



Thèse

présentée pour l'obtention du grade de
docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne
Spécialité : Physique

Ecole doctorale Sciences Technologie Santé
ED n°358

SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE ET DÉTECTION DE GAZ À L'AIDE DE LASERS À CASCADE QUANTIQUE

Agnès Grossel

soutenue le 7 décembre 2007, devant le jury composé de :

Markus Sigrist	Rapporteur	Professeur, ETH de Zürich
Johannes Orphal	Rapporteur	Professeur, université Paris XII (LISA)
Daniel Courtois	Directeur de thèse	Professeur, université de Reims (GSMA)
Virginie Zéninari	Directrice de thèse	Maître de conférence (HDR), université de Reims (GSMA)
Nathalie Brun-Huret	Examinatrice	Maître de conférence (HDR), université d'Orléans (LPCE)
Weidong Chen	Examinateur	Professeur, université du Littoral côte d'Opale (LPCA)
Bruno Desruelle	Examinateur	Responsable Optique et Photonique à la DGA/MRIS
Georges Durry	Examinateur	Professeur, université de Reims (GSMA)

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Alain Barbe, directeur du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, de m'avoir accueillie dans son laboratoire le temps de ma thèse. Pour l'accomplissement de ce travail de thèse, je suis également très reconnaissante à mes directeurs : Daniel Courtois pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour m'avoir guidée durant de son déroulement et Virginie Zéninari, pour sa constante disponibilité lorsque j'avais des questions pratiques ou théoriques.

Je remercie aussi grandement la Délégation Générale à l'Armement pour avoir financé ce travail.

Merci encore à mes rapporteurs Johannes Orphal et Markus Sigrist, et à tous les examinateurs de mon travail : Weidong Chen, Bruno Desruelle, Georges Durry et Nathalie Huret.

Mais je pense aussi à tous ceux qui m'ont aidée dans la réalisation des expériences : je remercie Lilian Joly qui m'a fait découvrir les lasers à cascade quantique et leur maniement et Bertrand Parvitte pour son aide lors des problèmes expérimentaux, pour ses programmes de traitement et les conseils pour débiter sous MATLAB. Je remercie également Thomas Decarpenterie pour m'avoir apporté une grande aide durant les expériences, pour avoir accepté des plannings parfois serrés, et pour ses idées de mises en œuvre expérimentales. Je remercie aussi Vincent Parpillon pour les programmes d'acquisition et les boîtiers. Je dois aussi beaucoup à Pierre Von Der Heyden, en particulier pour son aide pour l'installation de la cuve de White et des systèmes de pompage. Merci aussi à Bruno Grouiez, pour les discussions sur les lasers à cascade quantique et les coups de main occasionnels.

Je ne peux pas citer tous ceux du laboratoire (et d'autres laboratoires d'ailleurs) qui m'ont aidée par des conseils à un moment ou à un autre, aux pauses café ou dans les salles de manipulation. Mais à tous, un grand merci.

En dernière place (mais non la moindre), je voudrais remercier ma famille qui m'a supportée lors des hauts (et des bas) rencontrés par tout thésard dans son travail...

Résumé

Ce travail de thèse, réalisé au sein du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) de Reims et plus précisément dans l'équipe Spectroscopie Laser Infrarouge, est consacré à l'étude des possibilités offertes par les lasers à cascade quantique pour la détection de très faibles concentrations de gaz et pour la mesure de paramètres moléculaires.

Cette thèse peut donc se diviser en trois parties : la première présente brièvement un bilan des sources infrarouges accessibles actuellement et des méthodes de détection de gaz avec ces sources ; l'intérêt des lasers à cascade quantique, sources utilisées dans cette thèse, est souligné.

La deuxième partie de cette thèse présente les méthodes de mesure de paramètres spectroscopiques avec des diodes laser ou des lasers à cascade quantique. J'ai appliqué ces méthodes à des mesures de paramètres spectroscopiques de composés d'intérêt atmosphériques : dioxyde de carbone et protoxyde d'azote. Ces mesures correspondent à des besoins réels pour l'analyse de mesures atmosphériques (dans le cas du N_2O , pour les mesures de profils atmosphériques lors de campagne ballon de l'instrument SPIRALE du Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement-LPCE, et dans le cas du CO_2 pour vérifier des mesures LIDAR effectuées par le Laboratoire de Météorologie Dynamique-LMD de Palaiseau).

Les lasers à cascade quantique ont également été utilisées pour réaliser des mesures à très haute sensibilité de gaz. Ils ont été couplés avec un détecteur photoacoustique développé au GSMA et l'optimisation de ce système a permis d'obtenir des limites de détection de l'ordre du ppb ou de la dizaine de ppb pour plusieurs composés atmosphériques intéressants : méthane, protoxyde d'azote, oxyde nitrique.

Mots clefs : détection de trace de gaz ; spectroscopie moléculaire infrarouge ; lasers à cascade quantique ; détection photoacoustique ; méthane ; oxyde nitrique

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	ii
Résumé	iv
Introduction	1
I SOURCES LASERS	5
1 Apport des lasers à cascade quantique	7
1.1 Introduction	7
1.2 Sources cohérentes dans l'infrarouge	7
1.2.1 Lasers à gaz	9
1.2.2 Diodes lasers	9
1.2.3 Diodes lasers à puits quantiques	11
1.2.4 Lasers à cascade quantique	12
1.2.5 Lasers à cascade interbande	13
1.2.6 Sources optiques non linéaires	13
1.2.7 Conclusion	14
1.3 Fonctionnement des lasers à cascade quantique	15
1.3.1 Schéma originel	15
1.3.2 Amélioration de la zone active	17
1.3.3 Schéma par « <i>bound to continuum</i> »	17
1.4 Principales caractéristiques des lasers à cascade quantique	18
1.4.1 Gain et largeur de raie	18
1.4.2 Longueur d'onde d'émission	20
1.4.3 Emission monomode : la rétroaction distribuée	22
1.4.4 Développements actuels	23

1.5	Applications en spectrométrie	23
1.5.1	Etudes spectroscopiques	24
1.5.2	Détection directe	24
1.5.3	Détection en cavité résonante : CRDS, CEAS	25
1.5.4	Détection photoacoustique	27
1.6	Conclusion	27
2	Présentation des lasers à cascade quantique	29
2.1	Présentation des lasers à cascade quantique utilisés dans cette thèse	29
2.2	Les lasers à cascade quantique cryogéniques	30
2.2.1	Le cryostat	30
2.2.2	Mise en froid	32
2.2.3	L'asservissement du laser en température	33
2.2.4	Caractérisation	34
2.3	Les lasers à cascade quantique à température ambiante	35
2.3.1	Le <i>starter kit</i> d'Alpes Laser et le boîtier LLH	35
2.3.2	Caractérisation	36
II	SPECTROMETRIE D'ABSORPTION DIRECTE	39
3	Spectroscopie d'absorption directe : principe	41
3.1	Introduction	41
3.2	Les interactions moléculaires dans l'infrarouge	41
3.3	La loi de Beer Lambert	42
3.4	Paramètres caractérisant les raies	43
3.4.1	L'intensité de raie	43
3.4.2	Fonction d'appareil	45
3.5	Profils de raies	45
3.5.1	Largeur naturelle	45
3.5.2	Elargissement Doppler	46
3.5.3	Elargissement collisionnel	47
3.5.4	Prise en compte des deux types d'élargissement	48
4	Méthodes expérimentales et exploitation des mesures	51
4.1	Principe de la mesure	51
4.2	Traitement des résultats	52
5	Mesures de paramètres spectroscopiques du dioxyde de carbone avec une diode laser proche infrarouge	55
5.1	Cadre de l'étude	55
5.1.1	Intérêt de la mesure du CO ₂	55

5.1.2	Bref rappel sur la spectroscopie du CO ₂	56
5.1.3	Diodes lasers	57
5.2	Montage expérimental	59
5.3	Résultats	60
5.4	Comparaison avec des spectres obtenus par TF et avec la littérature	61
5.5	Autres bandes étudiées	62
5.6	Mesure de paramètres de raie pour valider des profils LIDAR	64
6	Mesures de paramètres spectroscopiques du protoxyde d'azote (N₂O) avec un laser à cascade quantique	69
6.1	Cadre de l'étude	69
6.1.1	Intérêt atmosphérique du protoxyde d'azote	69
6.1.2	Méthodes de mesure atmosphériques	70
6.1.3	L'instrument SPIRALE	70
6.1.4	Rappel sur la spectroscopie du protoxyde d'azote	73
6.2	Mesures des intensités	74
6.2.1	Montage expérimental	74
6.2.2	Modulation et acquisition	76
6.2.3	Traitement des enregistrements	77
6.2.4	Résultats	78
6.3	Mesures des élargissements en fonction de la température	79
6.3.1	Montage expérimental	79
6.3.2	Mesures et traitement des données	83
6.3.3	Résultats	84
6.4	Récapitulatif des résultats et comparaison avec la littérature	89
6.4.1	Mesures d'intensité	89
6.4.2	Mesures d'élargissement par l'air et dépendance en température	90
III	SPECTROMETRIE PHOTOACOUSTIQUE	95
7	Principe de la détection photoacoustique	97
7.1	Introduction	97
7.2	Théorie du signal acoustique	98
7.2.1	Equations de base	98
7.2.2	Génération du signal photoacoustique	100
7.3	Signal dans une cavité : cuves résonnantes	101
7.3.1	Résonance d'une cavité	101
7.3.2	Résonance de Helmholtz	104
7.4	Présentation de la cuve de Helmholtz	105
7.4.1	La double cuve résonante avec deux capillaires	105
7.4.2	Modélisation électrique	107

7.5	Etat de l'art en photoacoustique	107
7.5.1	Sensibilité des détecteurs photoacoustiques	108
7.5.2	Photoacoustique, QCLs et autres sources infrarouges	109
7.5.3	Autres pistes pour améliorer encore les performances des détecteurs photoacoustiques	110
7.6	Conclusion	111
8	Réalisation expérimentale de la détection photoacoustique	115
8.1	La chaîne de mesure	115
8.1.1	Les lasers	115
8.1.2	Type de modulation des lasers	117
8.1.3	L'enregistrement des données	119
8.1.4	Possibilité d'un gain de facteur 2 : double passage dans la cuve	121
8.2	Méthodes expérimentales	123
8.3	Traitement des données	125
8.3.1	Principe de base de la calibration	125
8.3.2	Ajustement des spectres avec les QCLs	126
9	Détection photoacoustique du méthane (CH₄)	133
9.1	Cadre de l'étude	133
9.1.1	Intérêt de la détection du méthane	133
9.1.2	Bref rappel de la spectroscopie du CH ₄	134
9.2	Calibration en cuve fermée : comparaison entre diodes lasers et QCLs.	134
9.2.1	Résultats avec les diodes lasers	134
9.2.2	Résultats avec le QCL cryogénique	138
9.2.3	Résultats avec le QCL RT	139
9.2.4	Calibration avec différentes méthodes de modulation	141
9.2.5	Bilan sur la calibration du détecteur photoacoustique	144
9.3	Mesures d'air ambiant	148
9.3.1	Comparaison des deux QCLs	148
9.3.2	Méthode d'ajustement	150
9.3.3	Résultats avec le QCL cryogénique	151
9.3.4	Résultats avec le QCL RT	152
9.4	Comparaison de notre méthode avec les résultats de la littérature	156
9.5	Conclusion	157
10	Détection photoacoustique du monoxyde d'azote (NO)	159
10.1	Applications de la détection du NO	159
10.1.1	Applications atmosphériques	159
10.1.2	Mesures de pollution dans les émissions des combustions	160
10.1.3	Détection d'explosifs	160

10.1.4 Applications en agriculture	161
10.1.5 Applications médicales	161
10.2 Bref rappel sur la spectroscopie du NO	162
10.3 Résultats	163
10.3.1 Domaine spectral accessible	163
10.3.2 Calibration	163
10.3.3 Discussion des résultats	166
10.4 Comparaison de notre méthode avec les résultats de la littérature	168
10.5 Conclusion	169
Conclusion et perspectives	171
Annexes	175
A Equation d'onde en photoacoustique	177

INTRODUCTION

La spectroscopie infrarouge permet l'étude et la détection de composés gazeux par la mesure de l'absorption de certaines longueurs d'onde par les molécules. On peut ainsi approfondir les connaissances théoriques sur les propriétés des molécules (niveaux d'énergie, paramètres moléculaires...). Mais on peut surtout utiliser ces propriétés des gaz pour faire une détection sélective de certaines molécules. En effet chaque molécule possède un spectre d'absorption bien distinct. En particulier les molécules légères ont un spectre très caractéristique, montrant non seulement des bandes d'absorption, mais aussi une structure fine dans ces bandes, qui permettent de les reconnaître aisément. Les applications de la spectroscopie infrarouge, en se limitant à la seule détection des gaz, sont extrêmement variées : mesures de concentration des espèces atmosphériques en fonction de l'altitude, mesures de polluants, que ce soit dans les villes lors des pics de pollution, dans les industries pour surveiller les émanations de gaz toxiques, mesures de concentration de certaines espèces dans l'air exhalé par l'être humain pour repérer des maladies, mesures agricoles pour caractériser le mûrissement des fruits ou légumes, mesures d'explosifs ou de bio-agents...

Parmi toutes ces applications, celles plus particulièrement étudiées au Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique sont celles qui touchent au domaine atmosphérique ou à l'étude des polluants. L'équipe Spectroscopie Laser Infrarouge, dirigée par le professeur Daniel Courtois, travaille à l'utilisation des lasers infrarouges pour l'étude de paramètres spectroscopiques de molécules de petite taille ou à la détection très performante de ces molécules.

La spectroscopie infrarouge se fonde sur la propriété qu'a une molécule de pouvoir absorber un photon dont l'énergie correspond à une différence de niveau entre deux états énergétiques de cette molécule. Le spectre lumineux considéré pour les applications spectroscopiques est divisé entre le domaine ultraviolet, le domaine visible et le domaine infrarouge. Les processus physiques mis en jeu en spectroscopie UV, visible ou IR ne sont pas les mêmes : les domaines UV et visible correspondent à des transitions entre états électroniques

et l'infrarouge proche et moyen à des transitions ro-vibrationnelles, c'est-à-dire entre des états rotationnels appartenant à deux états vibrationnels différents. Enfin l'infrarouge lointain et le domaine des micro-ondes correspond à des rotations pures. Ces différentes régions spectrales peuvent être utilisées de façon utile pour les mesures spectroscopiques. Cependant le fait que les transitions impliquées soient de nature différente n'est pas sans conséquence sur les applications. Le domaine ultraviolet est exempt en grande partie de transitions d'eau, ce qui est très intéressant pour des applications atmosphériques ou plus généralement pour des mesures réalisées dans l'air. La vapeur d'eau est en effet très abondante et sujette à de grandes variations de sa concentration ambiante (comprise entre 0.5 et 3% généralement). Mais le domaine infrarouge est très intéressant pour des mesures atmosphériques parce que la plupart des composés atmosphériques y présentent de nombreuses bandes d'absorption, dont certaines très fortes. Par comparaison les espèces chimiques absorbant dans le domaine UV sont moins nombreuses et les intervalles entre les raies sont plus étroits quand le nombre d'onde augmente, ce qui conduit à des spectres très denses et donc plus difficiles à exploiter dans le domaine UV. En revanche l'absorption de la vapeur d'eau est forte dans le domaine IR et nécessite un choix rigoureux de la zone spectrale à utiliser pour les mesures de spectres. En fait deux fenêtres existent pour éviter l'absorption de la vapeur d'eau : le domaine 3 à $5\mu\text{m}$ et le domaine de 8 à $12\mu\text{m}$: ce sont les "fenêtres atmosphériques".

Le domaine infrarouge lui-même est divisé en trois régions dont les limites sont établies de manière un peu arbitraire. Le domaine infrarouge proche s'étend de $0,8\mu\text{m}$ à $2,5\mu\text{m}$ environ et correspond à une région de bandes harmoniques ou de combinaison (c'est à dire que plus d'un quantum de vibration est excité dans l'état supérieur de la transition). La deuxième région spectrale s'étend de $2,5\mu\text{m}$ à $16\mu\text{m}$. Cette région correspond au moyen infrarouge. La dernière région, de $16\mu\text{m}$ à $500\mu\text{m}$, est le lointain infrarouge.

La plupart des composés atmosphériques absorbent plus ou moins fortement dans l'infrarouge proche et moyen (à l'exception des molécules diatomiques homonucléaires comme le O_2 ou le N_2). Mais la zone spectrale auquel s'intéressent plus spécialement les spectroscopistes qui veulent réaliser des mesures de gaz est l'infrarouge moyen, domaine des bandes fondamentales pour un grand nombre de molécules d'intérêt atmosphérique.

Le développement de techniques de mesures de molécules gazeuses par spectrométrie est intimement lié au développement des sources lumineuses disponibles dans ces régions de longueur d'onde. Les lasers ont apporté une aide considérable en spectrométrie de gaz, grâce à leur propriétés uniques de cohérence spatiale et temporelles et leur monochromaticité (ou au moins leur nombre limité de longueurs d'onde émises). Les développements actuels portent sur la spectroscopie avec des lasers solides à semi-conducteurs. Ceux-ci présentent le très grand avantage d'être accordables, c'est-à-dire qu'une variation du courant ou de la température du laser permet de faire varier la longueur d'onde émise et ainsi de balayer une ou plusieurs raies

d'absorption de la molécule que l'on cherche à mesurer. La région du proche infrarouge est désormais facilement accessible avec des diodes lasers qui ont bénéficié d'un développement technologique important lié à l'explosion des télécommunications. La mesure de molécules atmosphériques abondantes comme la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone se fait de manière courante et très performante dans ce domaine spectral.

Le moyen-infrarouge est d'un accès plus difficile. Cependant, l'apparition d'une nouvelle source laser émettant dans ce domaine et fonctionnant sur un principe totalement original a ouvert des perspectives très riches pour les mesures spectroscopiques. Il s'agit du laser à cascade quantique (QCL, *quantum cascade laser*), dont le premier prototype a été présenté par J.Faist en 1994 [1]. Un QCL émet des photons par transitions inter-bandes d'électrons confinés dans des couches de semi-conducteurs ultra fines. Ce laser représente une opportunité formidable pour les applications de détection de gaz et les QCLs ont connu un grand engouement, avec l'explosion des recherches menées sur ce domaine. Cependant le développement de ces lasers est rapide et les applications offertes de plus en plus nombreuses. Ces lasers ne sont commercialisés que depuis 2002. L'équipe de Spectroscopie Laser Infrarouge de Reims, qui a développé des spectromètres avec des lasers à gaz, des diodes lasers proche IR et des diodes à sels de plomb, s'est lancé depuis ce moment dans l'étude des applications de ces lasers. Cela a été en particulier l'objet de la thèse de Lilian Joly [2].

Le travail de ma thèse consistait justement en l'étude de certaines possibilités offertes par l'utilisation des QCLs pour améliorer des techniques de mesures de paramètres moléculaires et de détection de gaz. J'ai bénéficié pour ce travail d'un financement DGA/CNRS. Les applications des QCLs couvrent non seulement la détection de gaz comme les composants atmosphériques, justifiant l'intérêt du GSMA, mais aussi des molécules polluantes toxiques ou des applications à la sécurité des personnes par la détection des explosifs. La première partie présente donc brièvement les possibilités des lasers infrarouges et particulièrement des QCLs.

La mesure de spectre d'absorption peut se faire le plus simplement par la méthode dite directe. On mesure l'intensité lumineuse transmise par un gaz absorbant sélectivement certaines fréquences. L'établissement des concentrations des espèces chimiques présentes se fait à l'aide de données moléculaires. Ces paramètres doivent donc être connus le plus précisément possibles et sont référencés dans des bases de données comme HITRAN [3]. La spectroscopie directe peut aussi servir à mesurer ces paramètres moléculaires de la façon la plus précise possible pour servir à certaines applications. Ceci a fait l'objet d'une partie de ma thèse et est développé dans une deuxième partie.

Enfin la dernière partie de cette thèse a été consacrée à l'étude plus poussée d'une méthode de détection extrêmement sensible et très bien adaptée à la mesure de différents composés

dans la basse atmosphère (avec bien sûr toutes les applications industrielles, médicales qui en découlent) : la détection photoacoustique. L'utilisation de cette méthode couplée à des lasers à cascade quantique émettant dans l'infrarouge moyen a permis une détection très sensible de certaines molécules comme le méthane (applications industrielles) ou le monoxyde d'azote (applications médicales, mais aussi sécuritaires puisque le NO se trouve en très faible quantité à proximité des explosifs de type TNT).

Première partie

SOURCES LASERS

CHAPITRE 1

Apport des lasers à cascade quantique

1.1 Introduction

Lorsqu'on veut utiliser le domaine infrarouge pour détecter des molécules, le point essentiel est le choix de la source lumineuse.

Ce premier chapitre va donc présenter brièvement les choix qui existent en matière de sources lasers dans l'infrarouge; le laser à cascade quantique (QCL) est une source encore toute récente puisqu'il n'a pu être réalisé pour la première fois qu'en 1994 et qu'il n'est commercialement accessible que depuis 2002. Mais il a connu un développement formidable. Le principe de fonctionnement de ce laser et les performances actuellement atteintes sont donc présentées également ici.

Un certain nombre de méthodes performantes ont été développées en spectroscopie laser infrarouge pour la détection ultra-sensible. Ces méthodes, généralement utilisées initialement avec d'autres sources que les QCLs, ont été testées avec ces derniers pour donner de très bons résultats. Parmi ces méthodes, la détection photoacoustique possède comme avantage sa simplicité de mise en œuvre par rapport à d'autres méthodes et de bonnes performances. Un détecteur photoacoustique a été construit au GSMA par Virginie Zéninari et utilisé avec d'autres sources lasers que les QCLs (diodes lasers, laser CO_2). Une partie de ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux. Une autre partie concerne l'utilisation des QCLs en spectrométrie d'absorption directe pour la mesure de paramètres spectroscopiques de molécules d'intérêt atmosphérique.

1.2 Sources cohérentes dans l'infrarouge

Le fonctionnement d'un laser est fondé sur l'émission stimulée. Lorsqu'un atome, une molécule ou une particule possède un certain nombre d'états d'énergie, le photon incident peut induire une transition d'un état excité E_2 vers un état d'énergie plus basse E_1 , séparé

du précédent par $E_2 - E_1 = h\nu$, en entraînant l'émission d'un deuxième photon de même fréquence. L'onde lumineuse est alors amplifiée. En réalité au moins trois niveaux sont mis en jeu dans les lasers. Le principe est montré sur la figure 1.1.

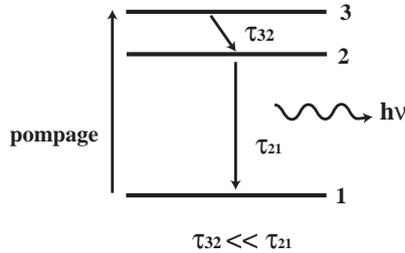


FIG. 1.1 – Schéma des niveaux d'énergie dans un laser à trois niveaux.

Un laser se compose d'un milieu amplificateur et d'une cavité optique [4]. Le milieu amplificateur est pompé de façon optique ou électrique pour réaliser une inversion de population. A l'équilibre thermodynamique en effet, le niveau d'énergie le plus bas est plus peuplé que le niveau supérieur ; le milieu ne se comporte comme amplificateur que si l'inverse est réalisé. Le milieu actif est placé dans une cavité (qui peut être tout simplement limitée par les surfaces d'entrée et de sortie du milieu amplificateur) et le faisceau émis est en grande partie réfléchi et sera ensuite encore amplifié. Une petite partie du faisceau est transmise vers l'extérieur et constitue le faisceau laser.

La principale caractéristique d'un faisceau laser est sa propriété de cohérences spatiale et temporelle. La largeur spectrale d'émission d'un laser est faible (elle dépend du type de laser) et c'est une des qualités essentielles de ces sources pour la spectrométrie.

Un autre paramètre important du laser est sa monochromaticité. Tous les lasers ne sont pas monomodes. Le milieu amplificateur est caractérisé par une courbe de gain. Le résonateur est en fait une cavité optique possédant des modes propres régulièrement espacés. Les lasers de ce type (Fabry-Pérot) sont souvent multimodes. Or le caractère monomode d'un laser est un avantage essentiel pour les applications spectrométriques.

Différents types de lasers existent dans l'infrarouge. Le choix d'une source dépend essentiellement de l'application que l'on recherche. En plus d'une longueur d'onde spécifique pour détecter un type de molécule qui absorbe à cet endroit, un certain nombre de qualités sont recherchées :

- puissance suffisante pour obtenir un bon rapport signal sur bruit,
- raie d'émission étroite,
- émission monomode,
- capacité à atteindre facilement différentes longueurs d'onde avec un type de laser, par exemple en changeant le matériau,
- qualité du faisceau, de faible divergence, de faible astigmatisme, stable et reproductible,
- accord en longueur d'onde (par exemple avec la température et le courant),

- solidité de la source face à l'environnement (changement de température, humidité ambiante, vibrations, chocs électriques),

- taille limitée pour pouvoir être utilisé dans des instruments de terrain.

Le type de laser répondant à tous ces points n'existe pas encore... Mais un grand nombre de lasers performants peuvent être utilisés pour la spectrométrie infrarouge et la détection ultrasensible de gaz.

1.2.1 Lasers à gaz

Un des lasers les plus utilisés dans le domaine infrarouge est le laser CO₂. La possibilité de fonctionnement d'un laser à partir des états ro-vibrationnels du CO₂ fut démontrée en 1964 par Patel [5]. L'une des principales caractéristiques de ce laser est sa puissance : il peut aujourd'hui émettre plusieurs centaines de Watts en mode continu. Des lasers compacts sont disponibles dans le commerce.

Le domaine atteint est compris entre 9,2 et 10,8 μm . Mais le laser CO₂ est seulement accordable de façon discrète puisqu'on peut faire varier sa longueur d'onde de raie en raie d'émission du CO₂. Des schémas plus complexes peuvent permettre de réaliser une émission continûment accordable, par exemple un laser CO₂ de forte pression, où l'élargissement des raies de CO₂ par la pression permet de les faire se chevaucher et ainsi d'atteindre toutes les longueurs d'onde. Mais dans ce cas le laser CO₂ ne fonctionne qu'en mode pulsé. Ce type de laser a déjà été utilisé pour des applications spectroscopiques, particulièrement en photoacoustique où la puissance est un point important de la source laser [6].

Un autre laser à gaz très intéressant pour la spectroscopie est le laser CO, permettant d'atteindre avec sa bande fondamentale la zone de 5 à 8 μm et avec sa première harmonique la zone de 2,5 à 4 μm . Comme le laser CO₂, il n'est accordable que de façon discrète et son encombrement n'est pas négligeable.

1.2.2 Diodes lasers

Principe de fonctionnement d'une diode laser

Dans le cas d'un semi-conducteur, l'émission est obtenue par des transitions d'électrons entre des états d'énergie d'un solide cristallin. Ces états d'énergie sont répartis dans des bandes permises. A 0K, tous les électrons se trouvent dans des états situés sous une énergie "seuil", l'énergie de Fermi. Dans le cas de matériaux semi-conducteurs, ce niveau d'énergie est située dans la bande interdite de faible largeur qui sépare la bande de valence de la bande de conduction. Au dessus de 0K, des électrons vont occuper certains états de la bande de conduction. Des transitions sont donc susceptibles de se produire entre états de la bande de conduction et états de la bande de valence.

