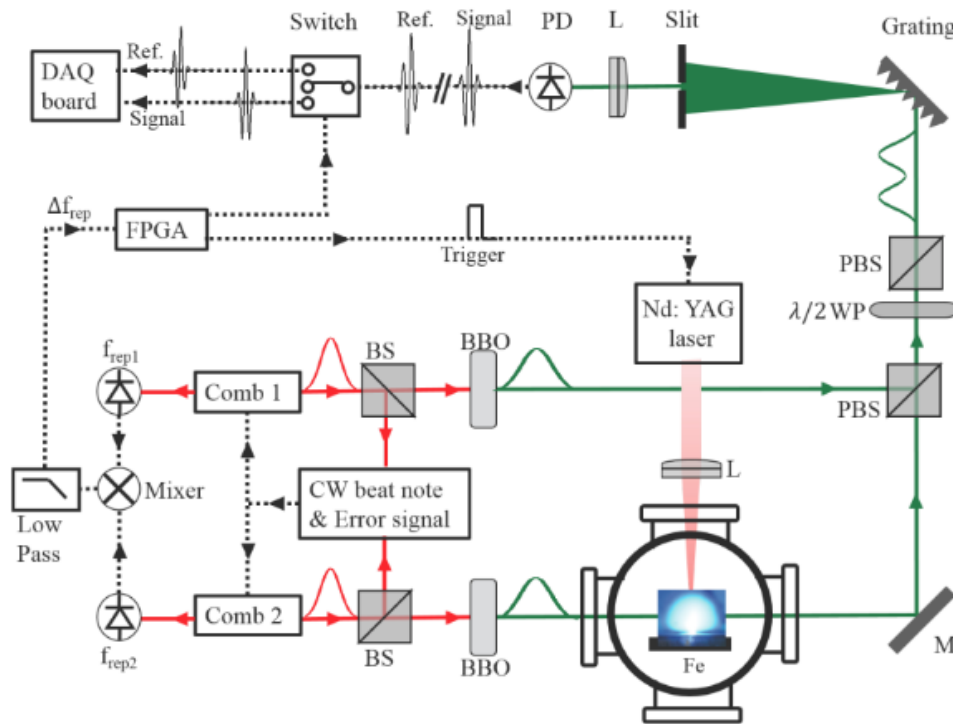
- Deux peignes stabilisés, mutuellement cohérents
- Acquisition – $1/\Delta f_{rep}$
- Modes résolus
- Spectre – dépend de Δf_{rep}



Diagnostic plasma

Time-resolved dual-comb measurement of number density and temperature in a laser-induced plasma

YU ZHANG^{1,2}, CAROLINE LECAPLAIN², REAGAN R. D. WEEKS², JEREMY YEAK³, SIVANANDAN S. HARILAL⁴, MARK C. PHILLIPS^{2,3,4}, AND R. JASON JONES^{2,*}



Mesure de Fe (absorption forte)

Résolution temporelle = 20μs

Moyenne sur 800 impulsions

Cinétique réactionnelle

COMMUNICATIONS
CHEMISTRY

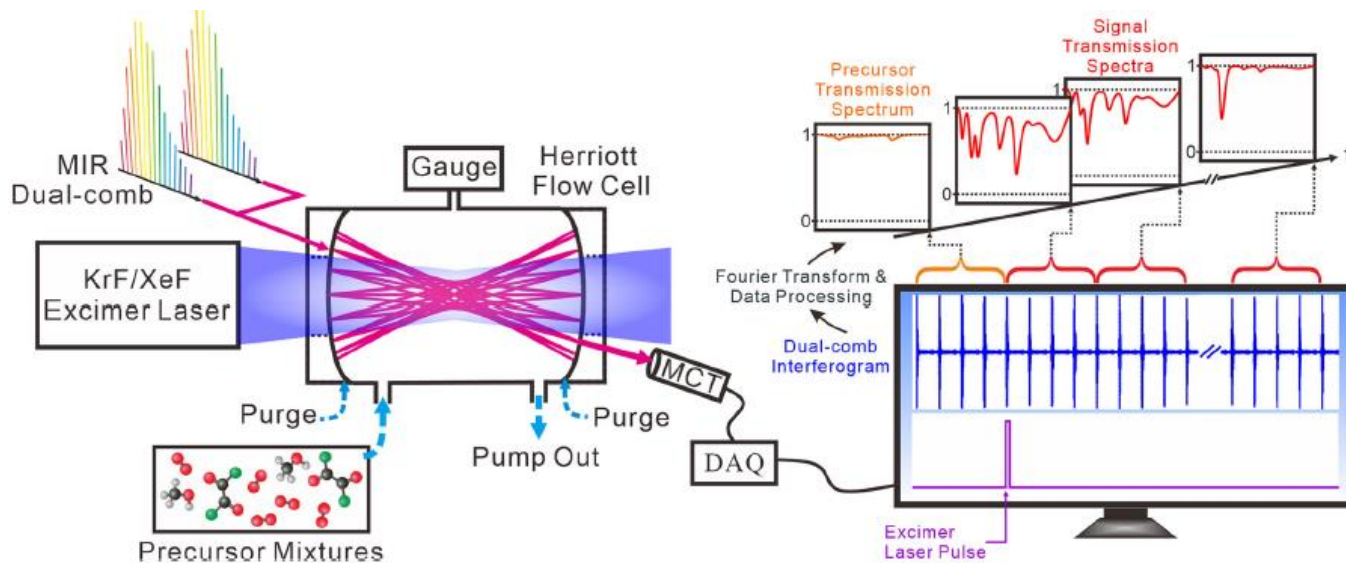
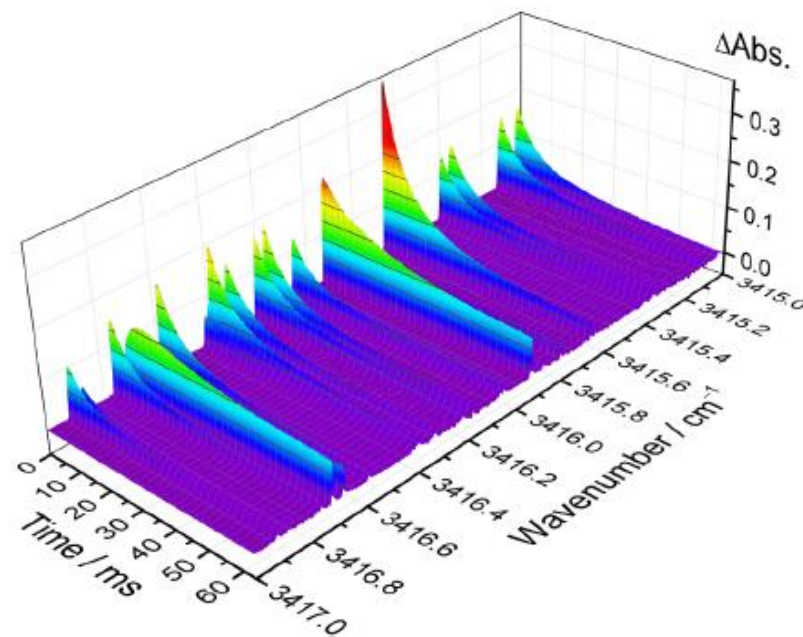
ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s42004-020-00353-6>