Les lasers à semi-conducteurs sont constitués de matériaux dopés, c'est-à-dire qu'une petite quantité d'atomes de valence immédiatement inférieure ou supérieure aux atomes du réseau cristallin est introduite dans le matériau lors de sa fabrication. Le dopage est dit de

type N pour des atomes de valence supérieure ; les électrons vont alors se placer dans des niveaux proches de la bande de conduction et sont susceptibles d'y monter facilement. Dans le cas contraire, le dopage est dit de type P. Dans ce cas les porteurs sont des trous, c'est-à-dire des états vacants dans la bande de valence. Seuls les semi-conducteurs à gap direct peuvent être utilisés pour obtenir des lasers (il n'y a pas de lasers Silicium ni germanium, le modèle le plus simple est le laser Ga-As).

Les diodes lasers peuvent être constituées par la réunion de deux semi-conducteurs de même composition mais de dopage différent, ce qui constitue une jonction P-N. L'effet de cette jonction est d'aligner les niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs, déplaçant ainsi les bandes de valence et de conduction et créant une barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs. Si on applique une tension positive à cette jonction, la barrière de potentiel diminue et à partir d'une certaine tension, des transitions deviennent possibles entre les électrons du semi-conducteur N et les trous du semi-conducteur P sur une certaine épaisseur, qui constitue l'épaisseur de la zone active. Une inversion de population est donc réalisée par la jonction polarisée. L'utilisation d'une double hétérojonction (de type P-P-N) permet de créer de part et d'autre de la zone une double barrière de potentiel qui confine les électrons. Ceci permet en particulier de diminuer le courant seuil du laser.

Diodes lasers proche infrarouge

La longueur d'onde d'émission de ce type de laser est déterminée par la valeur E_g de la bande interdite, c'est-à-dire du *gap*. Cette largeur est essentiellement fonction de la composition de l'alliage semi-conducteur. Elle est aussi fonction de la température, et on peut ainsi en modifiant la température du composant faire varier la longueur d'onde d'émission du laser. Tous les lasers à semi-conducteurs sont donc accordables de façon continue sur un domaine spectral variable.

Les diodes lasers ont été développées à partir d'alliages de matériaux appartenant aux colonnes III et V du tableau périodique. L'utilisation de semi-conducteurs a également été très précoce dans l'histoire des lasers. Les premières diodes (1962) étaient basées sur des matériaux GaAs émettant dans le visible. Les lasers basés sur la filière InGaAs, alliage ternaire, ont connu un fort développement à cause de leur utilisation pour les télécommunications. Ces lasers permettent d'atteindre des longueurs d'onde du proche infrarouge, essentiellement centrées autour de 1,3 et 1,55 μm . Ces lasers ont atteints un point de développement maximum ; ils fonctionnent à température ambiante avec une puissance de quelques milliWatts à quelques dizaines de milliWatts en continu, et sont accessibles aisément dans le commerce.

Diodes à sels de plomb

L'un des facteurs limitant des diodes lasers est la recombinaison des porteurs de façon non radiative. Dans les lasers à semi-conducteurs de *gap* étroit, l'effet le plus important de ces recombinaisons est l'effet *Auger*, par lequel l'énergie et le moment de la paire électron-trou

sont cédés à un autre électron, qui va lui-même les céder au réseau cristallin sous forme de phonon. La relaxation *Auger* suit une loi de la forme :

$$\frac{1}{\tau_{Auger}} = \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

Ainsi, pour atteindre des longueurs d'onde plus grandes, il faut avec une diode laser utiliser un semi-conducteur de *gap* plus étroit, ce qui augmente l'effet Auger. Cette technologie paraît donc difficilement utilisable pour produire des lasers émettant dans l'infrarouge moyen.

Cependant, dès 1964, l'utilisation d'un autre type d'alliage, cette fois-ci à partir de matériaux des colonnes IV et VI, a permis de construire des diodes lasers moyen infrarouge. Il s'agit des diodes à sels de plomb. Les alliages peuvent être de PbSe, PbTe ou PbS, avec addition de Cd, Sn, Eu ou Yb pour la zone active. Ces semi-conducteurs possèdent une structure de bandes très particulière, réduisant énormément la recombinaison de type Auger. L'inversion de population reste possible dans des *gap* petits.

Ces sources prometteuses permettaient d'atteindre les bandes fondamentales d'absorption des molécules de petite taille (la couverture spectrale offerte va de 3 à 30 μm) et elles ont été largement utilisées en spectrométrie. Cependant leur développement est resté limité à cause d'un certain nombre d'inconvénients majeurs. D'abord le matériau constitutif de ces diodes a une mauvaise conductivité thermique, et l'utilisation en continu à température ambiante n'a jamais été obtenue. Ces lasers sont surtout très fragiles : les cycles de mise en froid et même les manipulations lors des montages peuvent causer des modifications des propriétés des lasers (dérive de la longueur d'onde d'émission, perte de puissance) rendant difficile toute application en dehors du laboratoire. A cause de ceci, ces diodes sont restées à un stade de développement limité : faible puissance, typiquement de quelques centaines de microWatts, les lasers commerciaux sont de type Fabry-Pérot, donc souvent multimodes. L'accord n'est que de quelques cm^{-1} avant d'avoir un saut de mode du laser.

1.2.3 Diodes lasers à puits quantiques

Un nouveau type d'alliages semi-conducteurs a permis d'atteindre des longueurs d'onde entre 2 et 3 μm : ce sont les alliages d'éléments (AlGaIn) *III* et (AsSb) *V* sur un substrat de GaSb, qui ont donné naissance aux diodes à antimoniure utilisant une structure à puits quantiques.

Dans les diodes lasers, les faces du milieu semi-conducteur servent de guide d'onde pour le rayonnement laser créé. Le confinement des électrons, qui permet de faire fonctionner le laser avec un seuil en courant plus bas, est meilleur quand la zone active est étroite, mais la diminution de l'épaisseur de celle-ci est limitée pour garder les propriétés de guide d'onde.

Dans les diodes à puits quantiques, le milieu actif est placé entre d'autres couches de semi-conducteurs qui servent de guide d'onde. L'épaisseur de la couche active peut alors être restreinte à des dimensions extrêmement faibles, plus faibles que la longueur d'onde de De Broglie de l'électron. Celui-ci se retrouve alors confiné dans un puits quantique et son énergie

ne peut plus prendre que les valeurs discrètes associées à ce puits. De plus, l'épaisseur du puits joue dans la longueur d'onde émise de même que la composition du semi-conducteur.

Des puits quantiques réalisés en GaInAsSb ont permis de réaliser des lasers émettant entre $1,8\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$ en modifiant la composition du puits. Des longueurs d'onde jusqu'à $4\mu\text{m}$ peuvent être atteintes avec des structures de double puits (en "W"). Le nombre de puits reste limité à un maximum de 5 à 10 cependant par le rapport du temps de transit des porteurs lourds (trous) entre les puits et le temps de recombinaison [7].

1.2.4 Lasers à cascade quantique

Un QCL est formé par un empilement de couches très minces de semi-conducteurs qui vont selon leur composition former des puits de potentiel ou des barrières en bande de conduction. Les électrons se retrouvent confinés dans des états quantifiés à l'intérieur de ces puits, mais ils peuvent se déplacer dans le plan des couches. L'énergie d'un électron est donc donnée par la somme de l'énergie de l'état quantique où il se trouve et de son énergie cinétique de déplacement à l'intérieur d'une couche. Ceci amène à l'apparition de sous-bandes internes à la bande de conduction. Les électrons peuvent subir des transitions entre des états de ces sous-bandes. Il est ainsi possible d'obtenir une émission de photons dont l'énergie est plus faible que l'énergie du *gap* de semi-conducteurs, et donc d'atteindre des longueurs d'onde plus grandes.

Les QCLs sont des sources récentes, même si l'idée d'utiliser des transitions entre états d'une même bande dans un semi-conducteur a été elle aussi proposée dès 1971 [8]. Mais la mise en œuvre de ce principe a été suffisamment délicate pour que le premier QCL ne voie le jour qu'en 1994 [1]. Les techniques de croissance cristalline par épitaxie par jet moléculaire (*molecular beam epitaxy* ou MBE) qui permettent de contrôler la formation des cristaux de semi-conducteurs quasi à la monocouche atomique près, ou de dépôt chimique de composés organométalliques en phase vapeur et de l'ingénierie quantique ont seules permises la réalisation de ce type de laser.

Le principe de fonctionnement est différent de celui d'une diode laser, et à proprement parler les QCLs ne sont pas des diodes laser. L'émission d'un photon ne se fait pas par transition radiative entre des états de la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur, mais dans des états intra-bandes. En l'occurrence seuls les états de la bande de conduction ont été utilisés, même si la théorie n'empêche pas la réalisation d'un QCL à partir des états de la bande de valence (les porteurs seraient les trous), et si des études sont faites pour construire ce type de laser [9]. Il n'y a donc qu'un seul type de porteur utile, et ces lasers sont dits unipolaires.

De plus un QCL est formé d'un certain nombre d'étages identiques comprenant chacun une zone active où a lieu la transition radiative. L'électron est ensuite "recyclé" puisqu'il est injecté dans l'état supérieur de la couche active suivante. Un seul électron permettra l'émission d'autant de photons qu'il y a d'étages, ce qui donne des lasers plus puissants. La longueur d'onde d'émission est fonction de la largeur des puits quantiques, c'est-à-dire de

l'épaisseur des couches de semi-conducteurs. En variant l'épaisseur des couches, il est possible d'atteindre avec un même couple de semi-conducteurs un domaine large de longueur d'onde. Les QCLs ont permis d'atteindre non seulement le moyen-infrarouge mais aussi l'infrarouge lointain. Un point négatif des QCLs est cependant la grande divergence de leur faisceau (40-60° verticalement pour 20° horizontalement), nécessitant des systèmes de focalisation complexe pour ne pas perdre de puissance sur le faisceau du laser. Mais du fait des performances de ce type de laser, un très grand intérêt a été porté et est encore porté au développement des possibilités des QCLs. L'évolution de cette technologie est extrêmement rapide.

1.2.5 Lasers à cascade interbande

A partir d'une idée semblable à celle utilisée pour les QCLs, il est possible de réaliser des sources fonctionnant également en cascade (empilement d'étages avec des puits quantiques), mais en transition interbande. L'électron est cette fois-ci réinjecté d'un état de la bande de valence à un état de la bande de conduction de l'étage suivant. Ce type de laser a vu le jour juste après les QCLs, en 1995 [10] et est appelé laser à cascade interbande ou ICL (*interband cascade laser*).

Du fait que la longueur d'onde émise dépend cette fois-ci du *gap*, ces lasers sont performants à des longueurs d'onde du moyen infrarouge, mais plus faibles que les QCLs, typiquement entre 3 et 4 μm .

1.2.6 Sources optiques non linéaires

Pour atteindre le moyen IR, une autre solution utilisant les lasers est apparue dès le milieu des années 60. Il s'agit de produire une radiation à une autre longueur d'onde en utilisant les caractéristiques optiques non linéaires d'un cristal. Deux types de sources ont ainsi été développées : les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) et les systèmes avec génération par différence de fréquence (*difference frequency generation*, DFG).

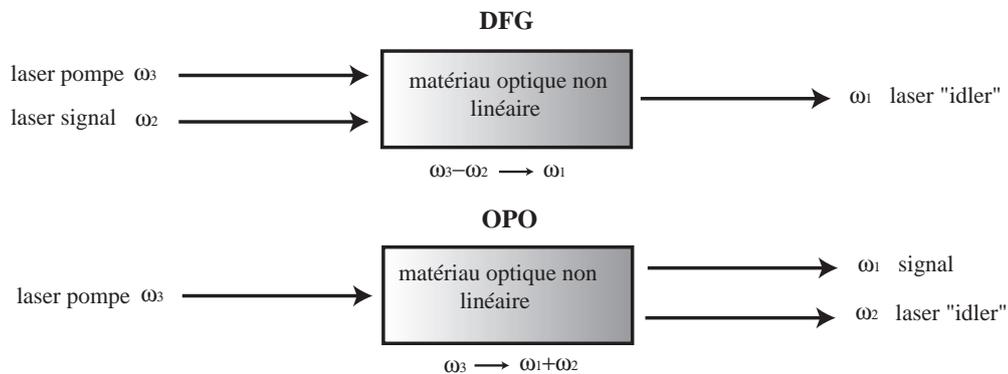


FIG. 1.2 – Principe de génération de la longueur d'onde voulue avec un système DFG en haut et un système OPO en bas.

Génération par différence de fréquence

Les systèmes fondés sur le principe du DFG utilisent deux lasers, appelés laser pompe et laser signal de pulsation respective ω_3 et ω_2 pour générer dans le cristal non linéaire une troisième fréquence ω_1 égale à la différence des deux autres.

Le "mélange" nécessite que les trois ondes soient en phase (*phase matching*), ce qui peut être réalisé en polarisant certaines parties selon l'axe ordinaire du cristal biréfringent non linéaire et certaines parties selon l'axe extraordinaire. Mais la longueur d'interaction reste généralement faible. On peut aussi utiliser un cristal polarisé périodiquement dont le second ordre de la susceptibilité électrique change périodiquement de signe, amenant les trois ondes en phase. C'est la technique du *quasi-phase matching*. Le matériau généralement utilisé est du PPLN ou "*periodically poled lithium niobate*" pour lequel de grandes distances d'interaction peuvent être obtenues.

Les systèmes DFG présentent plusieurs propriétés intéressantes. En particulier, le faisceau émis correspond à la convolution des profils des faisceaux lasers pompe et signal, et il possède les mêmes qualités de finesse de raie. L'accord des DFG peut être obtenu en faisant varier la longueur d'onde du laser pompe, du laser signal ou des deux, ce qui permet d'obtenir de grands domaines d'accord. Le principal inconvénient de ce type de méthode est, en plus de la relative complexité de mise en œuvre, la faible puissance obtenue (au mieux de l'ordre du milliWatt, et généralement plus faible). De plus, l'encombrement d'un système DFG représente un désavantage pour les instruments de mesure.

Oscillateurs paramétriques optiques OPO

Les systèmes OPO fonctionnent à partir de la génération dans un cristal non linéaire de deux fréquences plus basses (*cf* figure 1.2). Là encore c'est la condition de phase matching qui détermine les fréquences émises. Le cristal non linéaire est placé dans une cavité qui va faire résonner ou bien le signal du laser pompe (OPO résonant simple) ou bien la pompe et le faisceau *idler* (OPO résonant double).

Les puissances atteintes de la sorte peuvent être de plusieurs Watts en mode continu. Les OPO sont donc des systèmes complexes mais performants, et sont largement utilisés en spectrométrie. Ils souffrent cependant du même désavantage que les DFG du fait de leur encombrement.

1.2.7 Conclusion

La figure 1.3 montre différentes sources IR existant à l'heure actuelle et le domaine spectral accessible avec ces sources.

Toutes les sources présentées ci-dessus sont intéressantes pour la photodétection IR. Les QCLs présentent cependant des avantages particuliers, à la fois par leur puissance relativement forte, leur fiabilité, une possibilité d'atteindre des longueurs d'onde du moyen IR voire de l'IR lointain. De plus ce sont des sources accordables, comme les diodes laser, pouvant

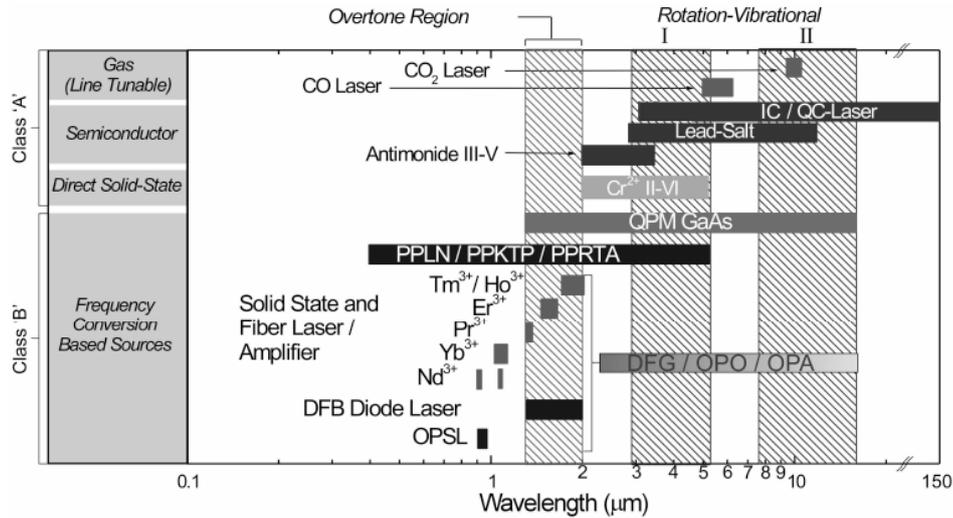


FIG. 1.3 – Sources laser dans l'infrarouge et domaine spectral atteint. Les zones hachurées montrent la région des harmoniques puis les deux fenêtres atmosphériques. Ce schéma est issu de la référence [11], seul le domaine couvert par les QCLs a été étendu car il a augmenté depuis 2003, date de parution du livre de Sorokina.

être modulées à haute fréquence pour réaliser des enregistrements de spectres d'absorption de gaz en des temps très brefs.

Tous ces avantages expliquent que ces lasers soient utilisés pour la détection de traces de gaz.

1.3 Fonctionnement des lasers à cascade quantique

1.3.1 Schéma originel

Le premier laser à cascade quantique réalisé par l'équipe de Jérôme Faist au laboratoire de Bell émettait à $4,26 \mu\text{m}$ [1]. Il était constitué de la superposition de couches d'alliages InGaAs/AlInAs obtenue par épitaxie par jet moléculaire sur un substrat en InP. La zone active où se produit la transition à l'origine de l'effet laser était constituée de trois puits quantiques, créant les niveaux d'énergie montrés sur la figure 1.4.

En l'absence de tension imposée aux bornes de ce composant, le diagramme de la bande de conduction de l'ensemble est une structure en dents de scie. Si une tension est imposée, le diagramme de la bande de conduction prend une forme d'escalier sous l'effet du champ électrique. Lorsque l'énergie de la bande de conduction dans les zones d'injection s'aligne avec le troisième niveau de la zone active, les électrons peuvent être injectés par effet tunnel dans ce niveau. Ils peuvent ensuite transiter vers le niveau 2 en émettant un photon. La durée de vie du niveau 3 est d'environ $4,3 \text{ ps}$ à un champ de 10^5 V/cm , ce qui est très bref comparé aux durées de vie de l'ordre de la nanoseconde dans le cas des diodes lasers. La durée de

vie dans l'état supérieur de la transition doit être plus long que dans l'état inférieur pour assurer l'inversion de population. Ceci est réalisé par le recouvrement spatial réduit entre les fonctions d'onde associées aux états 2 et 3 et à la durée de vie très brève dans l'état 2. Les niveaux 1 et 2 sont en effet séparés par une différence d'énergie proche d'un phonon optique, induisant une relaxation rapide de l'électron vers le niveau 1 (0,6 ps) puis par effet tunnel vers la zone d'injection suivante.

Les QCLs sont nettement moins sensibles à l'effet Auger que les diodes laser à cause de la durée de vie des états beaucoup plus faible (alors que la recombinaison de type Auger est elle aussi de l'ordre de la nanoseconde) et parce que la densité de porteurs est très inférieure dans le cas d'un QCL (or la recombinaison de type Auger dépend de cette densité selon une loi en puissance 3).

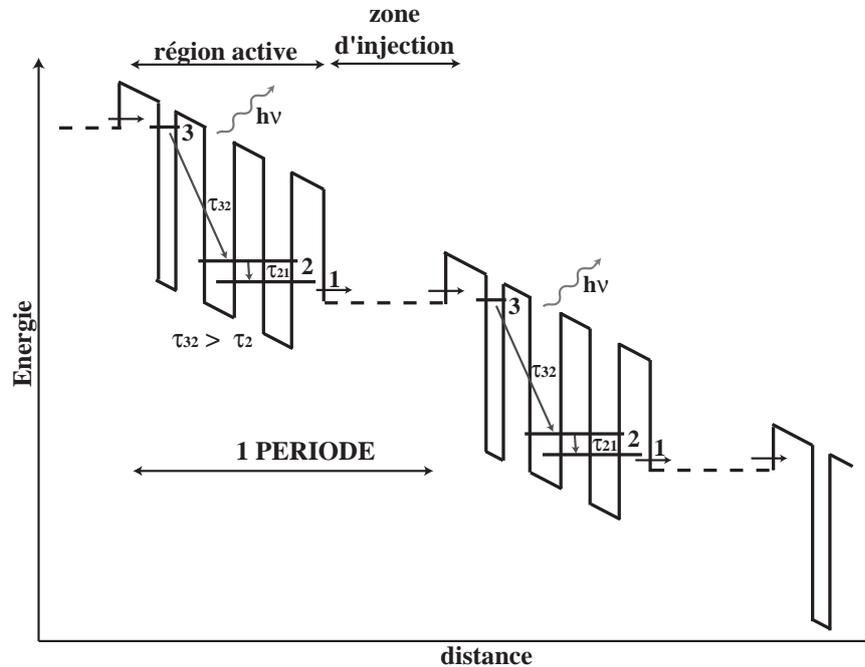


FIG. 1.4 – Diagramme d'énergie de la bande de conduction du premier QCL soumis à une tension de polarisation. Il est constitué en alternance de zone d'injection et de zones actives, elles-mêmes constituées de trois puits quantiques. La transition radiative du laser est une transition diagonale et se produit entre les niveaux 3 et 2.

Le laser était constitué de 25 étages identiques, l'électron subissant dans chaque étage une transition radiative et l'ensemble était placé entre des couches semi-conductrices servant de guide d'onde à l'onde lumineuse générée (polarisée TM, c'est-à-dire perpendiculairement aux couches, selon les règles de sélection inter-sous-bandes).

Les performances de ce laser étaient encore limitées : en mode pulsé et à température cryogénique, la puissance pic était de 8mW. La température maximum de fonctionnement était de 88K, nécessitant au mieux un refroidissement à l'azote.

1.3.2 Amélioration de la zone active

L'évolution des QCLs a été très rapide. Les limitations du premier schéma sont essentiellement dues à la difficulté de la relaxation du niveau inférieure de la transition. De plus la proximité du haut de la barrière de potentiel facilite la fuite des électrons du niveau 3 vers le continuum, entraînant un courant seuil important. Différents schémas ont été proposés pour améliorer la zone active des lasers, amenant des progrès rapides.

Pour pallier à la difficulté de vider les niveaux 1 et 2, le schéma de transition verticale a été proposé par J.Faist en 1995 [12]. La zone active ne comprend plus que deux puits quantiques amenant une transition au sein du même puits quantique (transition verticale), et la zone d'injection sert de réflecteur de Bragg pour bloquer les électrons. Ceci permet de créer des minibandes dans la zone d'injection, avec un minigap bloquant la fuite des électrons depuis le niveau 3. L'utilisation de transitions verticales à deux puis trois puits permet l'obtention de lasers continus (à 4,6 μm [13] et 8 μm [14]).

Les QCLs présentent des courants seuil importants. La tension d'utilisation est également forte (de l'ordre de 7 à 8V), amenant des puissances dissipées par ces lasers très fortes. Les composants chauffent beaucoup durant le fonctionnement, d'où le problème d'utilisation à température ambiante. Le premier QCL à température ambiante fut obtenu en 1999 [15], mais en mode pulsé, pour lequel l'évacuation de la chaleur est moins problématique. Pour obtenir un fonctionnement en continu, les efforts ont porté sur la limitation des pertes de porteurs (améliorations du guide d'onde par utilisation de la résonance avec des plasmons [14]), l'évacuation de la chaleur générée (hétérostructure "enfouie" dans des couches d'InP [16]) puis l'amélioration de la relaxation des électrons dans les zones d'injection par une résonance non plus simple mais double avec des phonons optiques (structure à quatre puits [17]). Ceci permit la réalisation du premier QCL fonctionnant en mode continu (*continuous wave*, CW) à température ambiante (*room temperature*, RT) [18]. Une présentation détaillée des différents types de structures quantiques est présentée dans les références [7] et surtout [19].

1.3.3 Schéma par « *bound to continuum* »

De nombreuses structures ont été développées. Celle utilisée par les lasers commerciaux vendus par Alpes Laser est la structure « bound to continuum » [20]. La structure ressemble à celle à trois puits quantiques, mais la transition se fait entre un niveau supérieur proche de la barrière d'injection (bonne injection dans le niveau) et les états d'une minibande créée par une structure en superréseau dite de *chirped superlattice*. Ceci est réalisée en rajoutant un puits quantique étroit dans la structure du super-réseau.

Ce type de structure donne de très bons résultats pour le fonctionnement à température ambiante et permet en particulier d'obtenir de larges bandes de gain.

En conclusion, de très nombreux types de structure des QCLs ont déjà été testées. L'intérêt intense porté à ces nouveaux lasers a amené à passer en l'espace de 8 ans de la première démonstration de fonctionnement à température cryogénique en pulsé au fonctionnement à

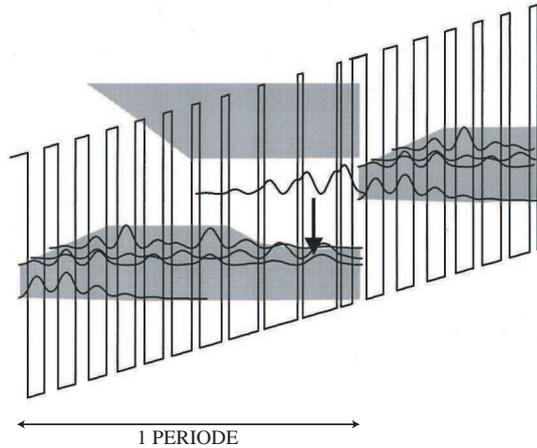


FIG. 1.5 – Schéma de la structure de la bande de conduction d'un bound to continuum, repris de l'article [20].

température ambiante en mode CW. D'autres développements sont encore en cours.

1.4 Principales caractéristiques des lasers à cascade quantique

Le nombre de recherches menées sur les QCLs s'explique par les caractéristiques intéressantes de ces lasers.

1.4.1 Gain et largeur de raie

Les QCLs diffèrent fondamentalement des DLs par plusieurs points. Le premier est la largeur plus fine de la raie d'émission (dans le cas d'une émission CW). La figure 1.6 montre la représentation des états quantiques de la transition laser pour les DLs et les QCLs dans l'espace du vecteur d'onde parallèle aux couches $k_{||}$. Les quasi-niveaux de Fermi visibles sur cette figure correspondent au déplacement du niveau de Fermi hors équilibre thermodynamique dans le semi-conducteur (diode laser). Comme le temps de relaxation intrabande est beaucoup plus court que le temps de relaxation inter-bande, un équilibre se crée indépendamment dans chacune des bandes, amenant à l'apparition de ces quasi-niveaux, distincts, dans la bande de valence et dans la bande de conduction. Les états occupés sont déterminés par ces quasi-niveaux.

Si on néglige la non-parabolicité, la courbure des états supérieur et inférieur d'un QCL est la même d'où le caractère résonnant de l'émission. Le gain du laser unipolaire est concentré dans une bande spectrale étroite, qui ne dépend qu'indirectement de la population des états des sous-bandes, via les processis de collisions. A l'inverse, la densité d'états dans le cas d'une diode laser est constante au-dessus de l'énergie de la transition (*cf* figure 1.6) et elle dépend de la température.

Les fluctuations d'intensité de la diode induisent des variations de l'indice de réfraction

et donc de la longueur optique de la diode. La limite de la largeur de raie est de quelques dizaines de MHz. Pour les QCLs, la variation de l'indice de réfraction induite par la variation du nombre de porteurs au maximum du gain est quasiment nul. La limite de la largeur d'émission d'un QCL est donc en théorie celui d'une transition atomique, identique aux raies des lasers à gaz.

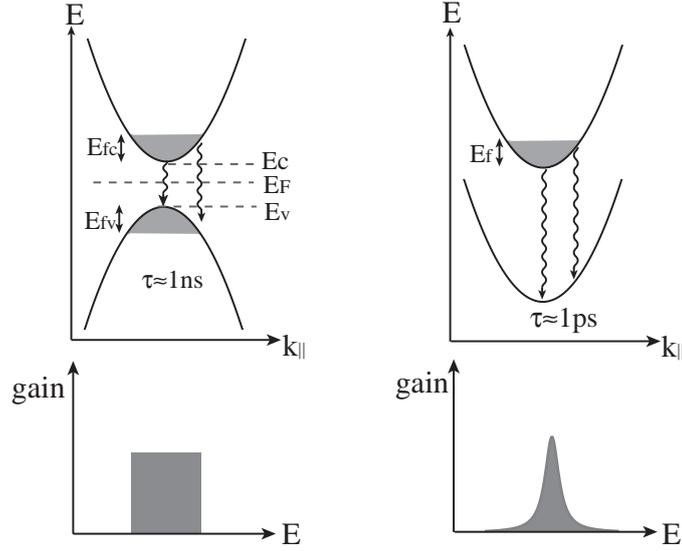


FIG. 1.6 – Comparaison en première approximation entre la transition inter-bande pour les DLs (à gauche) et la transition intra-bande des QCLs (à droite). E_F est le niveau de Fermi, E_c et E_v sont les énergies de la bande de conduction et de valence respectivement, et E_{fc} et E_{fv} sont les pseudo-niveaux de Fermi.

La limite de la largeur spectrale d'un laser a été établie par Schawlow et Townes [21] corrigée par Henry [22] pour les lasers semi-conducteurs. Une raie ne peut pas être infiniment étroite; le phénomène limitatif est l'émission spontanée. Des photons sont émis de façon spontanée dans le milieu amplificateur de tout laser, avec une phase aléatoire. Au bout d'un certain temps, appelé temps de corrélation, la phase de l'onde émise par le laser ne peut par conséquent plus être prédite. La phase de l'onde émise subit une diffusion entraînant un élargissement inversement proportionnel au temps de corrélation. La largeur ultime d'une raie laser est donnée par la formule de Shawlow-Townes :

$$\Delta\omega = \pi \frac{n_3}{n_3 - n_2} \frac{\hbar\omega}{P} \frac{\alpha_m}{\alpha_{tot}} \Delta\nu_C^2 (1 + \alpha_e^2) \quad (1.1)$$

où P est la puissance de l'onde et $\Delta\nu_C$ est la largeur à mi-hauteur de la résonance de la cavité laser, α_m les pertes sur le miroir, α_{tot} les pertes totales (pertes des miroirs et pertes réparties dans la cavité). Enfin α_e est le facteur de correction apporté par Henry [22]. Ce facteur, appelé facteur d'élargissement de la raie, justifie que les largeurs obtenues avec des lasers à semi-conducteurs soient très supérieures à celles prédites par la formule originelle de Schawlow et Townes.

Dans le cas d'un QCL, le facteur α_e peut être donné par [23] : $\alpha_e = -(\nu - \nu_{23})/\gamma_{23}$ où γ_{23} est la demi-largeur à mi-hauteur de la transition inter-sous-bande à l'origine de l'effet laser. Le facteur α_e devient nul au sommet de la courbe de gain, justifiant la grande finesse des raies d'émission de QCLs. La largeur théorique d'un QCL selon cette formule est de l'ordre de quelques Hz.

Dans la plupart des expériences utilisant des QCLs, la longueur d'onde désirée est obtenue en asservissant le courant et la température du laser avec des alimentations très stables (*free running*). Selon les taux d'accord des QCLs commerciaux que nous utilisons, une variation de 1 mK seulement de la température entraîne un élargissement de 5 MHz environ. Il est donc essentiel d'assurer une très bonne stabilisation. Ce sont les fluctuations du courant et de la température du QCL qui sont à l'origine de la largeur réelle.

Les mesures expérimentales donnent en général des largeurs de l'ordre de quelques MHz : Blaser et al. ont trouvé une largeur de 3,9 MHz [24] avec une méthode d'interferométrie Fabry-Pérot. Différentes études ont été menées par méthode hétérodyne, la résolution étant dans ce cas limitée par la largeur de raie du laser utilisé pour établir les battements avec le QCL. Une largeur de 6 MHz a ainsi été mesurée par Aellen et al. [25], et de 5 MHz par R.Maulini avec un QCL en cavité externe [23]. Ce résultat est en accord avec les mesures réalisées au GSMA sur un QCL émettant à 9,1 μm par battement hétérodyne avec un laser CO_2 , pour lequel une largeur de raie entre 1,3 et 6,5 MHz [26] a été obtenue.

R.Maulini [23] reporte d'ailleurs un point intéressant : les mesures effectuées en scannant une raie d'absorption à faible pression, de largeur connue, pour lesquelles le spectre obtenu est une convolution de la raie du laser et de la raie d'absorption, donnent des résultats supérieurs : la plus fine largeur obtenue par Nelson et al. [27] est de 24 MHz. Cet élargissement est lié au fait que le laser est utilisé en balayage de fréquence et non en point fixe. Il apparaît donc dans les expériences de mesures spectroscopiques où l'on balaye la raie d'absorption étudiée.

Des largeurs plus fines peuvent être obtenues avec un asservissement actif par boucle de retour électronique : Myers et al. ont ainsi trouvé des largeurs de 150kHz [28]. Enfin, comme pour les diodes laser, des largeurs en théorie plus fine que la limite de Schawlow-Townes peuvent être obtenues en couplant le laser à des cavités optiques : Taubmann et al. ont obtenu de la sorte une raie de 5,6Hz de largeur [29].

1.4.2 Longueur d'onde d'émission

Un autre point important des QCLs est la possibilité de réaliser avec un même type de semi-conducteur des lasers émettant à des longueurs d'onde variées, en ajustant l'épaisseur des couches de semi-conducteurs, c'est-à-dire la largeur des puits et des barrières de potentiel. La limite inférieure de longueur d'onde, donc la plus forte énergie de transition, est donnée par la différence d'énergie entre les sous-bandes.

Infrarouge moyen

Le premier QCL, on l'a vu, était constitué d'un alliage AlInAs/GaInAs et émettait à $4,26 \mu\text{m}$. Avec cet alliage, il a été possible d'atteindre des longueurs d'onde de $3,4 \mu\text{m}$ à $24 \mu\text{m}$. Le domaine de l'infrarouge moyen, extrêmement utile pour l'étude de l'atmosphère terrestre, est donc le premier à avoir été atteint par les QCLs et il est largement couvert désormais.

En 1998, C.Sirtori et al. réalisèrent le premier QCL fondé sur un autre alliage, en l'occurrence GaAs/AlGaAs sur un substrat de GaAs. Cette idée semblait prometteuse car ces semi-conducteurs sont largement utilisés pour les diodes Télécom et sont produits avec une grande qualité. Le premier QCL de C. Sirtori émettait à $9,4 \mu\text{m}$ [30]. Néanmoins le domaine atteint avec ce type de semi-conducteur ne descend pas en dessous de $7,2 \mu\text{m}$ [23].

Domaine du TeraHertz

Cependant, ce type de semi-conducteur a conduit aux premiers développements vers le domaine de l'infrarouge lointain, ou domaine des THz. Köhler et al. du NEST-INFM et de l'Ecole Supérieure de Pise, associés à l'université de Cambridge, UK ont ainsi fabriqué en 2002 le premier QCL émettant dans le domaine THz (exactement à $4,4 \text{ THz}$ ou $67 \mu\text{m}$) avec une structure de GaAs/AlGaAs en super-réseau, où la transition radiative se fait entre états des mini sous-bandes d'énergie créées par le superréseau [31].

Différentes équipes ont travaillé à l'émission THz des QCLs. D'autres schémas de zones actives ont été testés avec succès pour obtenir une radiation THz dont le *bound to continuum* [32] par exemple. Dunbar et al. ont cherché à remplacer le réflecteur de Bragg par des cristaux photoniques bidimensionnels pour sélectionner le mode d'émission du QCL, obtenant ainsi une fréquence de $3,75 \text{ THz}$ [33] en 2005. La même année, un QCL en InGaAs/AlInAs a permis d'atteindre une longueur d'onde similaire, mais les pertes dans le guide d'onde sont fortes avec ce type de semi-conducteur [34].

L'émission dans le domaine du THz est encore limitée aux températures cryogéniques (au mieux le QCL est refroidi à l'azote liquide). Les plus grandes longueurs d'onde atteintes à ce jour sont de l'ordre de $250 \mu\text{m}$ [23]. Un QCL émettant une fréquence de $1,39 \text{ THz}$ ($215 \mu\text{m}$) est présenté dans l'article [35]. Les travaux évoqués ci-dessus correspondent pour la plupart à des études de l'université de Neuchâtel, très active dans le développement des QCLs. D'autres équipes ont également réalisé des QCLs THz, par exemple celle de Carlo Sirtori de Thalès (France) associé à l'université Paris VII [36].

Les faibles longueurs d'onde

L'extension du domaine d'émission des QCLs vers les faibles longueurs d'onde a été plus lente. Le système InGaAs/AlInAs originel a permis d'atteindre une longueur d'onde minimum de $3,4 \mu\text{m}$ [37]; la largeur de la discontinuité de la bande de conduction du matériau représente une limite incontournable puisque c'est elle qui détermine la plus faible longueur

d'onde d'émission possible avec un type de semi-conducteur. Des longueurs d'onde plus petites ne sont devenues accessibles que ces toutes dernières années, avec d'autres matériaux semi-conducteurs. Ainsi une équipe de Singapour a-t-elle construit un QCL basé sur un alliage de InGaAsN/AlAs émettant à $3,4 \mu\text{m}$ [38]. Des QCLs construits avec un alliage de InGaAs/AlAsSb sur substrat d'InP et émettant près de $3 \mu\text{m}$ ont été réalisés par Revin et al. [39] (entre $3,4$ et $3,6 \mu\text{m}$ à 300K en mode pulsé et $3,05\mu\text{m}$ à 110K). Enfin une longueur d'onde inférieure à $3 \mu\text{m}$ a été atteinte par l'Institut d'Electronique du Sud de Montpellier avec des QCLs basés sur un alliage de InAs/AlSb [40] ($2,95\mu\text{m}$ en pulsé à la température de l'azote liquide et encore $3,05 \mu\text{m}$ RT).

1.4.3 Emission monomode : la rétroaction distribuée

Un aspect très important dans la qualité d'un laser pour les applications réelles en spectrométrie est la monochromaticité. Les QCLs Fabry-Pérot peuvent être monomodes, mais en général, ils ne le sont pas sur tout leur domaine d'accord.

La technique de rétroaction distribuée (*distributed feedback* ou DFB) permet d'obtenir une émission monomode. Elle a été développée au début des années 1970 par H.Kogelnik [41]. Le principe consiste à intégrer dans la cavité du laser une structure périodique entraînant une variation périodique de l'indice. Ceci entraîne un couplage des ondes lumineuses progressives et regressives, et favorise une certaine longueur d'onde telle que :

$$\lambda = L \cdot 2n_{eff}$$

où L est la périodicité de la structure.

Un QCL DFB a été réalisé dès 1997 [42]. De nombreux efforts ont été portés à la construction de structures DFB sans avoir besoin d'une deuxième croissance épitaxiale du composant. Le réseau DFB est directement gravé à la surface supérieure de la région active ou dans le guide d'onde. D'excellentes performances monomodes sont obtenues par cette méthode. Le QCL idéal est monomode, CW et fonctionne à température ambiante. Le premier laser atteignant ce but a été présenté par l'équipe de Faist en 2003 [43]. Ces lasers ne sont devenus commercialisables que depuis peu de temps (Alpes Laser, 2005-2006).

Néanmoins si l'accord du laser en température (ou courant) est toujours possible via la variation d'indice de réfraction entraînée, les QCLs DFB ne disposent généralement pas d'un accord de plus d'une dizaine de cm^{-1} . C'est largement suffisant pour détecter des molécules légères, mais peut être gênant dans le cas de molécules plus lourdes ou de chevauchement des raies sur des spectres à cause de la pression. Les QCLs proposés par Alpes Laser possèdent une structure en *bound to continuum*, dont l'un des avantages est le large gain. La rétroaction distribuée réduit considérablement la largeur spectrale accessible. En revanche, elle permet de faire avec une structure active un grand nombre de QCL monomodes émettant sur des régions spectrales voisines. Ainsi Wittmann a-t-il pu fabriquer à partir d'un *chip* seul 25 QCLs DFB émettant de façon régulièrement espacée de $7,7$ à $8,3\mu\text{m}$ [44].

1.4.4 Développements actuels

Aujourd'hui, de nombreuses équipes à travers le monde travaillent toujours à améliorer les performances des QCLs et certains QCLs présentent des propriétés très particulières grâce à des schémas généralement plus complexes. Par exemple, un même laser peut émettre plus d'une longueur d'onde simultanément. Le premier laser de ce type, basé sur une structure en superréseau, a été présenté par Tredicucci en 1998 [45] et fonctionnait avec certaines transitions entre plusieurs états des minibandes. Il émettait simultanément à 6.6, 7.3 and 7.9 μm . Une autre manière d'obtenir plusieurs longueurs d'onde est de placer en série plusieurs zones actives émettant sur une zone spectrale différente (cascade hétérogène, [46]). L'émission à deux longueurs d'onde a déjà été réalisée dans le domaine THz : par exemple [47] montre la possibilité d'une émission simultanée à 1,39 et 2,3THz avec une structure active à un seul puits quantique dont les niveaux de transition sont choisis grâce à l'application d'un champ magnétique. L'utilité d'un laser émettant plusieurs longueurs d'onde pour la détection de molécules est évidente.

Une autre piste très intéressante est de chercher à augmenter le domaine d'accord spectral d'un même QCL, sans perdre son caractère monomode. Des lasers à très large bande ont pu être réalisés par différentes méthodes, par exemple en utilisant plusieurs transitions différentes simultanément, ce qui a permis à Claire Gmachl d'obtenir un QCL FP émettant de 6 à 8 μm en 2002 [48], ou en plaçant en série des zones actives avec des énergies de transitions incrémentées, ce qui a permis récemment à Ng et al de réaliser un QCL émettant de 7,7 à 8,4 μm [49].

Enfin une méthode qui mérite d'être citée pour obtenir un accord sur un large domaine spectral est d'utiliser un QCL FP en cavité externe. Cette méthode a notamment été étudiée par Richard Maulini au cours de sa thèse [23] et a permis d'obtenir d'excellents résultats avec différents QCLs placés dans une cavité de type Littrow : un accord de 150 cm^{-1} ($1,45\mu m$) à $10\ \mu m$ a été obtenu en pulsé [50], puis de 170 cm^{-1} en continu à $5,15\ \mu m$, dont 140 cm^{-1} avec une émission monomode. L'accord du QCL peut se faire en faisant varier l'angle du réseau ou le courant d'injection du laser. Un accord encore supérieur a été obtenu en utilisant une structure active hétérogène (deux zones actives émettant à $8,4$ et $9,6\ \mu m$) permettant ainsi de couvrir une zone spectrale de $8,2$ à $10,4\ \mu m$ [51].

1.5 Applications en spectrométrie

Bien que les possibilités de développement soient encore nombreuses, les QCLs possèdent d'ores et déjà des applications dans des champs très divers. Dans le domaine des communications, ils peuvent remplacer les sources télécom proche infrarouge notamment pour la propagation dans la brume. Mais essentiellement ils servent à la spectrométrie et à la détection des traces de gaz. Une autre piste intéressante qui se relie à ce champ d'application est la fabrication de détecteurs à base de QCLs pour l'infrarouge ou le THz, domaine spectral où les détecteurs sont moins performants que pour le visible ou l'infrarouge proche. Des recherches

sont donc menées sur ce sujet [52].

1.5.1 Etudes spectroscopiques

De part leur qualité spectrale (finesse de raie, stabilité, possibilité d'atteindre des longueurs d'onde sur un domaine très étendu), les QCLs peuvent être utilisés pour des études de paramètres spectroscopiques à très haute résolution. De telles études ont déjà été réalisées, pour l'éthène par exemple [53]. L'utilisation de sources largement accordables est un point important pour étudier un grand nombre de raies, d'où l'intérêt des QCLs en cavité externe. Le QCL en cavité externe d'Alpes Laser à $5,15 \mu\text{m}$ a par exemple permis d'enregistrer des spectres de NO [54].

1.5.2 Détection directe

La spectrométrie peut notamment servir à la détection de molécules gazeuses en très faible quantité. Lorsqu'une couche de gaz est éclairée par une radiation lumineuse, une partie de celle-ci va être absorbée. L'intensité lumineuse transmise I peut alors s'exprimer en fonction de l'intensité incidente selon la loi de Beer Lambert :

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) \exp[-l.N.k_N(\sigma)] \quad (1.2)$$

où $I(\sigma)$ est l'intensité mesurée au-delà de la cuve, $I_0(\sigma)$ l'intensité incidente de l'onde lumineuse, l la longueur de parcours, N le nombre de molécules absorbantes et $k_N(\sigma)$ le coefficient d'absorption. Ce dernier dépend du nombre d'onde σ .

L'absorption de la lumière est donc proportionnelle à la longueur de parcours de celle-ci dans le gaz. Des limites de détection très sensibles peuvent déjà être réalisées avec des parcours petits [55]. Mais une manière intuitive d'améliorer la sensibilité d'un instrument est donc d'augmenter la longueur de parcours.

Pour réaliser ceci dans un instrument qui reste de relativement petite taille, on utilise des cuves multi-passage. Ces méthodes se sont développées depuis déjà longtemps. Les cuves traditionnelles sont les modèles de White datant de 1942 [56] et celui de Herriott présenté en 1964 [57]. Le modèle de White utilise trois miroirs, deux miroirs en forme de "D" placés selon un diamètre commun, situés en face d'un troisième miroir. Les trois miroirs sont sphériques et possèdent le même rayon de courbure ; ils sont placés dans un arrangement quasi-confocal. Le rayon lumineux est réfléchi un certain nombre de fois dans la cuve avant de ressortir ; le nombre de passages est ajusté en faisant varier la position des centres des miroirs 1 et 2. Une cuve bâtie selon le modèle de Herriott utilise deux miroirs sphériques placés quasiment à une distance l'un de l'autre qui correspond à leur rayon de courbure. Le faisceau lumineux entre dans la cuve en faisant un angle par rapport à l'axe optique, par un trou d'un côté. Il effectue un certain nombre de passages, dépendant de la distance entre les miroirs, avant de ressortir par le même trou. Des cuves plus compactes peuvent être bâties selon un modèle de Herriott astigmatique.

Un grand nombre d'exemples peut déjà être trouvé dans la littérature de détection ultrasensible de gaz grâce à des schémas multi-passages et des QCLs ([58]-[59]-[60]).

Cette méthode est largement utilisée et permet des détections très sensibles. Néanmoins elle requiert un alignement optique soigné pour éviter les interférences dans la cuve et le volume de la cuve est généralement assez gros.

1.5.3 Détection en cavité résonante : CRDS, CEAS

Utiliser des cavités optiques avec des miroirs de très fortes réflectivités permet d'obtenir des longueurs de parcours effectives très longues (plus de km) dans des longueurs de cuve réelles comparables aux cuves multi-passage. Plusieurs méthodes se fondent sur ce principe.

Le CRDS ou *cavity ringdown spectroscopy* utilise la mesure du temps d'atténuation de l'onde transmise par une cavité de haute finesse lorsque le faisceau est brusquement interrompu (ou lors d'un pulse pour un laser pulsé). Ce temps est fonction des pertes dans la cuve, apportées soit par les miroirs soit par un gaz absorbant selon :

$$\frac{1}{\tau(\nu)} = \frac{1}{\tau_0} + \alpha_k \cdot c = \left(\frac{1-R}{l} + \alpha_k \right) \cdot c \quad (1.3)$$

avec α le coefficient d'absorption du gaz dans la cavité, l la longueur de la cavité, R la réflectivité des miroirs, τ_0 le temps de décroissance de l'intensité lumineuse cuve vide et $\tau(\nu)$ le temps de décroissance en présence de gaz. Le temps d'atténuation est ainsi mesuré en présence et en l'absence de gaz, ce qui permet en utilisant la relation précédente de calculer la concentration des molécules absorbantes. La figure 1.7 montre le principe de fonctionnement de cette méthode.

La méthode CEAS ou *cavity enhanced absorption spectroscopy* utilise un principe différent. Le faisceau du laser est couplé à un mode de la cavité de façon accidentelle en faisant varier la longueur de la cavité. On mesure une valeur intégrée sur le temps, et donc sur un grand nombre de modes de la cavité, de l'intensité lumineuse en sortie de la cavité. La figure 1.7 B. montre l'aspect d'un enregistrement obtenu par cette méthode. L'intensité transmise I peut alors s'écrire :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T^2 \exp(-\alpha l)}{[1 - R \exp(-\alpha l)]^2} \quad (1.4)$$

avec I_0 l'intensité lumineuse incidente, α comme précédemment le coefficient d'absorption, R le coefficient de réflexion et T le coefficient de transmission.

Les cuves multipassages sont généralement équipées de miroirs métalliques (or) réfléchissant toutes les longueurs d'onde du proche et moyen IR. Mais la réflectivité de tels miroirs est insuffisante pour les applications de détection avec des cavités de haute finesse. Des miroirs diélectriques de réflectivité 99,95 à 99,99% sont utilisés. La réflectivité est très importante car la longueur de parcours effective augmente avec elle. Mais les miroirs sont adaptés à un domaine spectral beaucoup plus étroit, restreignant ainsi le fonctionnement du spectromètre à un type de laser et une application. L'apparition de miroirs diélectriques en moyen IR a

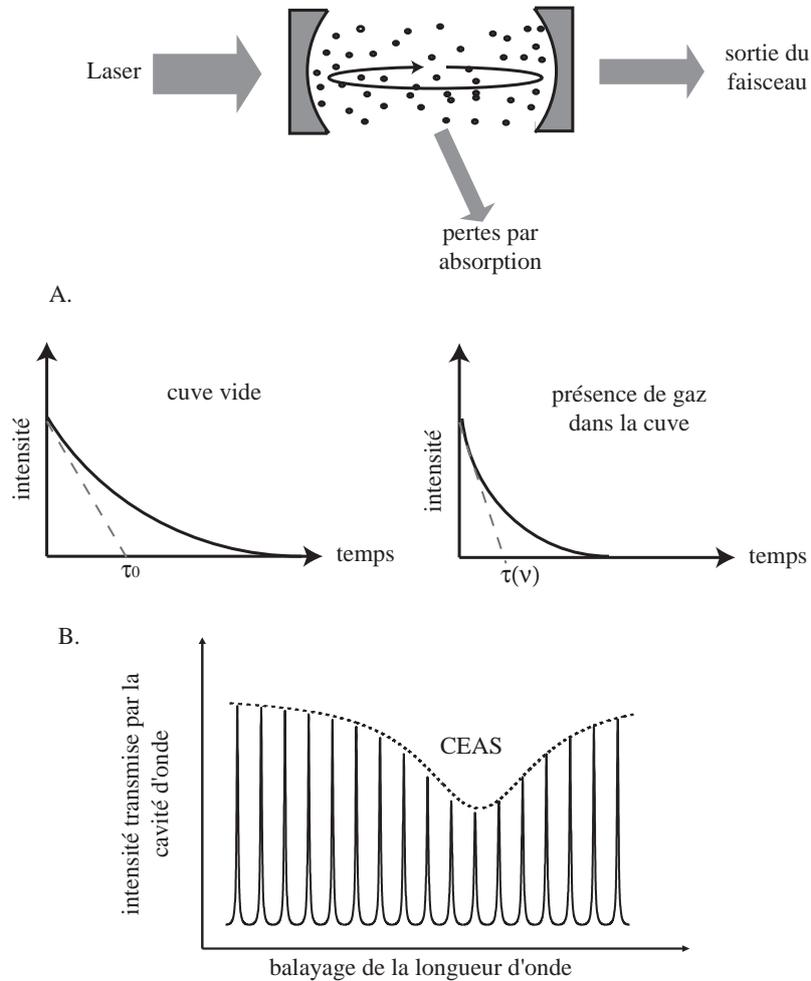


FIG. 1.7 – Schéma de fonctionnement du CRDS et du CEAS. Le faisceau du laser est couplé à une cavité de très haute finesse. A. Dans le cas du CRDS, après interruption du faisceau incident, on mesure le temps de décroissance de l'intensité lumineuse qui sort de la cavité. On effectue cette mesure en l'absence et en présence du gaz à mesurer dans la cuve. Le temps CRDS $\tau(\nu)$ varie si on balaye en longueur d'onde. B. dans le cas du CEAS, on mesure l'intensité transmise dans la cuve en balayant le faisceau. La transmission dépend des modes propres de la cavité et de l'absorption du gaz.

permis d'utiliser les QCLs pour obtenir une grande sensibilité avec des systèmes CRDS [61] et CEAS [62]-[63].

Ce type de spectromètre est effectivement extrêmement sensible. La méthode est cependant assez complexe. Beaucoup de soins doit être apporté à l'entretien des miroirs car une perte de réflectivité due à une dégradation, des poussières ou de la condensation est dramatique pour les performances de l'instrument.

La méthode de couplage avec des cavités de haute finesse est adaptée à la mesure de très faibles concentrations, mais la dynamique de mesure est faible à cause de la très grande longueur de parcours effective obtenue.

Des spectromètres utilisant des cuves multi-passage ou des cavités de haute finesse ont déjà été montés pour des mesures atmosphériques. L'instrument ALIAS du JPL, conçu à l'origine avec des diodes à sels de plomb et une cuve multi-passage, utilise des QCLs pour des mesures par avion stratosphérique de différentes espèces comme le méthane, le protoxyde d'azote, l'eau... [64]. Un spectromètre CEAS avec QCL a été également monté sur avion pour des mesures au niveau de la tropopause de la concentration de CO [65].

1.5.4 Détection photoacoustique

Le principe de fonctionnement de la détection photoacoustique (PA) est totalement différent. Cette méthode ne mesure pas la transmission du gaz mais l'absorption elle-même. Elle utilise le transfert de l'énergie absorbée par les molécules en énergie cinétique puis en chaleur via les collisions avec d'autres molécules. La PA nécessite donc de moduler le faisceau pour alterner les périodes d'absorption et de relaxation des molécules. Dans un volume fermé, la variation de température va entraîner une variation de pression. Le détecteur dans ce cas est un microphone.

Cette méthode présente un certain nombre d'avantages. Elle est très sensible et relativement plus simple et moins coûteuse que les méthodes décrites précédemment. Elle est moins sensible par exemple au réglage optique. Comme on mesure le son généré après relaxation, un détecteur PA fonctionne à n'importe quel longueur d'onde (il est limité en pratique par la courbe de transmission des fenêtres de la cuve). Il suffit donc de changer la source lumineuse pour changer de zones spectrale et donc de gaz à détecter. Les méthodes de mesure de la transmission dépendent quant à elles du détecteur optique, plus sensible sur un domaine spectral.