OPEN

Simultaneous determination of transient free radicals and reaction kinetics by high-resolution time-resolved dual-comb spectroscopy

Pei-Ling Luo¹ & Er-Chien Horng¹



Mesure de CH_3OH , HO_2 , H_2CO

Résolution temporelle = 25 μs

Moyenne sur 4000 tirs d'excimère

Bibliographie (articles de review)

Historique des peignes de fréquence

- Diddams, S. A., Vahala, K., and Udem, T. (2020). Optical frequency combs: Coherently uniting the electromagnetic spectrum. *Science*, 369(6501).

Techniques optiques pour le diagnostic avec tout type d'environnement

- Cossel, K. C., Waxman, E. M., Finneran, I. A., Blake, G. A., Ye, J., & Newbury, N. R. (2017). Gas-phase broadband spectroscopy using active sources: progress, status, and applications. *JOSA B*, 34(1), 104-129.

Spectroscopie par peigne de fréquence

- Adler, F., Thorpe, M. J., Cossel, K. C., & Ye, J. (2010). Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy: technology and applications. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3, 175-205.
- Coddington, I., Newbury, N., & Swann, W. (2016). Dual-comb spectroscopy. *Optica*, 3(4), 414-426.

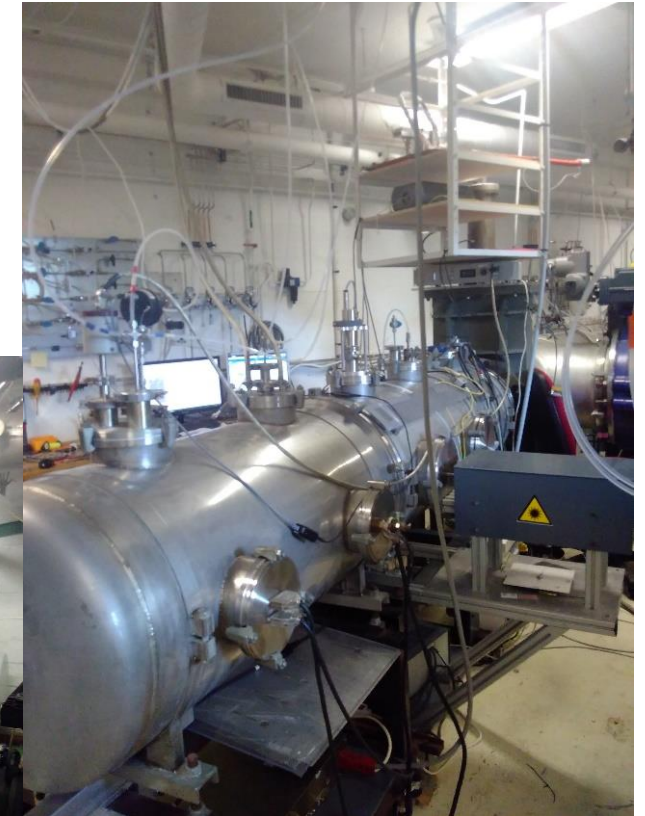
Astrophysique de laboratoire à l'IPR



Cinéticiens & Spectroscopistes

Reproduire en laboratoire les espèces et les processus physico-chimiques observés par les télescopes spatiaux (Hubble, James Webb, ARIANE...)

Spectroscopie μ -onde, IR, & visible



Merci pour votre attention!