Un détecteur PA a été développé au GSMA depuis quelques années. Il sera présenté plus en détails plus loin, ainsi que les principes de la détection PA.

1.6 Conclusion

En raison de leurs qualités, les QCLs sont désormais largement utilisés en spectrométrie et détection de gaz. Au GSMA, ils ont été utilisés par Lilian Joly en particulier pour la mesure de l'ozone atmosphérique par détection hétérodyne et la mesure du rapport isotopique

HDO/H₂O avec une cuve de White.

L'équipe Spectrométrie Laser Infrarouge s'est intéressée jusqu'ici à des méthodes de détection à distance (hétérodyne) et *in situ* : spectrométrie directe (dont des cuves multi-passages), spectrométrie PA. Ce travail de thèse est donc consacré aux possibilités offertes par les QCLs pour des mesures spectroscopiques de très haute résolution et pour la détection de gaz avec un détecteur PA.

CHAPITRE 2

Présentation des lasers à cascade quantique

Le choix du QCL est la première étape lorsque l'on veut étudier ou mesurer une molécule précise et c'est un point essentiel. Mais les QCLs sont des sources particulières qui nécessitent beaucoup de soins pour fonctionner dans de bonnes conditions. Ce chapitre va donc présenter les points les plus importants de la mise en œuvre expérimentale des QCLs.

2.1 Présentation des lasers à cascade quantique utilisés dans cette thèse

Les lasers que nous utilisons sont tous des lasers commerciaux que nous a fourni AlpesLaser. Ils sont au nombre de trois :

- le laser n59g11 (CW,DFB, domaine d'émission 7,84 à 7,9 μ m, refroidi à l'azote liquide),
- le laser sbcw14 (CW,DFB, domaine d'émission 5,38 à 5,42 μ m, refroidi à l'azote liquide),
- le laser sbcw869 (CW,DFB, domaine d'émission 7,79 à 7,87 μ m, fonctionnement RT).

Si un vaste choix de QCLs CW et RT est disponible aujourd'hui chez Alpes Laser, il n'en était pas de même au début de ma thèse. Aussi les deux premiers, acquis dans les tout débuts de ma thèse, ne fonctionnent-ils qu'à des température inférieures à 200K (le deuxième est cependant d'une technologie légèrement plus avancée que le premier et il monte plus haut en température). Le troisième a été acheté à l'été 2006 et fonctionne typiquement entre -30°C et 40°C, donc à température ambiante. Les trois lasers témoignent donc de l'évolution continue des QCLs actuellement et nécessitent des mises en œuvre très différentes. Les trois QCLs sont monomodes (puisque DFB) et continus.

Sur ces trois lasers, le premier et le dernier sont destinés à la détection du méthane, le deuxième a été choisi pour mesurer des quantités faibles de monoxyde d'azote.

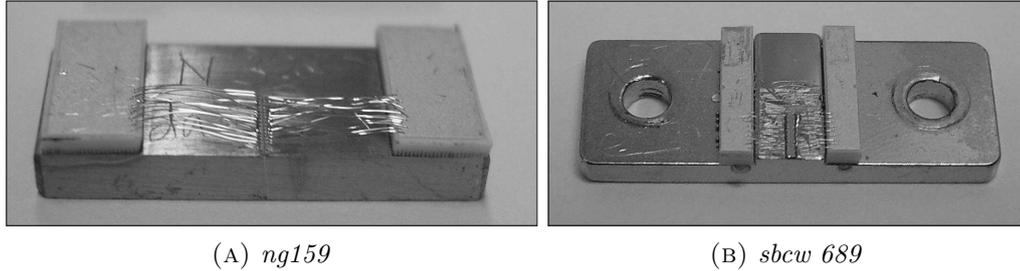


FIG. 2.1 – Photographie A. d'un support de QCL cryogénique, et B. du support du QCL RT; la taille réelle est de 2 cm de longueur pour 1,9mm de hauteur

2.2 Les lasers à cascade quantique cryogéniques

Un QCL Alpes Laser se présente comme sur la photographie (2.1). Le *chip* est monté sur un petit support de cuivre rectangulaire de 20 mm de longueur, pour 7 de profondeur et 1,9 mm de hauteur. La zone active du laser apparaît au centre de ce support. De part et d'autre sont placées deux plaques de céramique isolantes avec sur leur surface supérieure un dépôt d'or. Ces plaques servent à isoler les bornes du laser, qui est alimenté d'un côté par le support de cuivre et de l'autre par les fils d'or (visibles sur la photographie) qui aboutissent à cette fine plaque d'or sur les parties de céramique. C'est également au niveau de ces parties de céramique qu'il faut saisir le laser pour le déplacer ou le fixer sur un support où il pourra être mis en fonctionnement. L'axe de croissance du laser est placé ici verticalement et la facette est vue de face sur la photographie; l'émission se fait donc vers l'avant.

De grandes précautions doivent être prises pour la manipulation du laser lorsqu'on le place dans un boîtier adapté pour le faire fonctionner (en l'occurrence un cryostat). Le QCL est en effet maintenu fermement sur le support de cuivre du cryostat par des lames métalliques courbes qui viennent appuyer sur le haut des bornes de céramique recouvertes d'or. Il faut impérativement que ces lames ne viennent pas toucher les fils d'or très fragiles.

2.2.1 Le cryostat

Les premiers lasers que j'ai utilisés ont besoin d'un refroidissement avec de l'azote liquide pour fonctionner.

Les cryostats servant à leur refroidissement ont été développés au laboratoire. Deux premiers cryostats ont été fabriqués avant mon arrivée au GSMA, par Bertrand Parvitte, Daniel Courtois, Damien Weidmann et Lilian Joly. Ce dernier m'a aidé pour la fabrication d'un nouveau cryostat adapté au laser NO, avec des améliorations techniques par rapport aux précédents pour rendre plus facile la mise en place des QCLs, augmenter la tenue au froid et rapprocher le laser de la fenêtre .

Ce cryostat (que je nommerai cryostat n° 3 par souci de clarté) est présenté sur la figure (2.2).

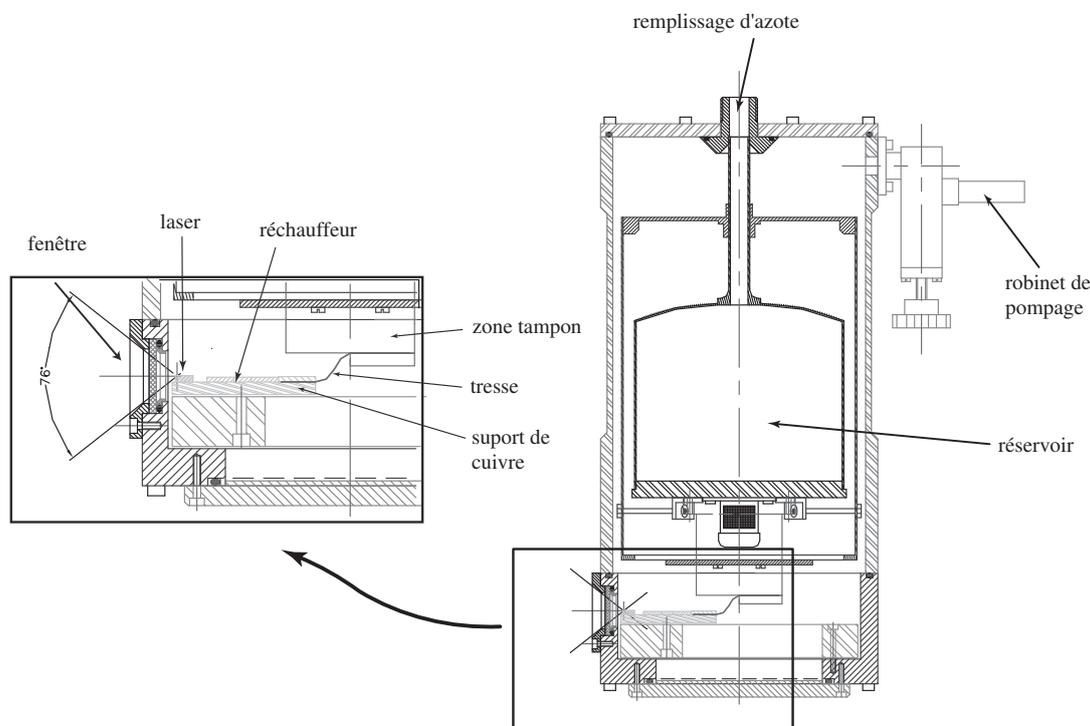


FIG. 2.2 – Plan d'un cryostat servant au refroidissement des QCLs (établi par Pierre VonderHeyden à partir des indications de Lilian Joly).

Le corps du cryostat est fourni par Infrared Laboratories (Tucson, USA). Un réservoir permet de recueillir l'azote liquide. Un vide poussé (au moins 10^{-5} mbars) est fait dans le cryostat par la vanne de pompage en haut à droite.

Tout le pied a été conçu et réalisé sur place. Le froid est transmis à la partie inférieure par une zone tampon de cuivre très pur (99,95%) maintenue en contact avec le bas du réservoir par une feuille d'indium pour améliorer le contact thermique. Une tresse composée d'une soixantaine de feuillets minces de cuivre de haute pureté visible de profil, permet de faire le contact avec la plaque support du laser elle-même en cuivre, tout en gardant une grande souplesse pour le montage. A l'arrière vient se serrer la tresse. La partie médiane supporte un réchauffeur plat (MINCO, réchauffeur Silicone) qui va permettre de porter le laser à sa température de consigne. Le QCL est placé à l'avant de la plaque, juste devant la fenêtre du cryostat. De part et d'autre du laser sont placées deux sondes de platine type PT1000 qui mesurent la température du laser et servent à l'asservissement. Le QCL est maintenu fermement par deux lames métalliques courbées. Il est essentiel qu'il ne bouge pas bien sûr, mais aussi qu'un bon contact thermique et électrique soit assuré.

Le plan montre le deuxième cryostat réalisé au laboratoire. J'ai monté complètement un troisième cryostat avec quelques différences par rapport à celui-ci. Premièrement, il a été muni

d'une fenêtre de BaF₂ plus large (3cm de diamètre au lieu de 2,54cm), et l'ensemble de cuivre où est placé le laser est plus proche de cette fenêtre. Ceci est fait pour ne pas diaphragmer le faisceau laser de très forte divergence (40° horizontalement, 60° verticalement). La tresse est maintenue par une plaque d'acier inoxydable plus rigide qui garantit une meilleure tenue au froid, et les contacts mécaniques sont limités car c'est aussi par ces points de contacts que ce font les échanges thermiques. Les orifices ont été élargis pour faciliter la mise en place et limiter les risques encourus par le laser.

Un vide poussé est fait dans le corps du cryostat (de l'ordre de 10⁻⁵ mabrs). Ce cryostat a montré une excellente tenue au froid. Un gain d'autonomie est très net : il peut rester plus de trente heures sans nécessiter de remplissage en azote liquide.

Le cryostat n°3 a été monté pour la mise en route du laser NO (sbcw 14). Le laser ng159 utilisé antérieurement puis en parallèle avec le laser sbcw 14, fut placé dans le cryostat n° 2. Ce dernier laser est le plus puissant que j'ai utilisé, mais la fenêtre du cryostat diaphragme une certaine partie du faisceau, d'où une perte de puissance. La photographie 2.3 montre à quoi ressemble un cryostat une fois monté.

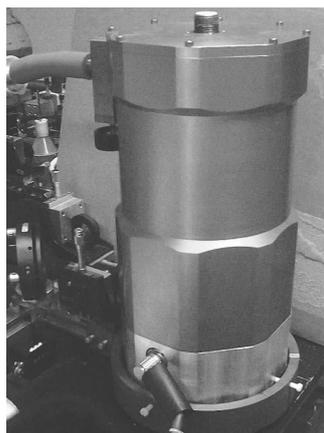


FIG. 2.3 – Photographie du cryostat

2.2.2 Mise en froid

Une fois le laser monté à l'intérieur du cryostat, il peut être refroidi. La figure 2.4 montre l'évolution de l'impédance du laser (laser ng159) en fonction de la température. Le laser n'est pas un dipôle passif et cette courbe n'a de sens que si on l'effectue toujours dans les mêmes conditions. Nous l'avons mesurée avec un multimètre Keithley, toujours sur le calibre 1MΩ. Ceci permet de surveiller l'évolution du laser lors des cycles de refroidissement successifs. Aucune dégradation n'est encore apparue pour ce laser (l'un des problèmes des diodes à sels de plomb, fonctionnant elles aussi à la température de l'azote liquide, était un vieillissement des lasers après un certain nombre de mises en froid).

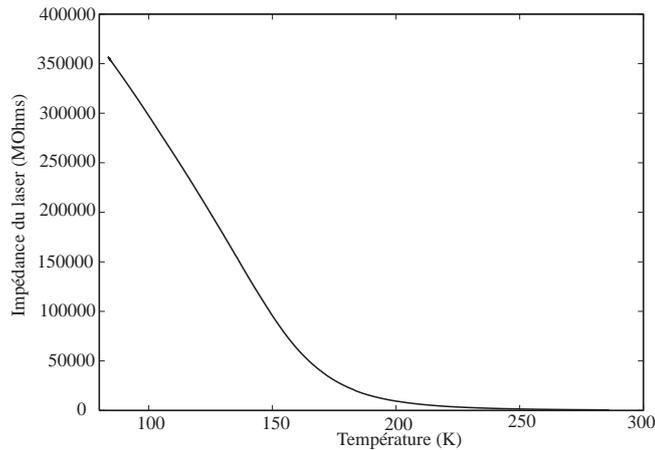


FIG. 2.4 – Evolution de l'impédance du laser en fonction de la température

2.2.3 L'asservissement du laser en température

La température est mesurée par deux sondes PT1000 avec une connection en quatre points. Les sondes sont pressées contre le support de cuivre mais elles ne sont pas appariées et le contact n'est jamais parfaitement identique. Une différence de 1 à 2 K est généralement observée.

L'asservissement en température est assuré par un contrôleur de type LakeShore 340. Il permet à la fois d'enregistrer la température et de contrôler les rampes. La plus grande stabilité possible est obtenue par un réglage de type PID. Il s'agit d'un algorithme de contrôle de la puissance injectée dans le réchauffeur. Cette puissance est régie par trois termes : *P* (*proportional-I integral-D derivative*). La puissance en sortie de la Lakeshore est donnée par :

$$W_{\text{rechauffeur}} = Pe + I \int e dt + D \frac{de}{dt}$$

où e est la différence entre le point de consigne et la température mesurée. Pour le cryostat n°2, un réglage automatique des PID a été utilisé. Mais ce dispositif n'existe que sur l'un des contrôleurs Lakeshore disponibles au laboratoire, aussi ai-je effectué un réglage manuel pour le nouveau cryostat (n° 3).

La figure (2.5) montre les test effectués. Le but est d'atteindre le plus vite possible la température de consigne, en limitant les oscillations autour de ce point. Par rapport aux autres cryostats, le nouveau cryostat se caractérise par une inertie thermique beaucoup plus grande, d'où un temps plus grand pour atteindre la consigne, mais une stabilisation plus rapide. Sur cet exemple, on voit qu'à la température de 115K, les valeurs de 800 pour P et 160 pour I semblent correctes. En pratique l'influence de D est très faible, aussi a-t-il été laissé à zéro (D ne sert pas pour les consignes en point fixe). Une fois trouvées des valeurs des PID les meilleures possibles pour des températures croissantes de 10K en 10K, on définit ces valeurs comme valeurs à utiliser par plage de température par la Lakeshore.

La stabilité en température mesurée après 2 minutes est montrée sur la figure (2.6). La déviation standard par rapport à la consigne est de $3.5 \cdot 10^{-4} \text{K}$. L'accord d'un QCL en température est généralement de $-0.01 \text{cm}^{-1}/\text{K}$, ce qui signifierait que la stabilité de l'asservissement en température est meilleure que $5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ ou encore 0,1 MHz en point fixe.

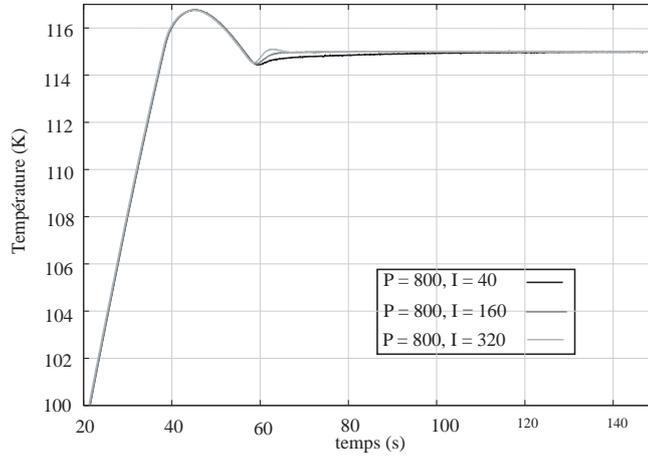


FIG. 2.5 – *Stabilisation de la température du cryostat autour du point de consigne pour trois valeurs de P et I différentes*

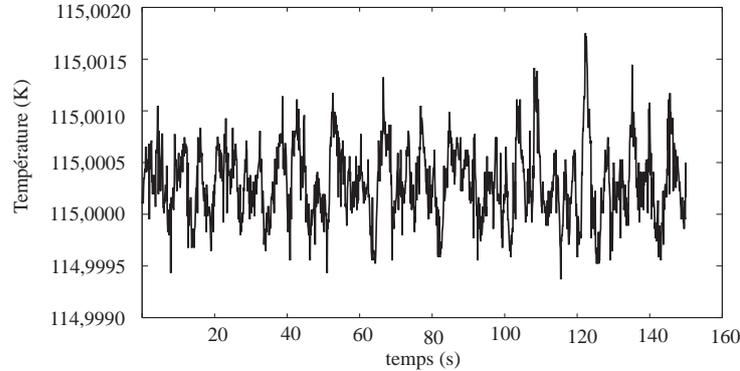


FIG. 2.6 – *Stabilité de la température autour de la consigne*

2.2.4 Caractérisation

Un QCL fonctionne sous forte tension (8V) avec un courant fort (500mA). Une alimentation haute compliance est nécessaire. Un contrôleur de courant ILX 3744 a été utilisé. La figure (2.4) montre les courbes que j'ai enregistré pour caractériser ce laser : d'une part la caractéristique courant-tension à une température donnée, d'autre part la puissance en fonction du courant à la même température.

La température de 88K est en pratique la température la plus basse accessible avec le laser en fonctionnement, dans ce cryostat et avec ce laser. La puissance dissipée par le laser

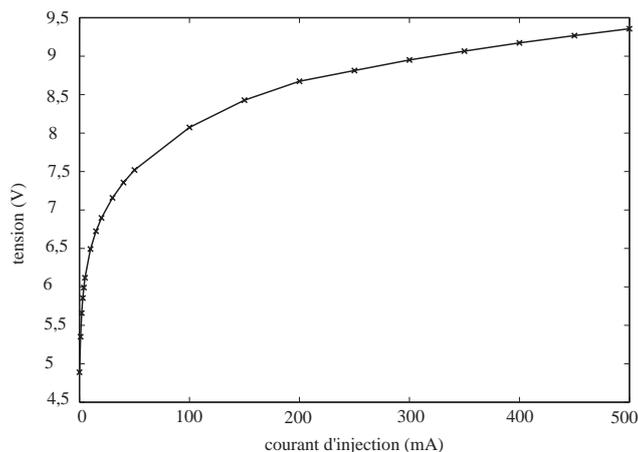


FIG. 2.7 – Caractéristique courant-tension du laser. Le courant maximum est 550mA

en fonctionnement est telle que l'on réchauffe la plaque de cuivre d'au moins 8K. Ceci est d'autant plus vrai que pour les expériences de photoacoustique on désire le plus de puissance possible et donc on se place à un fort courant. C'est dans ce but que j'ai choisi des rampes de températures pour scanner la zone spectrale, à courant fixe (des rampes de courant auraient permis des balayages en nombre d'onde plus étroits, avec une variation de puissance plus forte, et donc une distorsion du signal photoacoustique qui est proportionnel à la puissance).

2.3 Les lasers à cascade quantique à température ambiante

Le dernier laser utilisé dans le cadre de ce travail de thèse fonctionne à température ambiante. Il s'agit d'un laser très voisin du ng159 d'un point de vue spectral, mais l'avantage de ne pas avoir besoin d'azote liquide est clair : gain d'autonomie pour les expériences *in situ*, rapidité de la mise en œuvre... Le laser lui-même est montré sur la partie gauche de la photographie 2.1. Par rapport au précédent, ce laser plus récent est aussi plus simple à manipuler et à placer dans un boîtier de fonctionnement puisque deux trous de vis sont prévus pour venir le saisir et le serrer sur une plaque de cuivre.

Ce laser est plus performant d'un point de vue de mode de fonctionnement mais il est moins puissant que le QCL ng159.

2.3.1 Le *starter kit* d'Alpes Laser et le boîtier LLH

Pour faire fonctionner ce laser, j'ai utilisé le matériel proposé par AlpesLaser, c'est à dire un boîtier LLH (*Laboratory Laser Housing*). La figure 2.8 montre à quoi ressemble ce boîtier. Ce boîtier ne mesure que 10cm de longueur pour 5 de hauteur et de largeur.

Ce boîtier est prévu pour faire fonctionner des lasers aussi bien en continu qu'en pulsé et le refroidissement ou le chauffage des lasers est assuré par un Peltier.



FIG. 2.8 – Photographie du boîtier laser LLH

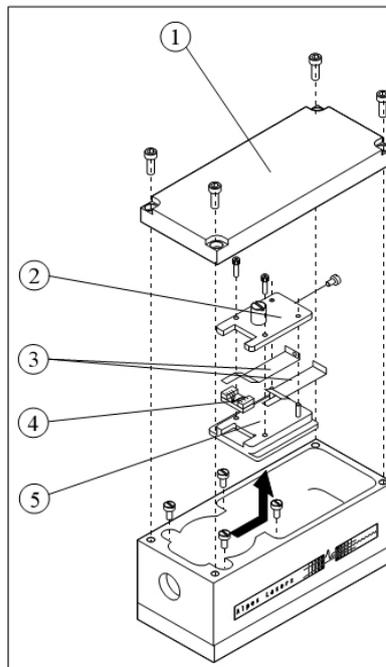


FIG. 2.9 – Schéma du boîtier laser LLH issu de la documentation Alpes Laser. 1. couvercle, 2. pièce en forme de U pour maintenir le laser, 3. contact de cuivre UP ou DOWN, 4. QCL, 5. réceptacle du laser

2.3.2 Caractérisation

La caractéristique courant-tension de ce laser est très semblable à celle des lasers refroidis à l'azote liquide. Le courant seuil se situe aux environs de 350mA pour des températures de l'ordre de 10°C, et le courant maximum est de 530mA.

La même alimentation ILX modèle 3744B permet d'alimenter ce laser et sert aussi, dans ce cas, à contrôler la température. En effet, le contrôleur Lakeshore n'est pas adapté au LLH, qui est vendu avec une sonde Pt100. Pour pouvoir utiliser l'ILX en temps que contrôleur de température, nous avons dû modifier le LLH et y remplacer la sonde pt100 par une thermis-

tance. Même ainsi, il n'est pas possible d'utiliser toute la gamme de température du laser car l'alimentation ILX 3744B n'est pas assez puissante pour le Peltier. Ce dernier est prévu pour fonctionner avec un courant maximum de 5A (pour une gamme de température complète de -50°C à $+50^{\circ}\text{C}$), or la sortie du contrôleur de température ne peut injecter qu'un courant de 4A maximum. Les tests réalisés au laboratoire ont montré que dans ces conditions le minimum de température accessible (sans que le laser fonctionne) est seulement de -22°C . Pour mes expériences, ceci avait assez peu d'importance car la zone spectrale couverte par le laser entre -30 et -20°C correspond essentiellement à des raies d'eau.

De plus l'alimentation ILX 3744B ne permet pas de faire des rampes de température. Seul le courant peut être modulé, en imposant une modulation externe à la consigne de courant. Ceci se fait via un connecteur BNC haute impédance, avec une fonction de transfert de 200mA/V. De plus les fréquences utilisées pendant les expériences sont suffisamment faibles pour permettre de rester sur le mode low bandwidth (faible bande passante en fréquence), ce qui permet d'éliminer les bruits de haute fréquence et d'améliorer sensiblement la stabilité du courant d'injection dans le laser.

Cette alimentation ILX 3744B avait été achetée pour les lasers cryogéniques. Le boîtier LLH a donc été modifié pour accueillir une thermistance compatible avec cette alimentation. Plus tard un nouveau contrôleur de courant plus puissant, de modèle ILX 3759, a été acheté. Ce contrôleur admet un courant maximum d'injection dans le peltier de 5A et doit donc permettre de couvrir en température la gamme complète de fonctionnement du laser sbcw 689. De plus cette alimentation est également plus performante en matière de stabilisation de la température, la régulation étant assurée à 1mK près.

Les réglages de la stabilisation de l'ILX 3744B sont assez simples : un gain doit être choisi pour l'injection de courant lors de la boucle de rétroaction. Les valeurs possibles sont 30, 100, 300. Pour nous, le réglage de 100 était optimum. L'alimentation 3759 permet également un réglage de PID automatique beaucoup plus complet que l'ILX 3744 B, avec une valeur automatique de P, I, D calculée pour chaque température de consigne. Le réglage se fait de façon automatique, en imposant une température à atteindre.

En pratique, un problème de stabilisation de la température pour des points de fonctionnement proche de l'ambient est apparu. La réponse du peltier est plus difficile à ajuster quand la température de la plaque du laser est proche de l'air environnant. La majeure partie des expériences ont été réalisées avec l'ILX 3744B, essentiellement parce que l'autre alimentation n'était pas encore disponible.

En conclusion, les QCLs sont des lasers très performants, mais exigeants d'un point de vue de mise en œuvre. Un grand soin est apporté pour leur asservissement. Pour cela des alimentations stables sont utilisées avec un contrôle rétroactif de la température. Ceci est nécessaire pour les applications de mesures spectroscopiques à ultra-haute résolution, pour conserver la qualité spectrale de l'émission. Dans le cas de la détection photoacoustique, ce point est moins crucial car les raies de gaz utilisées pour la mesure sont élargies par la pres-

sion atmosphérique. Ces deux applications (mesures à très hautes résolution des paramètres spectroscopiques et détection photoacoustique des gaz) sont celles que j'ai étudiées pendant ma thèse et vont être présentées dans une deuxième et troisième partie.

Deuxième partie

**SPECTROMETRIE
D'ABSORPTION DIRECTE**

CHAPITRE 3

Spectroscopie d'absorption directe : principe

3.1 Introduction

Le domaine infrarouge correspond à des transitions entre états rovibrationnels des molécules. Pour mesurer la concentration des gaz atmosphériques, la connaissance la plus précise possible des paramètres caractérisant les absorptions moléculaires est nécessaire. Des calculs et des expériences ont été menés depuis très longtemps pour permettre d'améliorer cette connaissance. Une aide précieuse pour ceux qui utilisent ces paramètres pour des applications comme la mesure de concentrations de gaz est apportée par les bases de données qui regroupent les paramètres spectroscopiques pour un certain nombre de molécules. Parmi celles-ci, on peut trouver la base HITRAN [3], la base GEISA [66], la base de données du NIST ¹. La base HITRAN est de loin celle qui s'avère la plus utilisée pour les molécules légères susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère et c'est celle que nous utilisons pour les ajustements de spectres atmosphériques (base HITRAN 2004).

3.2 Les interactions moléculaires dans l'infrarouge

Une radiation électromagnétique, et plus précisément le champ électrique de la radiation, peut interagir avec une molécule via son moment dipolaire électrique (d'autres types d'interaction existent mais sont beaucoup plus faibles). Il y a alors changement de l'état d'énergie de la molécule qui passe du niveau η'' d'énergie E'' à un niveau supérieur η' d'énergie E' . La façon la plus courante de traiter ce problème est d'utiliser une représentation quantique pour l'état de la molécule et une représentation classique du champ électrique. La théorie des perturbations dépendantes du temps permet alors d'écrire que la probabilité de transition est proportionnelle à :

¹<http://physics.nist.gov/PhysRefdata/contents-mol.html>

$$\left\{ E_0^0 \mu_{1,2} \left(\left[\frac{1 - \exp i \frac{(\Delta E - h\nu)}{\hbar}}{\Delta E - h\nu} \right] + \left[\frac{1 - \exp i \frac{(\Delta E + h\nu)}{\hbar}}{\Delta E + h\nu} \right] \right) \right\}^2 \quad (3.1)$$

où E_0 est l'amplitude du champ électrique, h est la constante de Planck et ΔE est la différence entre les deux niveaux d'énergie entre lesquels s'effectue la transition.

$$\Delta E = E' - E''$$

et $h\nu$ est l'énergie du photon². Dans cette équation, le premier terme correspond à l'absorption et le second à l'émission. Nous ne nous intéresserons qu'à l'absorption.

$\mu_{1,2}$ est le moment de transition donné par :

$$\mu_{1,2} = \int \Psi_{\eta'}^* \mu \Psi_{\eta} d\tau \quad (3.2)$$

avec $\Psi_{\eta'}$ et Ψ_{η} les fonctions d'onde des deux niveaux d'énergie et μ est le moment dipolaire le long d'une direction τ spécifique du champ électrique.

L'absorption dans l'infrarouge fait intervenir dans le cas général une interaction avec les niveaux vibrationnels et rotationnels.

3.3 La loi de Beer Lambert

Ainsi, lorsqu'une couche de gaz est éclairée par une radiation lumineuse, une partie de celle-ci va être absorbée. On a vu que la loi de Beer Lambert peut s'écrire :

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) \exp [-l.N(P, T).k^N(\sigma, p, T)] \quad (3.3)$$

où σ est le nombre d'onde (exprimé en cm^{-1}), $I_0(\sigma)$ est l'intensité incidente de lumière, l l'épaisseur de la couche de gaz, N le nombre de molécules absorbantes par unité de volume, et $k^N(\sigma, P, T)$ le coefficient d'absorption (en cm^{-1}) au nombre d'onde σ , à la pression P et la température T^3 .

Cette expression est valable pour une couche de gaz homogène, ce qui est vérifié dans nos conditions expérimentales, mais pas dans l'atmosphère terrestre où l'on doit en particulier tenir compte de la propagation non rectiligne des rayons lumineux. De plus, il y a généralement plus d'une espèce absorbante et la loi de Beer Lambert s'écrira alors :

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) \exp [-l. \sum_i N_i(P, T).k_i^N(\sigma, p, T)]$$

Le nombre de molécules par unité de volume dépend de la température et de la pression du gaz selon la loi de Mariotte, qui découle de la loi des gaz parfaits :

²Les notations choisies sont celles des publications d'HITRAN [67]

³La convention générale en spectroscopie infrarouge est d'utiliser le nombre d'onde σ plutôt que la longueur d'onde $\lambda = \frac{1}{\sigma}$; de même on se place couramment en système cgs.

$$N(P, T) = \mathcal{N}_L \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \quad (3.4)$$

où T_0 et P_0 sont les températures et pressions de référence (choisies respectivement à 273,15 K et 1013,25 mbar). \mathcal{N}_L est le nombre de Loschmidt, c'est-à-dire le nombre de molécules à T_0 et P_0 : $2,68678.10^{19}$ molécules.cm⁻³.

3.4 Paramètres caractérisant les raies

3.4.1 L'intensité de raie

Les photons absorbés lors du passage à travers le gaz seront ceux dont la fréquence correspond à une transition possible entre deux états rovibrationnels des molécules du gaz. Ces fréquences vérifient l'équation :

$$E' - E'' = h.\nu_0 = h.c.\sigma_0 \quad (3.5)$$

où c la vitesse de la lumière et ν_0 la fréquence du photon.

Une raie d'absorption ne correspond pas à un Dirac en nombre d'onde ; elle possède une certaine largeur spectrale. Deux grandeurs vont donc caractériser une raie : d'une part la profondeur de l'absorption, d'autre part sa largeur spectrale.

Le coefficient d'absorption peut s'écrire :

$$k^N(\sigma, p, T) = S(T).g(\sigma - \sigma_0, p, T) \quad (3.6)$$

où $g(\sigma - \sigma_0, p, T)$ est le profil de la raie d'absorption (homogène à une longueur) et $S(T)$ l'intensité intégrée ou force de raie (exprimée en $cm^{-1}/(molecule.cm^{-2})$). L'intérêt de cette écriture est d'obtenir une fonction de profil normalisée, c'est-à-dire que l'on définit g et S en sorte que :

$$\int_0^\infty g(\sigma - \sigma_0, p, T) d\sigma = 1 \quad (3.7)$$

L'intensité d'une raie rovibrationnelle est définie par :

$$S_{\eta'', \eta'} = S_V^0 R_{\eta'', \eta'} F \quad (3.8)$$

avec S_V^0 l'intensité de la bande vibrationnelle, $R_{\eta'', \eta'}$ le terme rotationnel et F le terme de Herman-Wallis représentant l'interaction vibration-rotation. Le terme vibrationnel devient (*ref*) :

$$S_V^0(T) = \left(\frac{8\pi^3}{3hc} \right) 2\pi\sigma_0 [Q_V(T)]^{-1} \exp\left(\frac{-E_{vib}}{kT} \right) \mathcal{R}.10^{-36} \quad (3.9)$$

où k est la constante de Boltzmann, σ_0 est l'origine de la bande, $Q_V(T)$ est la fonction de partition vibrationnelle que l'on calcule en sommant les énergies de tous les niveaux vibra-

tionnels et R est le carré du moment de transition $\mu_{1,2}$. Le facteur 10^{-36} permet de convertir le moment de transition de Debye en ergs.cm^3 .

Le terme rotationnel est donné par :

$$R_{1,2}(T) = (HL) \left(\frac{\sigma_{\eta''\eta'}}{2\pi\sigma_0} \right) \exp \left(\frac{-E_{rot}}{kT} \right) [Q_r(T)]^{-1} \left[1 - \exp \left(\frac{-hc\sigma_{\eta''\eta'}}{kT} \right) \right] \quad (3.10)$$

où HL est le terme de Hönl London (sans dimension) qui décrit la répartition de l'intensité dans les branches rotationnelles des différentes bandes vibrationnelles et $\nu_{\eta''\eta'}$ représente la fréquence de la transition rovibrationnelle.

La fonction de partition rotationnelle est donnée, à l'équilibre thermodynamique local, par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Celle-ci permet d'établir que, en l'absence de rayonnement incident, à la température T (en K), la quantité de molécules n qui occupe un niveau d'énergie E par rapport au nombre total de molécules N est donnée par :

$$\frac{n}{N} = \frac{g \exp \left(\frac{-E}{kT} \right)}{Q(T)} \quad (3.11)$$

où $Q(T)$ est la fonction de partition et s'exprime sur l'ensemble des niveaux i par :

$$Q(T) = \sum_i g_i \exp \left(\frac{-E_i}{kT} \right) \quad (3.12)$$

avec g_i le dégénérescence du niveau i .

Enfin le facteur de Hermann Wallis (sans dimension) est calculé comme un développement en série dont les coefficients sont généralement déterminés expérimentalement.

Dans la base de données HITRAN, ce coefficient F ainsi que le facteur de Hönl-London sont inclus dans le terme \mathcal{R} (carré du moment de transition). En revanche l'intensité est multipliée par un facteur I_a qui correspond à l'abondance isotopique naturelle de l'espèce considérée. On peut donc écrire l'intensité comme :

$$S_{\eta''\eta'}(T_0) = \frac{8\pi^3}{3h} \sigma_0 \frac{g \exp \left(\frac{-E}{kT} \right)}{Q_V(T_0)Q_r(T_0)} \left[1 - \exp \left(\frac{-hc\sigma_{\eta''\eta'}}{kT_0} \right) \right] \mathcal{R} \cdot I_a \cdot 10^{-36} \quad (3.13)$$

où E est l'énergie rovibrationnelle.

La température de référence dans HITRAN est 296 K (l'intensité ne dépend pas de la pression). A une température T différente de 296 K, l'intensité s'écrira donc :

$$S_{\eta''\eta'}(T) = S_{\eta''\eta'}(T_0) \frac{Q_V(T_0)Q_r(T_0) \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) [1 - \exp \left(\frac{-hc\sigma_{\eta''\eta'}}{kT} \right)]}{Q_V(T)Q_r(T) \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) [1 - \exp \left(\frac{-hc\sigma_{\eta''\eta'}}{kT_0} \right)]} \quad (3.14)$$

avec $T_0 = 296K$.

Cette importance de la température dans l'intensité d'une raie s'explique aisément puisque l'absorption est fonction de la population des niveaux d'énergie, elle-même très dépendante

de la température.

3.4.2 Fonction d'appareil

Selon le type d'expériences, on peut mesurer l'intensité transmise ou directement l'absorption (nous verrons ce cas avec la photoacoustique). Il est donc intéressant de définir la transmission :

$$T(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)}$$

et l'absorption :

$$A(\sigma) = 1 - T(\sigma) = 1 - \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)}$$

En pratique, la raie que l'on observe expérimentalement ne correspond pas nécessairement au profil d'absorption réel du gaz. On peut être amené à faire intervenir une fonction d'appareil correspondant au manque de résolution du spectromètre, et dans ce cas l'absorption mesurée sera le produit de convolution du profil d'absorption réel et de la fonction d'appareil, de sorte que :

$$A_{obs}(\sigma) = \int_0^{\infty} A(\sigma) \cdot f_{app}(\sigma - \sigma') d\sigma' \quad (3.15)$$

avec :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{app}(\sigma') d\sigma' = 1 \quad (3.16)$$

Cette fonction d'appareil peut être négligée lorsque la source lumineuse utilisée possède une largeur spectrale d'émission très faible par rapport à la raie d'absorption du gaz. Or nous avons vu au chapitre précédent que l'un des avantages des QCLs continus est leur exceptionnellement fine largeur d'émission, ce qui signifie que, si le laser est bien asservi en température et en courant, les raies enregistrées correspondront bien aux profils purs.

3.5 Profils de raies

3.5.1 Largeur naturelle

Le profil de la raie change selon les conditions de pression auxquelles est soumis le gaz. Une raie d'absorption aura toujours une certaine largeur spectrale à cause de l'émission spontanée du niveau η' vers le niveau η'' . La durée de vie dans le niveau d'énergie supérieur est limitée. La probabilité d'émission spontanée est notée $A_{\eta'\eta''}$. Dans ce cas la durée de vie dans le niveau η' est :

$$\Delta t = \frac{1}{A_{\eta'\eta''}}$$

D'après le principe d'incertitude de Heisenberg,

$$\Delta E \times \Delta t > \hbar \quad (3.17)$$

Or l'énergie E est reliée à la fréquence ν par :

$$\Delta E = h\Delta\nu > \frac{\hbar}{2\pi\Delta t}$$

La durée de vie limitée dans l'état d'énergie supérieur induit donc une largeur de raie donnée par :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\Delta t} = \frac{A_{\eta'\eta''}}{2\pi} \quad (3.18)$$

où

$$A_{\eta'\eta''} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu_0 \frac{g}{g'} \mathcal{R} \times 10^{-36} \quad (3.19)$$

Les valeurs typiques de la largeur naturelle d'une raie dans l'infrarouge sont de l'ordre du Hz. En réalité, la largeur d'une raie est toujours très supérieure à ceci car d'autres phénomènes physiques viennent contribuer à l'élargissement spectral.

3.5.2 Elargissement Doppler

Dans un échantillon de gaz à faible pression, le profil d'une raie d'absorption est un profil de Gauss généré par l'élargissement Doppler. Si l'on observe sous une direction donnée un atome ou une molécule qui se déplace dans cette direction à une vitesse v , le spectre d'absorption de cet atome ou cette molécule sera déplacé en fréquence de la quantité $\Delta\nu = \pm(v/c)\nu_0$ le signe correspondant à un déplacement vers l'observateur ou dans le sens opposé. Pour une direction quelconque, on prend en compte $v_{||}$, composant de la vitesse parallèle à la direction d'observation. Les molécules du gaz possèdent une large distribution de vitesses, et la raie d'émission possède en conséquence un élargissement créé par la large distribution de fréquences correspondantes.

On a donc un profil de Gauss dont la largeur à mi-hauteur s'écrit

$$\gamma_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2kT\mathcal{N}_A \ln 2}{Mc^2}} = 3.58 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.20)$$

où M est la masse molaire de la molécule, et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro. La fonction de profil s'écrit :

$$g_\nu(\sigma - \sigma_0) = \frac{\ln 2}{\gamma_D \sqrt{\pi}} \exp\left(\left(-\frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D}\right)^2 \ln 2\right) \quad (3.21)$$

La largeur Doppler est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} cm^{-1} à une longueur d'onde de $10\mu\text{m}$. Ce type de profil n'est plus valide dès que la pression du gaz augmente, car alors le temps durant lequel la vitesse des molécules reste constante est faible devant la durée de vie dans

le niveau supérieur de la transition. Néanmoins, ce profil peut se trouver dans des conditions naturelles qui sont celles de la haute stratosphère.

3.5.3 Elargissement collisionnel

A basse altitude dans l'atmosphère, les conditions de pression amènent à un autre type de profil de raie. Les molécules subissent des collisions fréquentes, et chaque collision modifie l'état d'énergie interne de la molécule. La durée de vie dans un état excité est donc inversement proportionnelle au temps moyen entre deux collisions τ_c . De la même façon que pour la largeur naturelle d'une raie, on peut écrire :

$$\Delta\nu_L = \frac{1}{2\pi\tau_c}$$

Bien évidemment la durée de vie τ_c est inversement proportionnelle à la pression du gaz, et, dans ces conditions, la largeur de la raie devient proportionnelle à celle-ci. On peut donc définir un coefficient de proportionnalité ou coefficient d'élargissement de Lorentz.

$$\Delta\nu_L = \gamma_L(T) \cdot P \quad (3.22)$$

L'élargissement de la raie dépend de la structure interne de l'atome ou de la molécule, ce qui signifie que γ_L dépend non seulement de facteurs externes comme la température, mais aussi de la molécule ou de l'atome. Le profil d'une raie élargie par collisions est une lorentzienne.

$$g_L(\sigma - \sigma_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_L}{(\sigma_0 - \sigma - \delta_L)^2 + \Delta\nu_L^2} \quad (3.23)$$

Le terme δ_L correspond à un déplacement spectral de la raie sous l'effet de la pression qui s'ajoute à l'élargissement.

L'équation 3.14 donne la dépendance en température de l'intensité d'une raie d'absorption. La dépendance de la largeur Doppler est également explicite (3.20). En revanche, la variation de la largeur lorentz avec la température est moins connue. En utilisant un modèle de collisions de sphères dures de Tsao et Curnutte [68], on arrive à une expression du type :

$$\gamma_L(T) = \gamma_L(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \quad (3.24)$$

où $n = \frac{1}{2}$. Il s'est avéré efficace d'utiliser cette loi de façon empirique, avec des valeurs de n différentes de $\frac{1}{2}$, inférieures à 1, et pouvant même être négatives (ce qui implique une inversion du comportement en température de l'élargissement) pour des nombres quantiques rotationnels élevés et pour la molécule d'eau [69]. Le coefficient n est généralement mesuré expérimentalement.

Le profil de Lorentz correspond en particulier aux conditions de pression que l'on trouve dans la basse troposphère.

Les deux profils sont montrés sur la figure 3.1. On voit la différence entre le profil de

Doppler, avec une raie étroite, rapidement ramenée à 0, et plus intense que le profil de Lorentz, dont les ailes sont plus étendues.

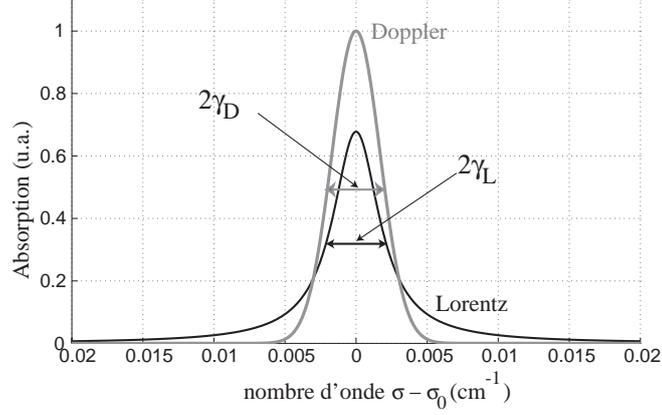


FIG. 3.1 – Comparaison entre une raie avec un profil de Doppler et un profil de Lorentz. Les deux profils sont normalisés en aire. Le rapport des deux maxima est de 1,48.

3.5.4 Prise en compte des deux types d'élargissement

Le profil de Voigt

Dans la zone d'altitude intermédiaire de l'atmosphère (entre 10 et 40km d'altitude), les pressions sont également intermédiaires et les deux causes d'élargissement jouent simultanément. Ceci est pris en compte par le modèle de Voigt, qui suppose que les deux profils sont indépendants. Dans ce cadre, le profil de la raie est la convolution d'un profil de Gauss et d'un profil de Lorentz :

$$g_V(\sigma) = g_D(\sigma) \otimes g_L(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_L(\sigma - \sigma') \cdot g_D(\sigma') \cdot d\sigma' \quad (3.25)$$

Cette fonction présente la caractéristique de tendre vers une gaussienne lorsque $\gamma_D \gg \gamma_L$ et vers un profil de Lorentz lorsque $\gamma_L \gg \gamma_D$.

Il est possible d'écrire la fonction de Voigt sous la forme :

$$g_V(\sigma) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} u(x, y) \quad (3.26)$$

avec

$$x = \sqrt{\ln 2} \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D} \right) \quad (3.27)$$

et

$$y = \sqrt{\ln 2} \left(\frac{\gamma_L}{\gamma_D} \right) \quad (3.28)$$

et la fonction $u(x, y)$ est le profil de Voigt réduit donné par :

$$u(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (3.29)$$

Quoique ce modèle très connu soit déjà ancien (il a été proposé en 1912), il ne possède pas de solution analytique et de nombreuses méthodes de calcul ont été testées pour trouver la meilleure modélisation des raies d'absorption à des pressions intermédiaires. Une première approximation très utile fut le profil empirique de Whiting en 1968 [70]. Cette solution empirique fut ensuite améliorée par Olivero en 1977 [71].

Cependant une des solutions les plus utilisées à ce jour est la méthode de Humlicek [72] qui donne une solution numérique de la fonction de Voigt en utilisant la fonction d'erreur complexe.

Le profil de Voigt réduit correspond en effet à la partie réelle de la fonction d'erreur complexe :

$$w(z) = e^{-z^2} \left(1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp t^2 dt \right) = u(x, y) + iv(x, y) \quad (3.30)$$

fonction de l'argument complexe $z = x + iy$. L'idée de base de ce calcul numérique est de trouver un résultat approché de la fonction d'erreur complexe sous forme d'une fonction rationnelle :

$$W(z) = \sum_{k=1}^n \frac{\Delta_k}{z + z_k}$$

avec $\Delta_k = \alpha_k + i\beta_k$ et $z_k = x_k + iy_k$ coefficients complexes à évaluer. Le problème de telles approximations est qu'elles ne sont généralement pas bonnes à proximité de l'axe réel, ou du moins dans certains domaines. La précision ne peut être gagnée qu'en développant la somme à un ordre n élevé et donc au prix d'une grande lourdeur de calcul (ce qui devient évidemment bien moins crucial aujourd'hui...). Humlicek propose donc une approximation simple de la forme :

$$W_1(z) = e^{-z^2} - iz \frac{\sum_{k=1}^n p_k (z^2)^{k-1}}{z^{2n} + \sum_{k=1}^n q_k (z^2)^{k-1}} \quad (3.31)$$

Cette équation lui permit d'établir un programme très simple en Fortran en se limitant à un ordre assez faible ($n = 7$) mais en gardant une précision raisonnable.

Prise en compte du rétrécissement des raies : autres profils

Le profil de Voigt n'est pas toujours une solution parfaite pour représenter le profil des raies d'absorption. Bien qu'il présente l'avantage de converger vers le profil Doppler à basse pression et vers un profil de Lorentz à forte pression, il présente des écarts significatifs dans certaines conditions avec les spectres expérimentaux. Ce phénomène peut s'expliquer par l'effet Dicke, évoqué pour la première fois par Dicke en 1953 [73]. S'il y a des collisions,

mais en petit nombre, l'état interne d'un atome ou d'une molécule peut ne pas être affecté par celles-ci, mais son déplacement se trouve réduit. L'effet Dicke s'explique par le principe d'incertitude :

$$\Delta p \Delta x > \hbar$$

Lorsqu'un photon est absorbé, il y a une certaine incertitude sur son moment $\frac{h}{\lambda}$, qui entraîne une incertitude sur le moment de la molécule absorbante. On trouve donc une incertitude sur le déplacement de cette molécule de l'ordre de $\frac{\lambda}{2\pi}$. Lorsque les collisions sont très rares, la vitesse des molécules est constante sur une distance de l'ordre de $\frac{\lambda}{2\pi}$, et le déplacement en fréquence respecte la distribution de Maxwell Boltzmann. Si les collisions se trouvent en nombre suffisant durant le temps nécessaire pour que la molécule parcoure une distance de $\frac{\lambda}{2\pi}$, la vitesse diminue et la largeur de la raie aussi (en négligeant toute autre forme possible d'élargissement). Il est ainsi possible de trouver des conditions où la raie possède une largeur plus fine que la largeur Doppler.

Dicke avait calculé les bases de ce phénomène en modélisant un atome ou une molécule piégée dans un puits de potentiel, les échanges pouvant se faire avec la molécule ou les parois du puits. La prise en compte de l'effet Dicke peut mener à différents types de profils selon les hypothèses choisies pour modéliser la corrélation des collisions avec le changement d'état interne des molécules. Dans l'hypothèse des collisions douces, les collisions modifiant les mouvement sont indépendantes de celles modifiant la phase, et elles n'ont d'effet que collectivement (c'est-à-dire qu'une collision seule est négligeable). Cette hypothèse a été modélisée par Galatry ([74]). Dans ce modèle le profil de la raie vérifie :

$$g_G(\sigma, T, P) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{(1/2z) + y - ix} \cdot M \left(1; 1 + \frac{1}{2z^2} + \frac{y - ix}{z}; \frac{1}{2z^2} \right) \right] \quad (3.32)$$

où x, y et z ont la même définition que précédemment et M est une fonction hypergéométrique.

En revanche, dans le modèle des collisions dures, il y a changement de la phase interne et du mouvement avec une seule collision, ce qui signifie que celle-ci est suffisamment forte pour qu'il n'y ait pas mémoire de l'état précédant la collision. Ce modèle a été développé par Rautian et Sobelman [75] et conduit à une autre expression pour le profil de la raie :

$$g_R(\sigma, T, P) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \operatorname{Re} \left[\frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi} z W(x, y + z)} \right] \quad (3.33)$$

Cette expression fait également intervenir la fonction d'erreur complexe W . Physiquement, ce modèle correspond à des collisions avec des particules de masse plus lourde que les atomes ou molécules absorbantes, alors que le modèle des collisions douces correspond à des collisions avec des particules plus légères.

Dans la pratique, les deux profils sont généralement assez proches. Des calculs plus détaillés de ces profils et des méthodes de calcul peuvent être trouvées dans les références [76] et [77].

CHAPITRE 4

Méthodes expérimentales et exploitation des mesures

Les lasers à semi-conducteur, diodes lasers et lasers à cascade quantique, permettent d'obtenir des spectres à très haute résolution. Leur domaine d'accordabilité, on l'a vu, est réduit. Mais le grand intérêt de ces lasers est d'obtenir une résolution plus que suffisante pour enregistrer de façon très précise non seulement une raie d'absorption (pour en calculer l'intensité ou la largeur par exemple) mais son profil.

4.1 Principe de la mesure

Un montage typique de spectroscopie d'absorption directe est montré sur la figure 4.1. Le principe est simple : le faisceau du laser est séparé en deux parties par une lame séparatrice. Une voie (A) est dirigée vers le milieu absorbant, dans notre cas à travers une cuve contenant le gaz à étudier. Un détecteur optique sert à mesurer la transmission au-delà de la cuve.

Le laser est modulé, en courant ou en température, pour faire varier sa longueur d'onde sur la raie à laquelle on s'intéresse. Cette modulation est en général une modulation triangulaire de courant. La deuxième voie du montage optique (voie (B)) contient un étalon optique qui va permettre d'établir la variation de nombre d'onde obtenue par la modulation du laser. Cette méthode ne permet donc pas de pointer la position des raies en nombre d'onde, mais elle permet de connaître la largeur d'une raie.

Les éléments optiques que nous utilisons sont des cuves munies de fenêtres de BaF₂. Deux étalons Fabry-Pérot confocaux d'intervalle spectral libre similaire (9,45 et 9,49mK¹) ont été utilisés pour l'établissement de l'échelle de nombre d'onde. Un étalon Fabry-Pérot confocal est constitué par une cavité limitée par deux miroirs sphériques de même rayon de courbure

¹1mK=0,001cm⁻¹.

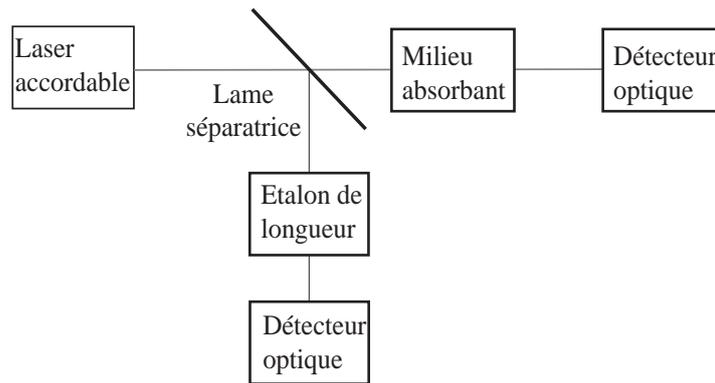


FIG. 4.1 – Schéma simplifié d'un montage de spectroscopie directe.

R . La distance entre les miroirs est également R . De la sorte, tout rayon parallèle à l'axe optique mais pas nécessairement situé sur cet axe va effectuer un trajet en huit comme le montre la figure 4.2 et ressortir parallèle à l'axe, facilitant ainsi le réglage optique.

Lames séparatrices et lentilles sont généralement en séléniure de Zinc $ZnSe$, matériau possédant un spectre de transmission fort dans l'infrarouge ; sa bande passante s'étend de $0,6 \mu m$ à $20 \mu m$.

Le fait que les longueurs d'onde à détecter se situent dans l'IR moyen pose un autre problème : le choix du détecteur optique. Les détecteurs sont moins sensibles dans l'IR moyen que dans l'IR proche. Les détecteurs utilisés dans ces expériences sont des détecteurs $HgCdTe$ commerciaux fonctionnant à la température de l'azote liquide. Ils sont vendus montés dans de petits cryostats pouvant tenir la température une demi-journée. Ceci introduit une contrainte supplémentaire sur les expériences. Mais ce sont des détecteurs très sensibles.

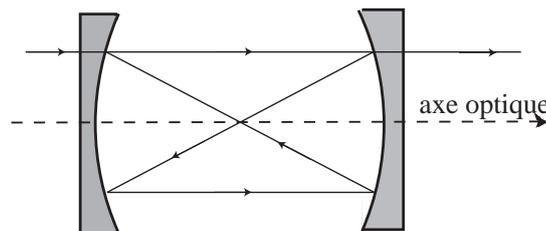


FIG. 4.2 – Schéma de principe d'un Fabry-Pérot confocal.

4.2 Traitement des résultats

L'exploitation des spectres a été faite à l'aide de deux logiciels développés par Bertrand Parvitte sous MATLAB.

Le premier logiciel, appelé *lin*, sert à établir l'échelle en nombre d'onde grâce à l'enregistrement du Fabry-Pérot (un enregistrement typique sur la voie (B) est montré sur la figure 4.3 A.). Les minima de transmission sont pointés, puis la variation en nombre d'onde

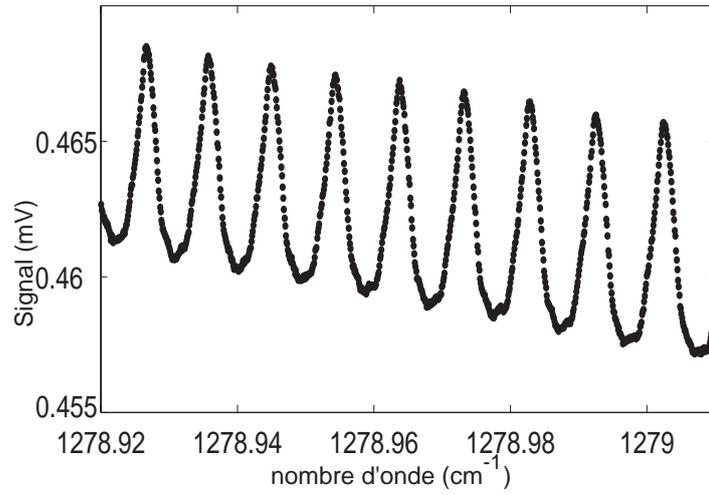
est ajustée par un polynôme d'ordre 3. En général, si la largeur du spectre enregistré est assez faible, le comportement d'une diode laser ou d'un QCL est proche d'une loi linéaire. Mais il peut être suffisamment différent pour qu'il soit important de tenir compte des ordres supérieurs du polynôme (la variation de longueur d'onde en température est en théorie une loi quadratique). L'enregistrement de la voie Fabry-Pérot permet de donner la largeur de la zone spectrale balayée par le laser, la position absolue sera donnée en pointant le sommet d'une raie d'absorption et en attribuant à ce point la position théorique donnée par la base HITRAN (en tenant compte éventuellement du déplacement spectral dû à la pression).

Il faut noter que l'enregistrement est fait sur la rampe descendante car le signal est plus stable sur cette partie de la rampe, peut-être à cause de problèmes d'échauffement du laser quand le courant monte.

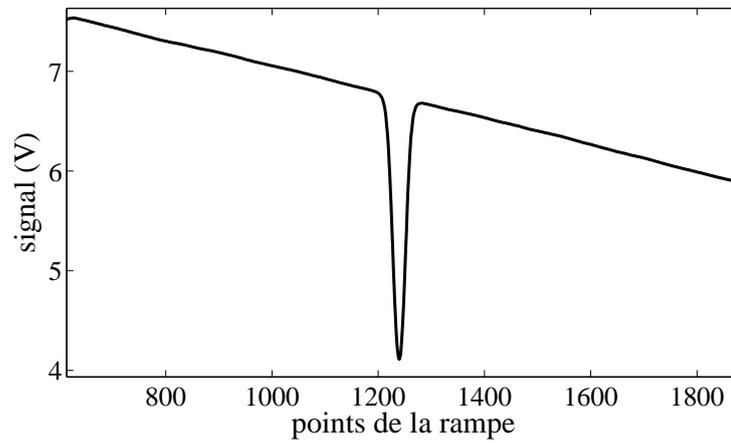
Le deuxième logiciel, *fitspec6*, permet l'ajustement du spectre par un spectre théorique. La première étape est de redresser le spectre. En effet, la figure 4.3 B. montre l'aspect d'un spectre enregistré "brut". La pente est due à la baisse de puissance du laser lorsque le courant d'injection décroît. La première étape est donc le redressement du spectre. La ligne de base est ajustée par un polynôme d'ordre 1 à 7 (généralement l'ordre 3 est un bon compromis) avec les parties à droite et à gauche de la raie. Ensuite la raie est ajustée à un profil de Voigt, de Rautian ou de Galatry, par une méthode de Levenberg Marquardt. Les paramètres ajustés sont la position de la raie pour corriger un éventuel décalage, la largeur de la raie et l'intensité. Peuvent également être ajustés les différents paramètres expérimentaux comme la pression, la température, la concentration du gaz, le niveau de 100% de transmission, ou encore le paramètre β qui intervient dans les profils de Rautian et Galatry. En général, la température et la pression sont des paramètres mesurés au cours de l'expérience. La concentration peut être ajustée dans le cas de mélanges réalisés directement dans la cuve et dont la concentration n'est pas connue avec précision.

La figure 4.3 C. montre le résultat de l'ajustement correspondant au spectre brut précédent 4.3 B. et au signal du Fabry-Pérot 4.3 A. La raie a été ici ajustée par un profil de Voigt, et le paramètre à calculer dans cet ajustement est l'intensité. Les paramètres expérimentaux tels que température et pression sont mesurés à chaque enregistrement.

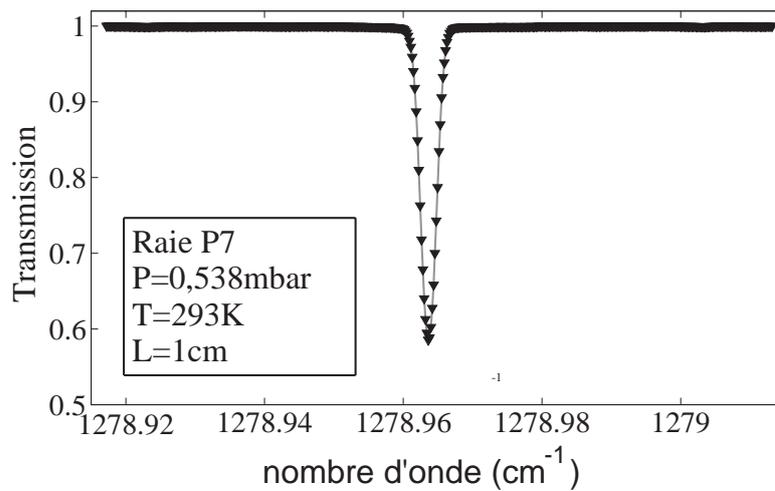
Ces méthodes de mesure et d'ajustement ont été utilisées pour deux séries de mesures de paramètres spectroscopiques : d'une part des mesures avec différentes diodes laser proche infrarouge pour le CO₂, d'autre part des mesures avec un QCL, pour le N₂O. L'utilité de ces deux types de sources n'est pas la même puisque, rappelons-le, les QCLs permettent d'atteindre une zone spectrale plus étendue que les diodes lasers et surtout d'atteindre les bandes d'absorption fondamentales de la plupart des gaz atmosphériques, ce qui est essentiel pour mesurer des gaz de concentration très faible dans l'atmosphère.



(A) *Enregistrement de la voie Fabry-Pérot, après établissement de l'échelle en longueur d'onde*



(B) *Signal brut de la voie (A)*



(C) *Ajustement du spectre précédent. Les triangles correspondent aux points expérimentaux et le trait continu au profil théorique ajusté.*

FIG. 4.3 – *Différentes étapes de la mesure d'un spectre, ici de N₂O.*

CHAPITRE 5

Mesures de paramètres spectroscopiques du dioxyde de carbone avec une diode laser proche infrarouge

5.1 Cadre de l'étude

5.1.1 Intérêt de la mesure du CO₂

Le dioxyde de carbone est le gaz atmosphérique le plus célèbre actuellement. Sa forte concentration atmosphérique en fait l'un des plus importants gaz à effet de serre (après H₂O), et le principal si on considère les gaz d'origine anthropique. Elle est en effet passée d'un niveau de 280ppm au début de la révolution industrielle à 375ppm aujourd'hui. Le phénomène est d'autant plus préoccupant que cette augmentation est à l'origine d'une rétroaction positive, c'est-à-dire que l'augmentation de CO₂ liée aux combustions entraîne une augmentation de la température à la surface de la Terre, qui entraîne à son tour une libération accrue de CO₂ par les roches et les océans car la solubilité du CO₂ dans l'eau diminue avec la température.

La concentration atmosphérique de CO₂ est donc surveillée attentivement, et les méthodes spectroscopiques pour ce faire sont nombreuses. La grande quantité de CO₂ présente dans l'air fait qu'il est relativement aisé de la mesurer avec précision, même en utilisant des lasers proche infrarouge. Par exemple, des diodes lasers ont déjà été utilisées par Georges Durry pour des mesures atmosphériques lors de campagne ballon [78]. L'intérêt de la détection directe, nous l'avons vu, est qu'il s'agit d'une méthode de mesure absolue. Pour ne pas biaiser ces mesures, il est nécessaire de connaître de façon très précise en absolu les paramètres moléculaires des raies utilisées. Ainsi est-il intéressant de remesurer les paramètres moléculaires des raies du CO₂.

Des mesures d'intensité de raie à haute résolution ont été réalisées parallèlement au GSMA

avec le spectromètre à transformation de Fourier (TF) de l'équipe d'Alain Barbe sur quatre bandes à $1,6 \mu\text{m}$ et $2\mu\text{m}$ et avec un spectromètre à diodes lasers infrarouges. Pour ce dernier différentes diodes lasers ont été utilisées pour couvrir à chaque fois une petite partie du domaine spectral étudié avec le spectromètre TF. Si ces dernières ne permettent d'atteindre qu'un nombre restreint de raies, elles restent très intéressantes car elles permettent des mesures à ultra-haute résolution. La comparaison des résultats obtenus avec les deux spectromètres permet de valider l'expérience. J'ai effectué les mesures d'intensité des raies accessibles avec l'une de ces diodes.

Plus récemment j'ai participé à des mesures avec une autre diode laser émettant près de $2 \mu\text{m}$ pour vérifier les paramètres spectroscopiques d'une raie utilisée par un instrument LIDAR différentiel hétérodyne développé au Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) de Palaiseau par Fabien Gibert. Ce type de mesures est très utile car il peut permettre de corriger des écarts introduits par des paramètres mal connus.

5.1.2 Bref rappel sur la spectroscopie du CO_2

Le CO_2 est une molécule linéaire symétrique, de groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Il possède donc trois modes de vibrations, dont un dégénéré, présentés sur la figure 5.1. Ces trois modes de vibrations sont les suivants :

- l'élongation symétrique q_1 de quantum d'excitation 1330 cm^{-1} et que l'on caractérise par le nombre quantique v_1 ;
- le pliage q_2 de quantum d'excitation $667,3 \text{ cm}^{-1}$ (nombre quantique v_2) ;
- l'élongation anti-symétrique q_3 de quantum d'excitation $2349,3 \text{ cm}^{-1}$ (nombre quantique v_3).

La vibration q_2 est deux fois dégénérée car le pliage peut se faire selon deux plans perpendiculaires différents. Elle entraîne donc l'apparition d'un moment cinétique parallèle ou anti-parallèle à l'axe de la molécule, que l'on caractérise par le nombre quantique l_2 qui peut en valeur absolue valoir $v_2, v_2 - 2, \dots, 0$ ou 1 .

Seules les deux dernières vibrations sont actives en infrarouge et correspondent d'ailleurs à de fortes bandes d'absorption. La première en effet n'entraîne pas de modification du moment dipolaire de la molécule. En Raman en revanche, seule la première vibration est active. Ceci respecte le principe d'exclusion mutuel [79] : pour une molécule triatomique linéaire possédant un centre d'inversion, aucune vibration fondamentale ne peut se produire à la fois en infrarouge et en Raman.

Quatre nombres quantiques caractérisent donc l'état quantique d'une molécule de CO_2 , et on note : $(v_1 v_2^{l_2} v_3)$.

Les spectres de CO_2 montrent également une structure rotationnelle particulière : il n'y a pas de transition correspondant aux nombres quantiques rotationnels pairs. Ceci s'explique par le rôle du spin nucléaire. Le spin nucléaire de l'oxygène ^{16}O ou ^{18}O est nul, la fonction d'onde totale de la molécule de CO_2 doit être totalement symétrique. Il n'est donc pas possible de construire une fonction d'onde avec J impair puisque cela imposerait une fonction de spin

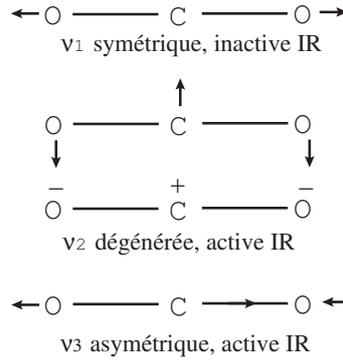


FIG. 5.1 – Modes de vibration du CO_2

nucléaire antisymétrique.

Enfin les spectres de CO_2 sont marqués par la présence de résonance de Fermi entre les niveaux vibrationnels. Lorsqu'une dégénérescence accidentelle existe entre deux niveaux de vibrations, c'est-à-dire lorsque leurs niveaux d'énergie sont proches, il peut y avoir mélange de ces états, ce qui forme une polyade. La séparation des niveaux apparaît alors comme supérieure à celle attendue, l'un des niveaux étant déplacé vers les fréquences supérieures et l'autre vers des fréquences inférieures, et les fonctions propres de ces états se mélangent. Ainsi peuvent apparaître des bandes dont l'intensité aurait dû être extrêmement faible. Le mélange des fonctions d'onde est d'autant plus grand que la différence d'énergie est petite. Mathématiquement, l'amplitude de la perturbation est fonction de :

$$W_{ni} = \int \psi_n^0 W \psi_i^{0*} d\tau. \quad (5.1)$$

où W est la matrice de la fonction de perturbation, totalement symétrique. La résonance de Fermi n'est donc possible que si les fonctions d'onde ψ_n^0 et ψ_i^0 ont la même symétrie. Dans le cas du CO_2 , les quanta de vibration q_1 et $2 \cdot q_2$ sont très proches, d'où l'existence de multiples polyades entre bandes de combinaison.

5.1.3 Diode laser

Les bandes accessibles avec le spectromètre TF sont au nombre de quatre : $(30^01)_{III} \leftarrow (00^00)$ et $(30^01)_{II} \leftarrow (00^00)$ près de $1,6 \mu\text{m}$ et $(20^01)_{III} \leftarrow (00^00)$ et $(20^01)_{II} \leftarrow (00^00)$ près de $2 \mu\text{m}^1$. Trois diodes lasers ont été utilisées pour recouvrir certaines parties de ce domaine spectral :

- une diode laser InGaAs commerciale fournie par Anritsu Inc et émettant près de 6240 cm^{-1} (1602 nm),
- une diode antimoniure à puits quantique fabriquée par le Centre d'Electronique et de

¹Les indices à droite des parenthèse traduisent la résonance de Fermi entre les niveaux (20^01) , (04^01) et (12^01) , c'est-à-dire que l'on se trouve dans une triade. Les indices I , II , et III sont utilisés pour désigner l'ordre dans la polyade, selon les énergies décroissantes.

Microoptoélectronique (nouvellement baptisé Institut d'Electronique du Sud) de Montpellier, émettant à 4873 cm^{-1} (2052 nm),

-une diode commerciale fournie par nanoplus GmbH, émettant autour de 4990 cm^{-1} (soit 2004 nm).

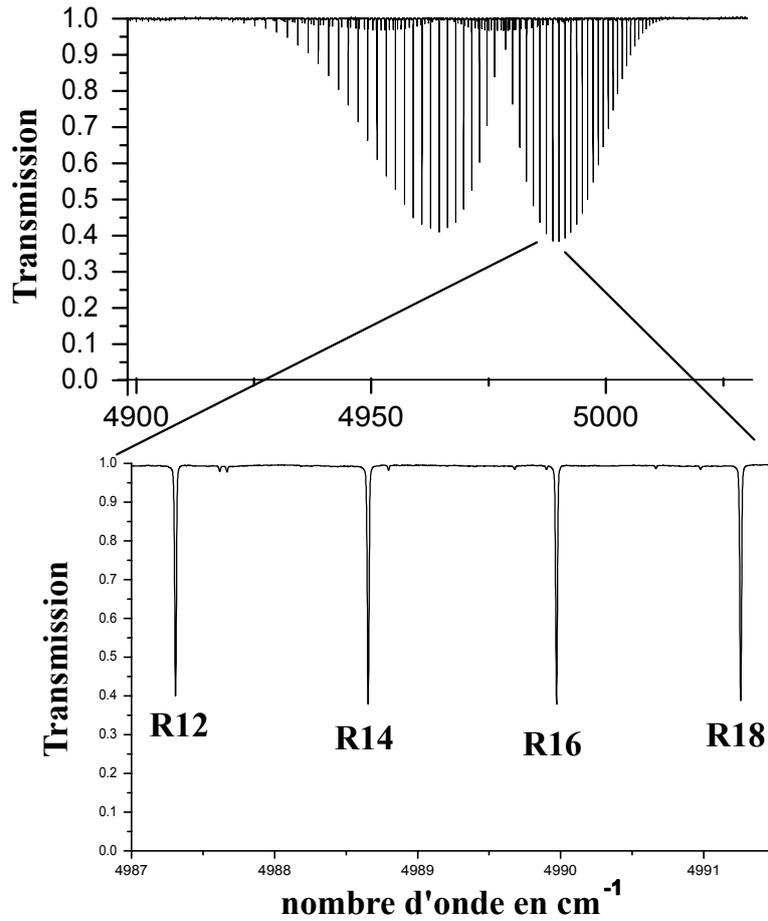


FIG. 5.2 – Spectre expérimental de la bande de CO_2 obtenu avec le spectromètre à transformation de Fourier de Reims (résolution $0,008\text{ cm}^{-1}$), avec une lampe au tungstène, une longueur de parcours de $31,19\text{ cm}$ et une pression de $13,49\text{ mbars}$ de CO_2 pur. En bas on a représenté un zoom sur les quatre raies appartenant au domaine spectral d'émission de la diode laser.

C'est cette dernière que j'ai utilisée pour remesurer les intensités de quatre raies de la bande $(20^01)_{II} \leftarrow (00^00)$. La diode est DFB, donc monomode. Le courant de fonctionnement maximum est de 80 mA , et la température de 40°C . La puissance en sortie est de l'ordre du

mW (avec une puissance maximale de 3mW selon les données constructeur). Cette diode est montée sur un module commercial équipé d'un élément Peltier pour la stabilisation de la température du laser. La zone spectrale exacte s'étend de 4987 à 4992 cm^{-1} .

La bande $(20^01)_{II} \leftarrow (00^00)$ accessible avec la diode est montrée sur la figure 5.2. Il s'agit là d'un spectre expérimental enregistré à Reims, avec le spectromètre (TF). Les quatre raies montrées sur la figure du bas sont aussi enregistrées ici avec le spectromètre TF, mais elles correspondent à celles qui sont accessibles avec notre diode : il s'agit des raies R12 à R 18. Certains paramètres spectroscopiques, issus de la base de données HITRAN 2004, sont donnés dans le tableau 5.1 : le nombre d'onde au centre de la raie, l'intensité de la raie, l'énergie du niveau inférieur et le coefficient d'auto-élargissement avec la pression.

TAB. 5.1 – Paramètres des raies dans la base de données HITRAN 2000

raie	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$	E_0 (cm^{-1})	auto-élargissement $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$
R12	4987,308758	$1,271.10^{-21}$	60,87090	0,0762
R14	4988,655203	$1,323.10^{-21}$	81,94010	0,0747
R16	4989,971943	$1,332.10^{-21}$	106,12970	0,0734
R18	4991,258945	$1,303.10^{-21}$	133,43930	0,0722

5.2 Montage expérimental

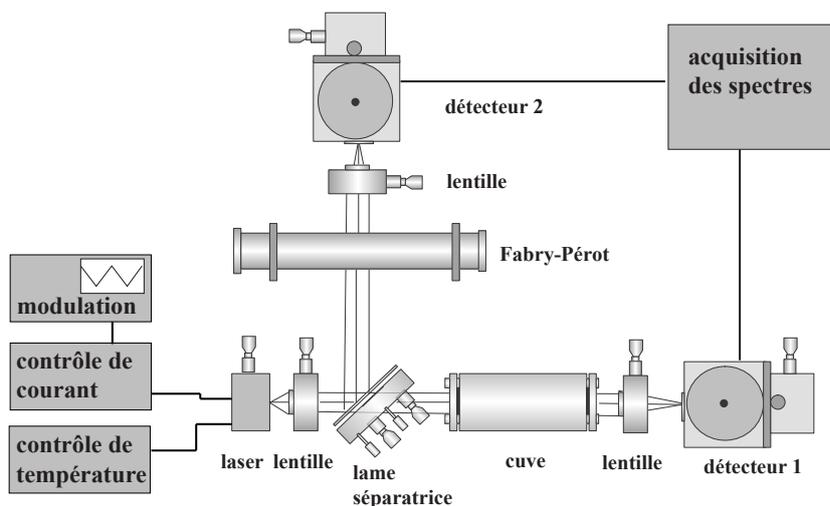


FIG. 5.3 – Principe du montage expérimental

Le montage expérimental est montré sur la figure 5.3. Le principe est simple : le faisceau du laser est séparé en deux parties par une lame séparatrice de ZnSe. Une lentille également

en ZnSe (focale 25mm dans l'infrarouge) permet de transformer le faisceau divergent de la diode en un faisceau quasi-parallèle. La première partie du faisceau traverse une cuve de longueur 9,8cm, contenant une certaine pression de CO₂, où une certaine partie de l'intensité lumineuse sera absorbée. Il est ensuite refocalisé sur un détecteur InGaAs, fonctionnant à température ambiante. La deuxième voie du montage comprend un Fabry-Pérot confocal sphérique d'intervalle spectral libre 9,45mK, puis une lentille qui refocalise le faisceau sur un deuxième détecteur InGaAs.

Le laser est contrôlé en température et en courant et une modulation lente (100Hz) du courant va faire varier la longueur d'onde pour balayer le spectre. Cette modulation est ajoutée au courant de consigne grâce à un générateur de fonction Agilent modèle 32220A (20MHz). La modulation est triangulaire et le spectre est enregistré sur la rampe descendante. Le courant utile est typiquement de 35mA, avec une rampe de quelques mA.

L'acquisition des données se fait avec un oscilloscope numérique, avec une résolution de 11 bits. Quatre voies sont enregistrées :

- voie A : signal du détecteur 1, après amplification,
- voie B : signal du détecteur 2, après amplification,
- voie C : signal du détecteur 1 quand il n'y a pas de gaz dans la cuve
- voie D : rampe provenant du générateur Agilent.

Pour diminuer le bruit sur les spectres, 250 scans sont acquis successivement, puis moyennés.

Des pressions de 7 à 250 mbars de CO₂ pur ont été introduites dans la cuve. Le gaz utilisé est un gaz de haute pureté fourni par Air Liquide. La pression est mesurée par des manomètres de marque Baratron avec une pleine échelle 10 Torr et 1000 Torr, et une incertitude sur la lecture de 0,5% (760 Torr = 1013,25 mbars). La température est mesurée avec un thermomètre à mercure et l'incertitude correspondante est estimée à 1°C. Les mesures sont faites à température ambiante (21°C environ).

5.3 Résultats

Seules les intensités ont été remesurées à partir des spectres obtenus.

Les pressions utilisées donnent des spectres dans les conditions de pression intermédiaire où les profils de Lorentz et de Doppler jouent tous deux. Le profil de Voigt a donc été utilisé pour ajuster les spectres et calculer une intensité de raie. Un exemple d'ajustement est montré sur la figure 5.4. On constate que l'allure du résidu est totalement satisfaisante. Les profils de Rautian et de Galatry ont cependant été également testés, mais les résultats d'intensité calculé selon les trois types d'ajustements sont généralement peu différents (moins de 1%). C'est pourquoi les raies ont généralement été ajustée avec un profil de Voigt.

Le tableau 5.2 montre les résultats obtenus pour les quatre raies avec la précision expérimentale, prise comme l'écart-type de l'ensemble des intensités obtenues par chaque série de mesures.

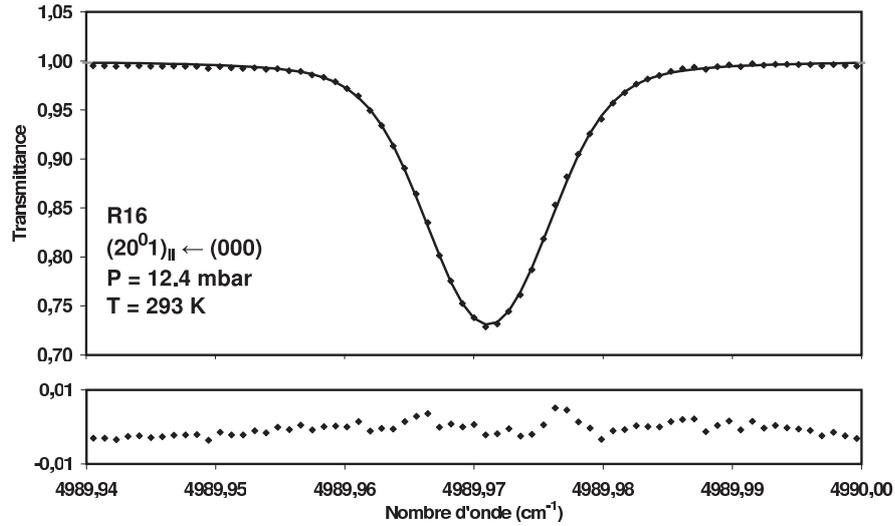


FIG. 5.4 – Exemple de spectre ajusté et son résidu = spectre théorique - spectre calculé (partie inférieure)

TAB. 5.2 – Intensités remesurées des quatre raies de CO_2

Transition	intensité ($cm^{-1}/(molecule\ cm^{-2})$)	précision
R12	$1,23 \cdot 10^{-21}$	3%
R14	$1,30 \cdot 10^{-21}$	2%
R16	$1,30 \cdot 10^{-21}$	2%
R18	$1,28 \cdot 10^{-21}$	2%

5.4 Comparaison avec des spectres obtenus par TF et avec la littérature

Les résultats précédents ont été comparés non seulement aux résultats obtenus par transformée de Fourier au sein du laboratoire, mais aussi aux données disponibles sur cette zone spectrale par les travaux d'autres équipes, en particulier les données d'HITRAN [3], celles de Tashkun [80] obtenues par des calculs utilisant l'approche de l'opérateur effectif et celles de Valero [81] obtenues avec un spectromètre TF. On voit que les résultats sont très proches, les plus élevés étant les calculs théoriques de Tashkun et les plus faibles les nôtres. Cependant l'écart maximal est de 3% pour la raie R12 entre notre valeur et celle d'HITRAN et de moins de 5% sur cette même raie avec les calculs de Tashkun. L'écart est plus généralement de 2% entre nos mesures et celles d'HITRAN. Comme 2% correspond aussi à l'incertitude expérimentale, on voit qu'on a clairement une bonne correspondance. Une très bonne correspondance est aussi trouvée avec les mesures du spectromètre TF. Globalement ces séries de mesures tendent à prouver que les valeurs de la base HITRAN sont fiables dans ce domaine.

TAB. 5.3 – Comparaison entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres techniques

Transition	intensité ($10^{-21}\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$)				
	Mesures DL	Mesures TF	Valero et al. [81]	Hitran 2004 [3]	CDSC 2003 [80]
-	1,23	1,26	1,27	1,27	1,29
R12	1,30	1,32	-	1,32	1,34
R14	1,30	1,30	1,33	1,33	1,35
R16	1,28	1,29	1, 30	1, 30	1, 32

5.5 Autres bandes étudiées

Dans le même travail, un certain nombre de raies des bandes $(30^01)_{III} \leftarrow (00^00)$ et $(20^01)_{III} \leftarrow (00^00)$ ont été remesurées respectivement avec la diode laser d'Anritsu et la diode à antimoniure par l'équipe Spectroscopie Laser Infrarouge. Il est intéressant également de comparer les résultats obtenus sur ces domaines spectraux avec le spectromètre TF, le spectromètre à DL et les données de la base HITRAN. Ces résultats sont résumés dans le tableau 5.4.

On voit dans ce tableau que globalement, sur l'ensemble des raies étudiées, les résultats obtenus par le spectromètre TF et les nôtres sont en bon accord ; nos valeurs sont en général à moins de 2% en dessous de celles du spectromètre TF sauf pour quelques raies. En revanche la comparaison aux données d'HITRAN et à celles du CDSC montrent des écarts plus variables. Sur le domaine que j'ai étudié, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les valeurs de la base de données HITRAN restent en relativement bon accord avec les résultats obtenus à Reims, et les données du CDSC apparaissent légèrement trop fortes par rapport aux nôtres. Sur les deux autres domaines spectraux accessibles en revanche, les valeurs d'HITRAN semblent très surestimées si on les compare aux résultats de Reims et aux valeurs du CDSC.

TAB. 5.4 – Comparaison entre nos résultats d'intensité, les résultats TF et les données d'HI-TRAN sur toutes les bandes. Domaine I : $(20^01)_{II} \leftarrow (00^00)$ près de 4990 cm^{-1} (mon travail), domaine II : $(20^01)_{III} \leftarrow (00^00)$ près de 4873 cm^{-1} , domaine III : $(30^01)_{III} \leftarrow (00^00)$ près de 6240 cm^{-1} . Diff représente la différence entre les autres résultats et nos résultats DL, en pourcentage.

	-	DL	TF	diff (%)	Hitran 2004 [3]	diff (%)	CDSC 2003 [80]	diff (%)
		intensité ($10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$)						
domaine I	R12	1,23	1,26	2,4%	1,27	3,3%	1,29	4,9%
	R14	1,30	1,32	1,5%	1,32	1,5%	1,34	3,1%
	R16	1,30	1,30	0%	1,33	2,3%	1,35	3,9%
	R18	1,28	1,29	0,8%	1,30	1,6%	1, 32	3,1%
		intensité ($10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$)						
II	R26	2,05	2,00	-2,5%	2,30	12,2%	2,05	4,7%
		intensité ($10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$)						
domaine III	R6	1.07	1.10	2,8%	1.13	5,6%	1.12	4,7%
	R8	1.34	1.34	0%	1.38	5,6%	1.36	4,7%
	RI0	1.55	1.54	-0,6%	1.58	1,9%	1.55	0%
	R12	1.67	1.67	0%	1.72	3%	1.69	1,2%
	R14	1.74	1.75	0,6%	1.81	5,8%	1.76	1,7%
	R16	1.77	1.77	0%	1.84	4%	1.78	0,6%
	RI8	1.72	1.73	0,6%	1.82	5,8%	1.75	1,7%
	R20	1.64	1.66	1,2%	1.75	6,7 %	1.67	1,8%
	R22	1.53	1.56	2%	1.65	7,8%	1.56	2%
	R24	1.40	1.42	1,4%	1.51	7,9%	1.43	2,1%
	R26	1.23	1.27	3,2%	1.36	10,6%	1.28	4,1%
	R28	1.07	1.11	3,7%	1.20	12,1%	1.12	4,7%
	R30	0.935	0.961	2,9%	1.04	11,2%	0.961	2,8%

5.6 Mesure de paramètres de raie pour valider des profils LIDAR

J'ai participé à une nouvelle étude sur un domaine spectral très proche qui a été réalisée plus récemment (trois raies de la bande $(20^01)_{III} \leftarrow (00^00)$ autour de 4843 cm^{-1}). Ce travail a été mené par Lilian Joly, du GSMA, en collaboration entre le Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) de Palaiseau. Le but de cette série de mesures était de vérifier les paramètres spectroscopiques de la raie P12 utilisée par le LIDAR du LMD pour réaliser des mesures dans la couche limite atmosphérique. Lors d'une comparaison entre les mesures du LIDAR et des mesures *in situ* par chromatographie, une large différence (environ 12%) est apparue. Or cette différence peut s'expliquer par une méconnaissance des paramètres spectroscopiques puisque les valeurs utilisées étaient celles de la base HITRAN et on voit que dans cette région spectrale, une différence de 12% environ avait été trouvée entre la mesure de l'intensité de la raie R26 entre la valeur d'HITRAN et la mesure par DL. Pour des applications atmosphériques réelles, le but actuel est d'atteindre le % en précision absolue de mesure, ce qui est encore loin d'être la précision offerte par la base HITRAN. D'où l'intérêt d'une nouvelle série de mesures sur ce domaine spectral.

L'intensité, le coefficient d'autoélargissements et le coefficient d'élargissement par l'air ont été remesurés pour les raies P8, P10 et P12. Je ne décrirai pas plus la mesure des coefficients d'élargissements car je n'ai pas participé à cette partie de l'expérience et qu'en revanche le principe sera largement présenté au chapitre suivant. Pour cette expérience, une diode laser commerciale de Nanoplus GmbH, DFB, fonctionnant à température ambiante, a été utilisée. Le principe de la mesure des intensités est exactement la même que précédemment, avec une cuve de longueur 31,24 cm (les mesures d'élargissement ont été effectuées avec une cuve multi-passage de 24 m de parcours).

La figure 5.5 montre l'enregistrement obtenu sur la raie P12 à une pression de 70 mbar de gaz pur, où l'on ajuste l'intensité. Deux résidus sont ici montrés qui correspondent à un ajustement par le profil de Voigt et un ajustement par le profil de Rautian. Dans ce cas, on voit que le profil de Rautian permet un meilleur ajustement et, de plus, la différence obtenue sur les intensités est inférieure à 2%. Cependant, comme la précision recherchée est de moins de 1%, cette différence n'est plus négligeable et tous les enregistrements ont été traités avec les deux profils. Les mesures ont été faites avec beaucoup de soins pour atteindre la précision voulue.

Le tableau 5.5 présente les résultats obtenus sur les trois raies avec un ajustement par un profil de Voigt et un ajustement par un profil de Rautian, et les compare aux résultats obtenus par le spectromètre TF lors de l'étude précédente, et aux études d'autres équipes. On voit qu'en traitant les profils enregistrés par un profil de Voigt comme généralement fait dans la littérature, nous retrouvons des intensités en excellent accord avec aussi bien les mesures du spectromètre TF de Reims que les mesure de Toth (également avec un spectromètre TF). En revanche l'écart entre nos données et les données de la base HITRAN est supérieur à 11%.

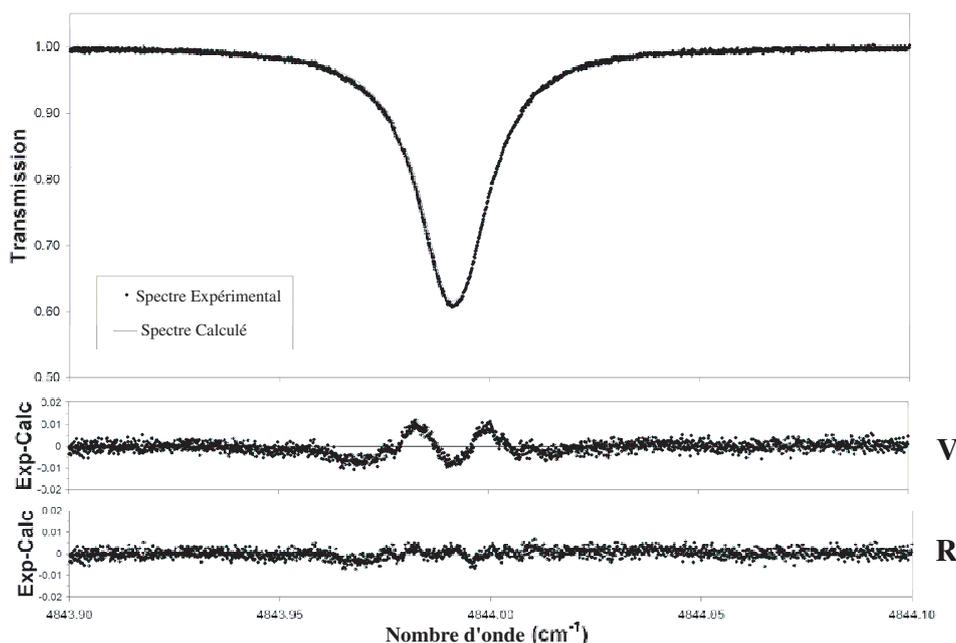


FIG. 5.5 – Spectre de la raie P12 à $P=70\text{mbars}$ avec un parcours de 32cm . L'ajustement a été effectué avec un profil de Voigt et un profil de Rautian, et les résidus montrent en bas la qualité de chacun de ces modèles pour cet exemple de mesure. Le résidu dans la cas du profil de Rautian est meilleur.

Les valeurs obtenues avec un ajustement par un profil de Rautian sont légèrement plus proches de celles d'HITRAN, mais l'écart reste supérieur à 9%.

La mesure du coefficient d'élargissement a donné également des résultats différents de ceux d'HITRAN, mais l'écart est moindre (au maximum 5%). Le type de profil utilisé pour l'ajustement est très important pour le calcul de l'auto-élargissement mais joue peu pour les coefficients d'élargissement par l'air.

Les spectres enregistrés par le LIDAR du LMD ont été retraités avec nos paramètres spectroscopiques. La figure 5.6 montre la variation de concentration de CO_2 obtenue avec les paramètres d'HITRAN, les nôtres selon les types de profil et ceux du spectromètre TF. Clairement, la comparaison avec les mesures par chromatographie montrent que la base HITRAN n'est pas bonne sur ce domaine spectral. Une excellente correspondance est obtenue entre les données LIDAR et les mesures par chromatographie si on utilise les paramètres de l'ajustement par un profil de Rautian, ce qui est tout-à-fait logique puisque ce type de profil permet d'obtenir le meilleur ajustement.

En conclusion, ce type de comparaison montre l'intérêt des mesures de paramètres spectroscopiques à très haute résolution par des spectromètres à diodes lasers accordables. La comparaison entre ces mesures et les calculs théoriques ou d'autres types de mesures comme les mesures TF permet de valider les résultats et d'augmenter la précision des bases de données, essentielle pour les utilisations ultérieures par les atmosphéristes. La vérification des paramètres spectroscopiques peut expliquer certaines erreurs obtenues lors des campagnes de

TAB. 5.5 – Intensités obtenues sur les raies P8 à P12 de la bande $(20^{01})_{III} \leftarrow (00^{00})$ avec ajustement par profil de Voigt et par profil de Rautian, et comparaison aux résultats présentés dans la littérature. DL, ce travail avec diode laser, TF les résultats du spectromètre TF de Reims.

t

		intensité ($10^{-22}\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$)								
		DL	HITRAN	Diff	CDS [80]	diff	TF	diff	Toth [82]	diff
Voigt	P12	2,433± 0,006	2,606	11,2%	2,511	7,2%	2,350± 0,043	0,3%	2,340± 0,022	-0,1%
	P10	2,125± 0,013	2,372	11,6%	2,278±	7,2%	2,139± 0,043	0,7%	2,125± 0,022	0,0%
	P8	1,839± 0,013	2,043	11,1%	1,955	6,3%	1,838± 0,037	0,1%	1,825± 0,019	0,8%
Rautian	P12	2,141± 0,017	2,372	10,8%	2,278	6,4%				
	P10	2,141± 0,017	2,372	10,8%	2,278	6,4%				
	P8	1,867± 0,019	2,043	9,4%	1,955	4,7%				

mesures comme cela a été le cas pour les mesures de concentration de CO₂ par LIDAR par Fabien Gibert à Palaiseau.

Ces travaux ont fait l'objet de deux publications, l'une sur la comparaison entre les mesures par spectromètre TF et DL, l'autre pour la vérifications des paramètres de raies utilisées par le LIDAR du LMD, parues à JQSRT :

L. Régalia, V. Zéninari, B. Parvitte, A. Grossel, X. Thomas, P. von der Heyden, G. Durry. A complete study of the intensities of four bands of CO₂ around 1.6 and 2.0 μm : a comparison between Fourier transform and diode laser measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 101, 325-338, 2006.

L. Joly, F. Gibert, B. Grouiez, A. Grossel, B. Parvitte, G. Durry, V. Zéninari. A complete study of CO₂ line parameters around 4845 cm^{-1} for Lidar applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109, 426-434, 2008.

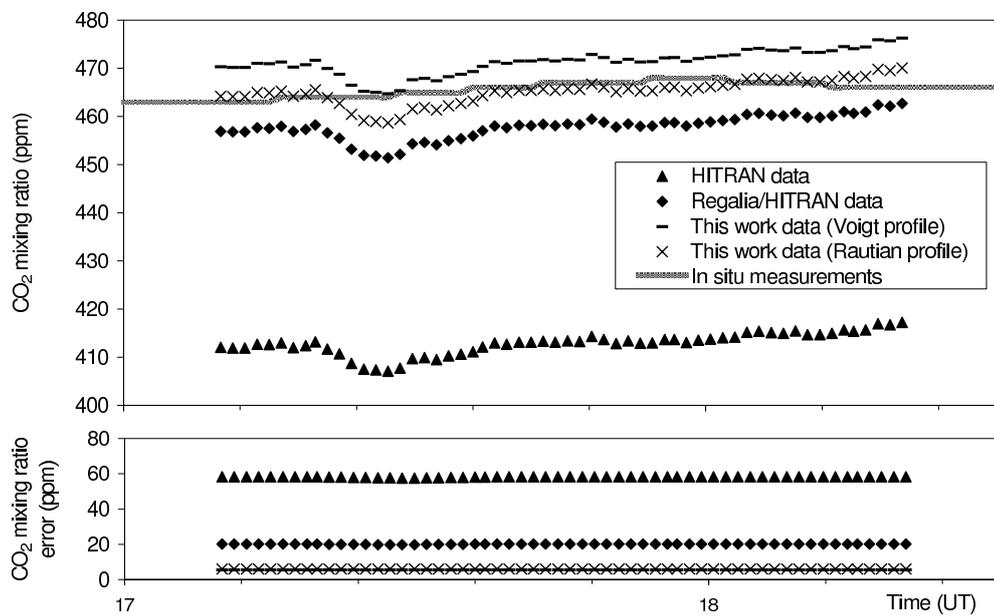


FIG. 5.6 – Concentrations calculées à partir des mesures du LIDAR avec les différents paramètres spectroscopiques.

CHAPITRE 6

Mesures de paramètres spectroscopiques du protoxyde d'azote (N_2O) avec un laser à cascade quantique

Les lasers à cascade quantique sont des sources très intéressantes pour les mesures spectroscopiques à très haute résolution. Ainsi, dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement (LPCE UMR CNRS) d'Orléans, le laser sbcw 689 a-t-il été utilisé pour la mesure expérimentale des intensités et du coefficient d'élargissement de cinq raies de la bande ν_1 du protoxyde d'azote. Le but était de vérifier les paramètres spectroscopiques de la base de données HITRAN et d'expliquer éventuellement une source de biais possible des mesures de profils verticaux de concentration obtenus par l'instrument SPIRALE embarqué sous un ballon stratosphérique. Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme national "Les enveloppes fluides et environnement" - CHimie ATmosphérique, et financé à hauteur de 10 keuros en 2006-2007.

6.1 Cadre de l'étude

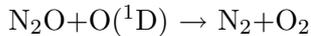
6.1.1 Intérêt atmosphérique du protoxyde d'azote

Le protoxyde d'azote, de formule chimique N_2O , est avec le dioxyde de carbone et le méthane l'un des principaux gaz à effets de serre dont la concentration dans l'atmosphère a été profondément modifiée par les activités anthropiques. Si le CO_2 est le plus connu, et le plus important à cause de sa "forte" concentration atmosphérique (de l'ordre de 370ppm), le méthane et le protoxyde d'azote jouent également un rôle très important par leur forte absorption de la lumière infrarouge : le méthane a un pouvoir d'effet de serre vingt-cinq fois supérieur à celui du dioxyde de carbone et le protoxyde d'azote trois cent dix fois supérieur.

Ceci explique l'intérêt de connaître les émissions de N_2O , malgré sa concentration nettement plus faible : entre 310 et 320ppb dans la basse troposphère [83]. Cette concentration est cependant en augmentation régulière depuis plus d'un siècle.

L'origine du N_2O est essentiellement liée à l'agriculture : 70% du N_2O émis provient des échanges sol-atmosphère. Les sources de N_2O sont diverses : engrais azotés, fumiers et décomposition des chaumes, mais la production dépend d'un grand nombre de paramètres encore mal connus : la nature du sol, l'utilisation de ce sol, le climat, l'irrigation, le type d'engrais... [83]. La prise en compte de ce gaz dans les modèles climatiques nécessite une bonne connaissance des sources et puits, ce qui explique l'intérêt actuel pour la mesure du N_2O .

Le protoxyde d'azote a une longue durée de vie dans la troposphère (120 ans). Dans la stratosphère, il réagit avec l'oxygène produit par la destruction photochimique de l'ozone selon la réaction :



Il a donc été utilisé depuis longtemps comme un traceur passif de la dynamique des masses d'air. En particulier la variation des profils atmosphériques de CH_4 et de N_2O avec la latitude peut aider à comprendre les processus d'entraînement des masses d'air dans les tropiques [84].

6.1.2 Méthodes de mesure atmosphériques

Les campagnes de mesures avec des ballons stratosphériques sont très intéressantes pour la connaissance des profils verticaux des différentes molécules constituant l'atmosphère. D'autre part, des cartes de concentrations des différentes espèces atmosphériques sont obtenues quotidiennement par les mesures satellitaires. Celles-ci présentent l'avantage d'offrir une très bonne couverture géographique de mesures, mais la résolution verticale est faible car elle ne peut être obtenue que par des programmes d'inversion complexes à partir de colonnes intégrées. La comparaison entre les différentes mesures réalisées *in situ* ou à distance apporte des renseignements complémentaires sur la répartition et l'évolution des espèces chimiques dans l'atmosphère.

En particulier, les mesures *in situ* réalisées par des spectromètres embarqués sous ballons stratosphériques ou embarqués dans des avions permettent la validation des spectromètres satellitaires et des programmes de traitement de données. Ainsi les campagnes ballons, si elles sont par nature très localisées, permettent à la fois de connaître avec une grande résolution verticale les profils atmosphériques et de valider les données enregistrées par les appareils de mesure satellitaires.

6.1.3 L'instrument SPIRALE

SPIRALE (acronyme pour SPectroscopie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués) est un spectromètre permettant avec plusieurs diodes lasers accordables (six dans sa version définitive) de mesurer un certain nombre d'espèces chimiques atmosphériques à différentes longueurs d'onde dans l'infrarouge (de 3 à 10 μm). Il est constitué d'une cuve de Herriott

de 3,5 m de long permettant un très grand parcours optique (selon les configurations, le parcours varie de 300m à 544m, avec respectivement de 86 à 156 passages). Différentes voies permettent de faire passer les différents faisceaux lasers, mais tous ont la même longueur de parcours, ce qui implique que pour mesurer des gaz de concentrations très différentes (de quelques ppm pour l'ozone à quelques ppt pour le NO_2 et le HCl) il faut choisir avec soin les transitions et adapter l'intensité à la molécule d'intérêt.



FIG. 6.1 – Lancement du ballon portant la nacelle qui contient l'instrument SPIRALE à Térésina en 2005.

Un grand nombre d'espèces de courtes ou longues durée de vie peuvent ainsi être mesurées à la fois : CO , O_3 , CO_2 , HCl , N_2O , CH_4 , COF_2 , HOCl , NO , H_2O_2 , OCS , NO_2 , HNO_3 jusqu'à 35 km d'altitude environ avec une résolution verticale de quelques mètres. L'ensemble de l'appareil de mesure fait 500kg (de façon à pouvoir être embarqué sous ballon stratosphérique). Une description précise de ce spectromètre peut être trouvée dans l'article de Guy Moreau [85].

La mesure du N_2O a été assurée par différentes diodes à sels de plomb qui ont permis d'atteindre la bande fondamentale ν_1 . Des résultats intéressants ont déjà été obtenus : ce spectromètre permet de réaliser des études de la structure verticale de la troposphère et de la stratosphère ; il a aussi permis de participer à des campagnes de validation de l'instrument MIPAS embarqué sur le satellite ENVISAT. Différents vols ont déjà eu lieu : à Kiruna (Suède, $67,5^\circ \text{N}$), à l'Aire sur Adour (France, $43,4^\circ \text{N}$), à Gap (France, $44,3^\circ \text{N}$) et à Teresina (Brésil, $5,08^\circ \text{S}$). La figure 6.2 montre des profils obtenus avec SPIRALE lors de campagnes ballon

à l'Aire sur Adour en octobre 2002 et Kiruna en janvier 2003.

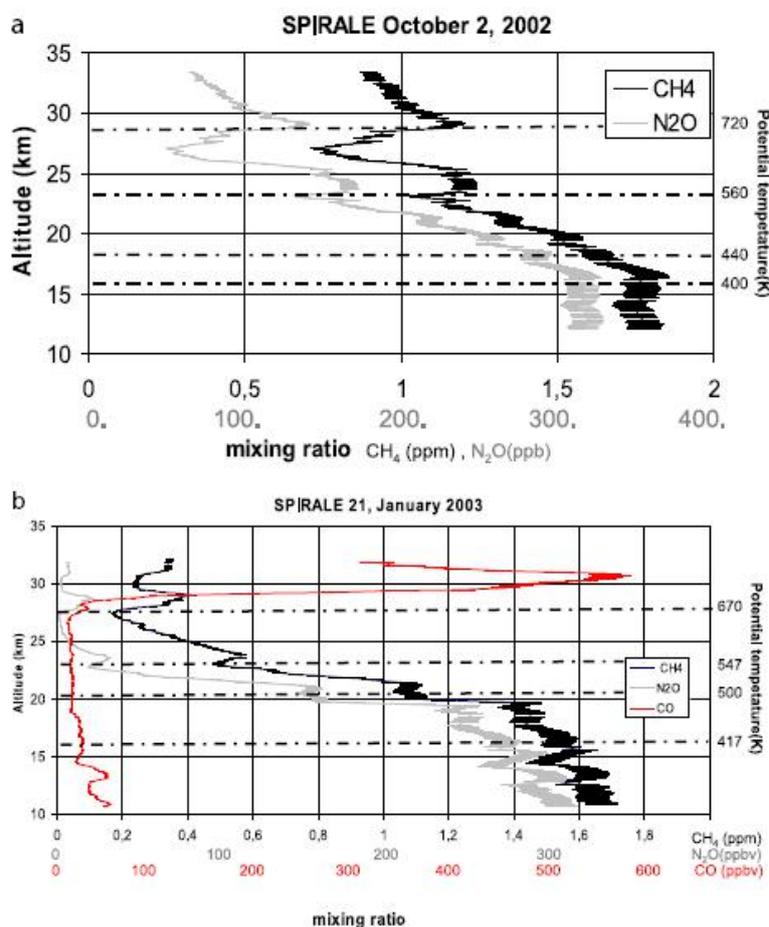


FIG. 6.2 – Profils verticaux de méthane et de protoxyde d'azote enregistré par l'instrument SPIRALE lors de campagnes ballon : en haut à l'Aire sur Adour le 2 octobre 2002, en bas à Kiruna (Suède) en janvier 2003 [86]

Cependant certains résultats obtenus avec une diode à sels de plomb émettant à 1277 cm^{-1} à Térésina le 22 juin 2005 ont montré une concentration de N_2O forte, jusqu'à la stratosphère. Les concentrations attendues sont de l'ordre de 320ppb au maximum, avec une diminution lente avec l'altitude au moins à partir de la tropopause.

Or les conditions d'enregistrement de cette campagne de mesure étaient particulières : la température atmosphérique était extrêmement basse. Le minimum enregistré est de -80°C environ à la tropopause. La première hypothèse pour expliquer des mesures de concentration trop fortes comme ici est une mauvaise connaissance des paramètres spectroscopiques de la raie utilisée. En particulier, on pouvait penser à remettre en question la dépendance en température de l'élargissement collisionnel (l'intensité est en effet bien connue pour des bandes fondamentales et des molécules linéaires comme le protoxyde d'azote). Cette idée semblait d'autant mieux se justifier que les mesures de méthane par exemple, enregistrées simultanément avec le même laser semblent correctes.

C'est pourquoi j'ai réalisé une série de mesures pour vérifier les paramètres moléculaires : élargissements par l'air et coefficient n de dépendance en température de l'élargissement afin d'infirmier ou de confirmer cette hypothèse. Dans la même expérience j'ai aussi remesuré les intensités des raies.

6.1.4 Rappel sur la spectroscopie du protoxyde d'azote

Le N_2O est également une molécule linéaire, ce que traduit sans doute possible la structure rotationnelle des bandes d'absorption dans l'infrarouge. Les trois bandes fondamentales de cette molécule se situent à $1285,0\text{cm}^{-1}$ (mode de vibration ν_1), à $588,8\text{cm}^{-1}$ (mode de vibration ν_2) et à $2223,5\text{cm}^{-1}$ (mode de vibration ν_3). La structure de cette molécule semble être très proche de celle du CO_2 puisque le nombre d'électrons est le même. Cependant les trois bandes citées ci-dessus sont toutes trois actives dans l'infrarouge, la plus intense étant la ν_2 . Elles apparaissent toutes trois en spectroscopie Raman, les bandes ν_1 et ν_3 fortement, la ν_2 faiblement.

D'après le principe d'exclusion mutuelle, ceci signifie que la molécule N_2O ne peut pas avoir de centre d'inversion ; elle n'est donc pas symétrique, mais de la forme N-N-O. Elle est par conséquent du groupe de symétrie $C_{\infty v}$.

La bande ν_1 est centrée à 1285 cm^{-1} . Elle est fréquemment utilisée pour la détection du N_2O , bien que n'étant pas la plus intense, parce qu'elle présente plusieurs avantages : elle est facilement accessible aujourd'hui car cette région spectrale est relativement bien desservie par les lasers à cascade quantique ; elle coïncide avec des absorptions d'autres molécules d'intérêt atmosphériques, en particulier le méthane (cf chapitre 9). La figure 6.3 montre les deux branches très régulières de cette bande fondamentale. Il s'agit d'une bande d'absorption très forte (la raie la plus intense de la branche P à 296K, la raie P15, possède selon les données d'HITRAN une intensité de $1,552 \cdot 10^{-19}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$). L'absorption calculée sur la figure 6.3 correspond donc à un parcours de 2mm seulement, un parcours plus grand avec du N_2O pur ou des pressions plus fortes amenant rapidement à saturation.

La figure 6.3 montre également l'existence d'une autre bande moins intense sur le même domaine spectral. Il s'agit cette fois-ci d'une bande chaude (le niveau inférieur de la transition n'est pas le niveau fondamental), notée $(11^10) \leftarrow (01^10)$. Cette bande est centrée à 1291 cm^{-1} .

Le laser sbcw 689 doit permettre en théorie d'atteindre plus d'une dizaine de raies de la bande ν_1 (les spécifications de ce laser sont données au chapitre 2). La raie intéressante pour la validation des spectres atmosphériques de SPIRALE est la raie P9 à 1277.245 cm^{-1} . La mesure d'autres raies est bien sûr intéressante aussi pour valider les résultats et simplement approfondir la connaissance de ces raies. Cependant une moins bonne stabilisation de la température du laser est apparue aux températures supérieures à 27°C , et nous avons préféré nous limiter à cinq raies, de la P7 à la P11. Ces raies sont encadrées sur la figure 6.3.

Le spectre d'absorption du N_2O est si régulier que repérer la position spectrale d'émission du laser pose un (léger) problème. Les données constructeurs permettent déjà de se faire une idée de la région d'émission en fonction de la température et du courant d'injection du laser.

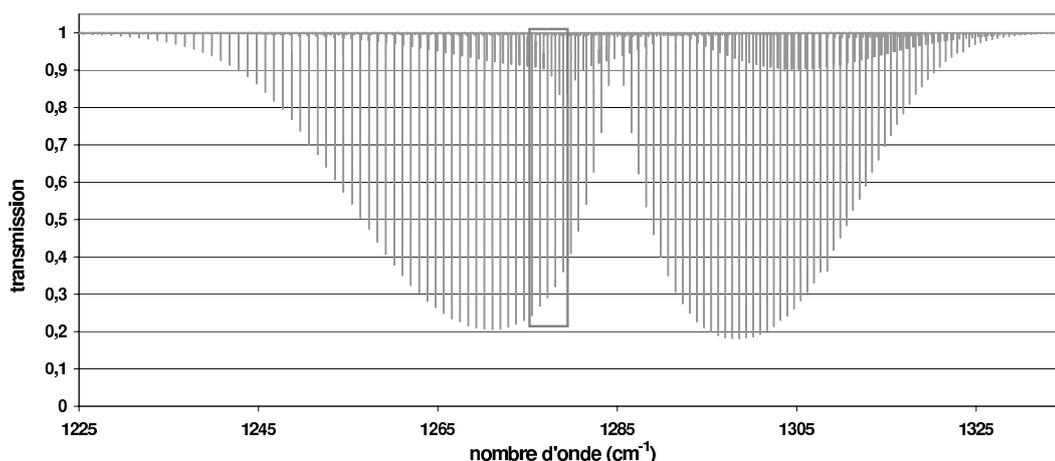


FIG. 6.3 – Spectre calculé à partir des données spectroscopiques d’HITRAN, montrant l’absorption du N_2O entre 1225 et 1335 cm^{-1} , à une pression de 10 mbar de N_2O pur, sur un parcours de 2 mm .

Mais il est impératif de commencer par vérifier cette position car un certain décalage peut toujours apparaître en particulier dans la mesure de la température.

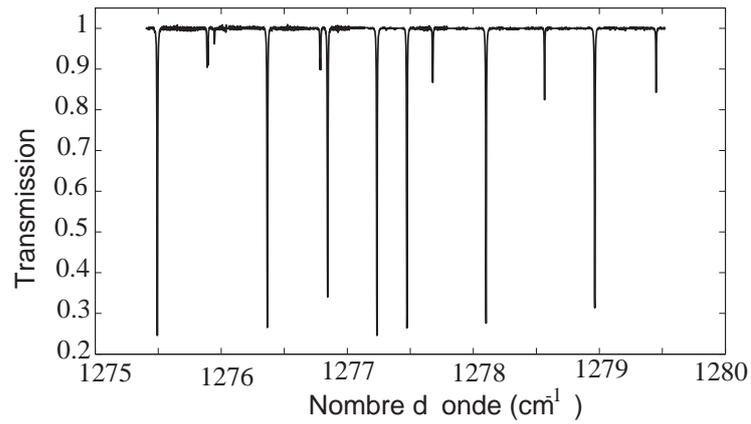
La caractérisation spectrale du laser a été réalisée en utilisant un mélange de méthane et de protoxyde d’azote. La figure 6.4 montre le spectre expérimental et le spectre calculé avec les paramètres d’HITRAN dans la même zone. L’intérêt du méthane est que cette molécule présente un spectre d’absorption beaucoup plus complexe dans la région et que l’identification est immédiate. Cependant la résolution à basse pression des doublets de la bande chaude de N_2O aurait aussi permis cette identification, puisque les doublets s’écartent quand le nombre d’onde diminue.

6.2 Mesures des intensités

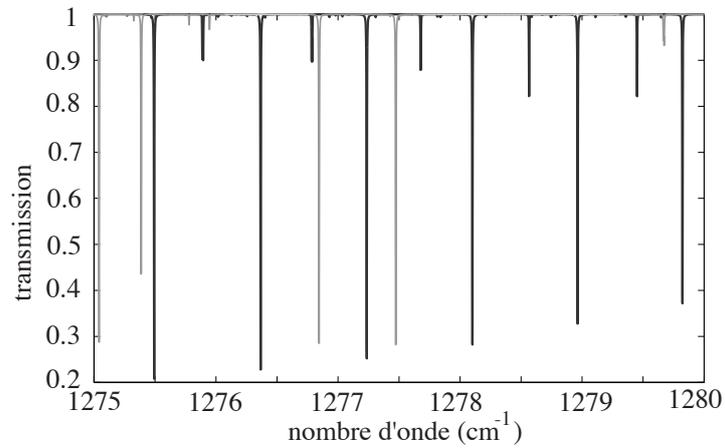
La première étape était une mesure des intensités des raies accessibles avec le laser sbcw 689. Les raies sont extrêmement intenses, ce qui paradoxalement pose un problème supplémentaire pour leur mesure. En effet, ou bien la mesure se fait avec un mélange, mais cela introduit des sources d’erreurs supplémentaires car l’élargissement par ce gaz intervient, ou bien elles se font, idéalement, avec du N_2O pur, en profil Doppler. Cependant, cela signifie qu’il faut travailler à des pressions très basses (inférieures à 1 mbar) et avec un parcours optique très faible.

6.2.1 Montage expérimental

La figure 6.5 présente le montage expérimental réalisé pour cette mesure. La cuve utilisée est une cuve de 1 cm de longueur. Cette longueur extrêmement faible a nécessité une mesure précise pour diminuer autant que possible l’incertitude (une erreur de 1 mm signifie une incertitude de 10% sur la mesure...). Une mesure soignée faite plusieurs fois de la longueur



(A) Spectre expérimental



(B) Spectre synthétique. Le N₂O apparaît en foncé, et le CH₄ en gris clair

FIG. 6.4 – Spectres d'absorption d'un mélange à environ 10 mbar de méthane et de protoxyde d'azote dans une cuve de 1 cm de parcours. La concentration de N₂O est de 20% environ. La superposition de ces spectres permet d'identifier simplement les positions des raies de N₂O en fonction du point de fonctionnement du laser

de parcours a permis d'obtenir une valeur de $0,997 \pm 0,003$ cm. Les fenêtres de la cuve sont des lames prismatiques de BaF_2 , avec un angle de 2° entre les faces. Cet angle doit servir à limiter les interférences produites lors des réflexions du faisceau laser. En pratique, ceci seul ne peut suffire à faire disparaître les franges, et le réglage optique doit être fait avec soin.

Le laser est monté dans un boîtier LLH fourni par Alpes Laser et visible à gauche de la photographie. Le faisceau émis est séparé en deux par une lame séparatrice de ZnSe. Une partie traverse la cuve et est mesurée après l'absorption par un détecteur HgCdTe. L'autre partie sert à l'établissement de l'échelle en nombre d'onde. Pour ceci, elle est envoyée sur un Fabry-Pérot sphérique d'intervalle spectral libre 9,49 mK. Un autre détecteur HgCdTe mesure cette partie du faisceau. Les deux détecteurs fonctionnent à la température de l'azote liquide et sont montés dans des cryostats visibles sur la photographie.

Sur la voie de mesure, le faisceau est légèrement défocalisé par rapport au détecteur et limité par un diaphragme car les détecteurs dont nous disposons sont adaptés à la puissance des diodes à sels de plomb (c'est-à-dire de la dizaine à la centaine de microWatts), et le faisceau des QCLs, de plusieurs mW de puissance, peut poser des problèmes de saturation.

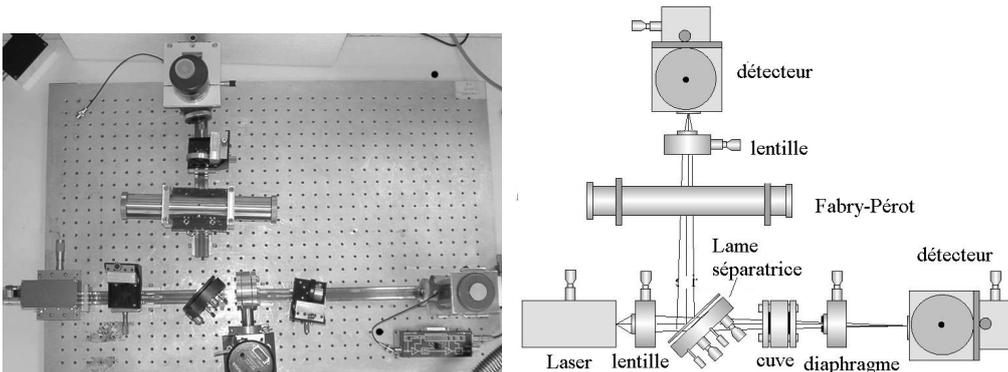


FIG. 6.5 – Présentation du montage expérimental pour la mesure des intensités des raies. Le schéma de droite explicite les éléments visibles sur la photographie.

Les pressions vont de 0,2 à 0,8 Torr (ou 0,3 à 1,1 mbar). La mesure de la pression est réalisée grâce à un baratron 1 Torr. L'incertitude sur la mesure de pression est inférieure à 0,5%.

6.2.2 Modulation et acquisition

Le fonctionnement du laser était assuré par un contrôleur de courant et température ILX 3744B. Une modulation triangulaire symétrique est imposée en plus du courant de consigne donné à l'alimentation. La fréquence de cette rampe est de 100Hz, pour une amplitude de 50mV, ce qui est suffisant pour couvrir les raies très étroites aux pressions auxquelles nous travaillons (cela correspond à une variation de $0,12 \text{ cm}^{-1}$, alors que la largeur Doppler à 290K est de $0,0018 \text{ cm}^{-1}$). La rampe est générée par un générateur de fonction Agilent.

Deux détecteurs servent à enregistrer, l'un la transmission de la cuve, l'autre le signal

Fabry-Pérot. Le détecteur sur la voie Fabry-Pérot est un détecteur HgCdTe photovoltaïque, envoyé sur un amplificateur de courant à transimpédance. L'amplitude du signal sortant est faible : quelques dizaines de mV au plus, mais a paru suffisante pour le traitement des données, ce qui fait que l'utilisation d'un amplificateur à détection synchrone n'a pas été nécessaire. Le détecteur sur la voie directe est un détecteur HgCdTe de marque Fermionics associé à un amplificateur courant. La sortie de cet amplificateur se fait en 0-10V et le gain est généralement fixé à 10^8 A/V. Le détecteur s'est avéré saturé par la puissance lumineuse incidente, si on se place sur le gain 10^7 A/V, au delà de 3.5V en sortie. Il faut veiller à ne pas se placer en limite de saturation, car la réponse du détecteur n'est alors plus linéaire et les mesures risquent d'être faussées. De plus une puissance incidente trop forte peut tout simplement détruire le détecteur.

L'acquisition des données se fait sur un ordinateur portable par un programme MATLAB développé par Bertrand Parvitte. Le transfert des spectres depuis les détecteurs se fait via une carte 16 bits DATA TRANSLATION UM-22058-C. Trois voies sont enregistrées sur cette carte :

- voie 1 = signal direct,
- voie 2 = Fabry-Pérot,
- voie 3 = trigger du générateur de fonction.

Les rampes de tension ne sont pas enregistrées.

Le programme développé par Bertrand Parvitte permet de générer les rampes de tension et de contrôler directement la modulation du laser. Cependant les tests réalisés ont montré l'apparition d'un bruit haute fréquence sur les rampes et sur le signal des détecteurs. Ce bruit semble être lié à la carte et correspond peut-être à un problème de masse. Il a été partiellement résolu en utilisant le générateur de fonction à la place de la rampe contrôlé par l'ordinateur, mais reste néanmoins présent. Pour diminuer le bruit, un certain nombre de spectres sont enregistrés puis moyennés (vingt dans le cas des mesures d'intensité, cinquante dans le cas des mesures de largeurs). La mesure totale ne prend donc pas plus de 0,5 s.

6.2.3 Traitement des enregistrements

De même que pour les données du CO₂, l'ajustement des spectres s'est fait avec les logiciels de Bertrand Parvitte. Expérimentalement, le zéro du détecteur est mesuré en cachant le faisceau du laser et un signal correspondant au 100% de transmission est enregistré à chaque spectre. La mesure se fait donc en trois étapes :

- injection du gaz et enregistrement du spectre de transmission,
- pompage de la cuve et enregistrement du signal cuve vide,
- enregistrement du zéro du détecteur en cachant le faisceau.

J'ai ensuite réalisé un programme MATLAB qui divise automatiquement le signal cuve pleine par le signal cuve vide, en soustrayant le zéro du détecteur de façon à éviter les problèmes de dérive dus par exemple à un changement des émissions infrarouges de l'environnement. La division par le signal transmis cuve vide est une méthode largement utilisée

pour s'affranchir des problèmes de franges résiduelles après les réglages optiques. C'est une méthode qui s'avère très performante en pratique.

Le spectre est ensuite linéarisé grâce au programme *lin*, puis un ajustement est fait dans le programme *fitspec6*. Les paramètres des ajustements sont l'intensité, la largeur de la raie et la position de la raie.

Le profil Doppler s'est avéré ne pas ajuster parfaitement les spectres obtenus. Les ailes de la raies sont visiblement plus larges et un profil de Voigt marche mieux. Ceci est corroboré par le fait que si on libère la largeur Doppler et qu'on l'ajuste (ce qui n'a pas de sens physique, mais permet en particulier de voir si on a des rétrécissements Dicke), les largeurs de raie sont alors légèrement supérieures aux valeurs théoriques. Ceci peut signifier ou bien qu'on est déjà en dehors de la zone de validité du profil Doppler ou bien que le spectre enregistré comprend une fonction d'appareil et donc que la largeur de la raie du laser n'est pas négligeable par rapport à la raie d'absorption.

Un calcul de la largeur de raie pouvant amener à l'élargissement observé conclut à une largeur spectrale d'émission du laser à cascade quantique de 20 MHz. Cette valeur reste cependant cohérente pour un QCL CW (*cf* chapitre 1) en rampe. L'élargissement est principalement causé par la stabilisation en courant et en température.

De nombreux tests ont alors été faits pour tenter d'améliorer ces résultats et particulièrement pour améliorer la stabilisation en température. Cependant, le remplacement du contrôleur ILX 3744B par le contrôleur ILX 3759 (*cf* chapitre 2) n'a pas permis de résoudre le problème. Les spectres sont donc traités en profil de Voigt, en ajustant la largeur de raie, ce qui a permis d'obtenir des résultats cohérents.

6.2.4 Résultats

Les résultats en intensité sont montrés dans le tableau 6.1. La cinquième colonne montre les données HITRAN, et l'écart en % par rapport à nos propres résultats. On voit que nos données restent proches des données d'HITRAN. Curieusement un écart systématique est trouvé sur la raie P7, que l'on ne retrouve pas sur les autres raies. Un exemple de spectre (la raie P8) est également montré sur la figure 6.6. Une intensité plus faible d'en général 1 à 1,5% par rapport à HITRAN est observée. Nos incertitudes correspondent ici à un écart-type statistique sur l'ensemble d'une trentaine de résultats. On remarque que cette incertitude est supérieure à celle prévue par les incertitudes sur la mesure de la longueur de parcours ainsi que de la pression.

Les résultats obtenus ici sont donc parfaitement corrects. La bonne correspondance entre les données d'HITRAN et les nôtres n'est pas étonnante puisqu'il s'agit d'une bande fondamentale, dont les intensités sont a priori bien connues.

TAB. 6.1 – Mesures des intensités des cinq raies de N_2O

Raie	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$	Incertitude %	HITRAN $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$	Ecart %
P7	1278,963690	$1,034.10^{-19}$	0,6	$1,060.10^{-19}$	-2,5
P8	1278,101210	$1,160.10^{-19}$	0,9	$1,173.10^{-19}$	-1,1
P9	1277,235260	$1,252.10^{-19}$	1,2	$1,270.10^{-19}$	-1,4
P10	1276,365830	$1,344.10^{-19}$	0,8	$1,355.10^{-19}$	-0,8
P11	1275,492940	$1,409.10^{-19}$	0,7	$1,423.10^{-19}$	-1

6.3 Mesures des élargissements en fonction de la température

La variation du coefficient d'élargissement avec la température est généralement moins connue et dans notre cas particulier, à part le travail de Varanasi [87]-[88], peu d'études ont été réalisées de façon systématique sur quelques raies à très haute résolution, comme cela peut être fait par mesures laser. Il est donc intéressant a priori de reprendre ces mesures de façon très précise, en particulier pour voir si le coefficient n repris dans HITRAN (le même pour toutes les raies de la bande), ne peut pas présenter une légère variation.

6.3.1 Montage expérimental

Ce type de mesure nécessite un montage expérimental complètement différent. En effet, les mesures doivent être réalisées avec une faible concentration de gaz dilué dans de l'air. D'autre part il faut utiliser une cuve très bien stabilisée en température.

Présentation de la cuve

La cuve utilisée pour ces mesures est une cuve multipassage sur le modèle de White. Les cuves multipassages sont communément utilisées pour réaliser des longs parcours optiques dans des volumes restreints, et ainsi augmenter la sensibilité des spectromètres. Le modèle proposé par White en 1942 [56] est encore très utilisé, même si d'autres schémas optiques tendent aujourd'hui à le remplacer (particulièrement la cuve de Herriott [57]).

Une cuve de White utilise trois miroirs de même rayon de courbure. La figure 6.7 montre le schéma d'une telle cuve. Les miroirs A1, B et A2 sont en réalité taillés dans le même miroir sphérique. A1 et A2 sont situés à une distance de B qui correspond au rayon de courbure. Le faisceau entrant est réfléchi sur A1 et focalisé sur B, qui en renvoie une image sur A2. Le schéma montre ici la configuration la plus simple, pour laquelle seules trois réflexions et donc quatre passages ont lieu. En jouant sur la position des centres C1 et C2, on peut augmenter le nombre de réflexions (quatre, huit, douze...).

La cuve de White est bien adaptée aux faisceaux de grande ouverture. La cuve de Herriott par comparaison, utilisant seulement deux miroirs de même rayon de courbure, nécessite plus

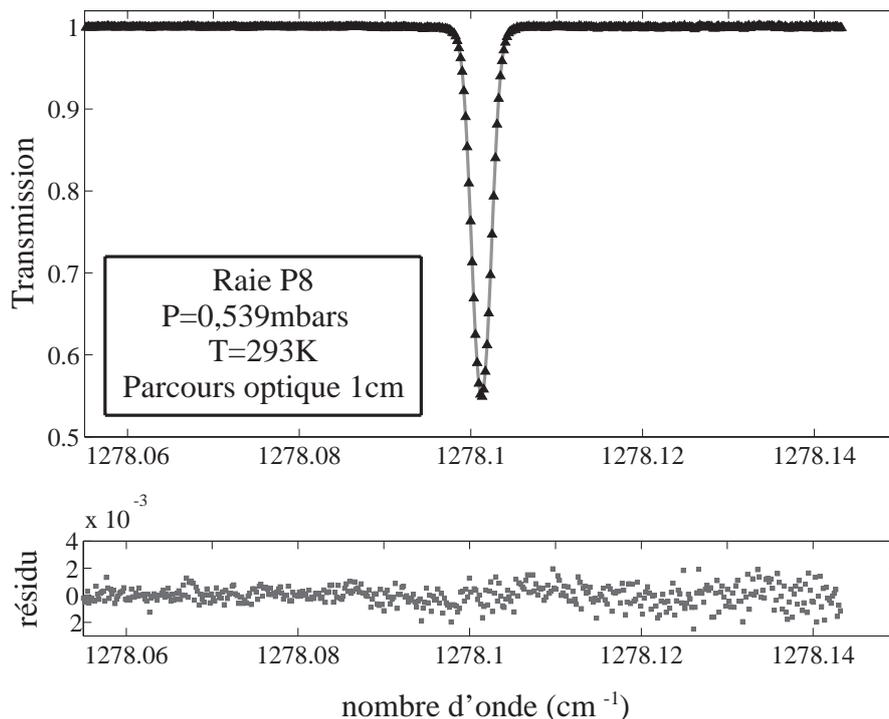


FIG. 6.6 – Spectre enregistré avec du N_2O pur dans la cuve de 1cm. Le rapport signal à bruit est entre 500 et 800 sur tous les spectres.

de précaution et est plus sensible aux réglages optiques. Cependant elle présente l'avantage de mieux remplir le volume de la cuve par le faisceau lumineux et elle a donc un volume de cuve plus petit pour un parcours optique plus grand.

Notre cuve de White thermostatée possède un volume de 2,6 L pour une distance entre les miroirs de 50 cm. Cette cuve a été présentée pour la première fois par D.Courtois *et al.*[89]. Elle était à l'origine dédiée à des mesures d'ozone. Elle a également servie à d'autres mesures spectroscopiques, en particulier la mesure d'intensité de raies de vapeur d'eau [90]. Dans la configuration de quatre passages, le parcours optique réel est de 203,8 cm. C'est dans cette configuration que la cuve a été utilisée.

Cette cuve est constituée de trois enceintes métalliques cylindriques qui s'emboîtent. La première, en acier inoxydable, est la cuve optique proprement dite ; elle abrite les trois miroirs. La deuxième sert au refroidissement ; elle est séparée de la précédente par un espace de 15mm où circulera le liquide de refroidissement. Enfin la dernière sert à isoler le reste de la cuve en maintenant le vide. Une pompe fonctionnant en permanence pendant les manipulations permet de maintenir un vide meilleur que 10^{-4} mbar. Les différentes enceintes et la cuve démontée sont montrées sur la photographie 6.9. La photographie 6.8 montre les miroirs sur leur support avant montage. Il s'agit en fait d'un seul miroir sphérique de rayon de courbure 500mm, divisé en trois parties. La partie centrale sert de miroir B ; les deux parties latérales sont les miroirs A1 et A2. Pour éviter au maximum les pertes par diffusion sur les bords des

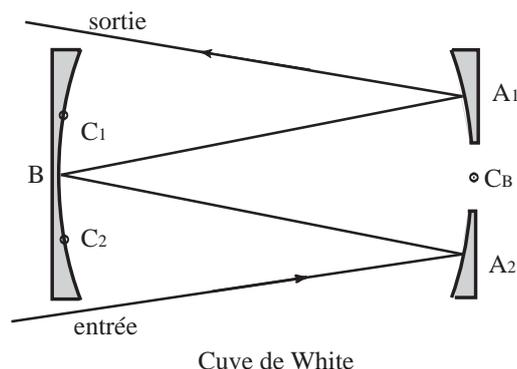


FIG. 6.7 – Principe de base du fonctionnement d’une cuve de White. A_1 , A_2 et B sont des miroirs de même rayon de courbure. Le schéma montre ici le parcours le plus court possible dans la cuve : quatre passages.

miroirs, ceux-ci sont taillés en biseau. La surface des miroirs est recouverte d’une fine couche d’or. Les fenêtres (ici au nombre de quatre puisqu’il y a une épaisseur d’isolement sous vide) représentent cependant une source de pertes inévitable, et de risque de franges d’interférences optiques.

La photographie 6.9 de droite montre la cuve montée et l’ensemble du montage optique correspondant. La cuve est placée verticalement pour rendre le montage plus compact.

La température dans la cuve est contrôlée par quatre sondes Platine placées en différents points. La première (T_1) se situe près de la paroi à l’intérieur de la cuve. La deuxième (T_2) est placée en dessous du miroir B . Enfin deux sondes (T_3 et T_4) sont placées sur les parois de l’enceinte extérieure respectivement sur le fond de la cuve et au sommet. L’intérêt de ces quatre sondes est de contrôler les gradients de température lorsque le système est en froid, pour vérifier l’importance des pertes. La lecture de ces sondes est assurée par un contrôleur AOIP numérique $\pm 200^\circ\text{C}$, de précision $0,1^\circ\text{C}$.

Entre la paroi de la cuve et la paroi de l’enceinte d’isolement circule le fluide refroidisseur. Dans notre cas il s’agit d’éthanol (alcool bon goût à 95°). Il est injecté à partir d’un dewar dont la température est contrôlée grâce à une thermistance qui plonge dans le liquide. Un serpentin de métal dans ce dewar permet de faire circuler de l’azote liquide pour refroidir l’alcool. Un contrôleur de température numérique de type PID Chauvin Arnoux Reguen permet l’ouverture d’une électrovanne dès que la température du bain remonte. Le liquide est brassé et circule grâce à la pression de l’azote jusqu’à la cuve.

L’éthanol se solidifie en théorie à $-114,5^\circ\text{C}$ mais nous avons eu formation de glaçons alors que la sonde ne relevait que -90°C à cause de la présence d’eau. La température de consigne n’a donc pas été poussée en dessous de -85°C . Les pertes thermiques entre le dewar et la cuve sont très importantes, malgré les protections de mousse thermique entourant tous les tuyaux dont par ailleurs la longueur avait été réduite au maximum. Ainsi une température de -85°C dans le bain d’alcool donne-t-elle une température minimale dans la cuve de -58°C .

Pour vérifier le bon fonctionnement du système, les quatre températures ont été relevées

systématiquement. La baisse de la température de la cuve lors de la première mise en froid est longue (plus de 8 heures), et les quatre sondes ont permis en particulier de pouvoir estimer la stabilisation, car la température ne baisse pas uniformément. La mise en froid a été faite sous vide, ce qui explique que la sonde 1 ne se refroidissait pas. Lors de la première injection de gaz, il a fallu attendre deux heures pour qu'elle se stabilise, mais les injections de gaz ensuite se sont révélées beaucoup plus aisées, la température du gaz étant stabilisée au bout d'une dizaine de minutes. La stabilisation est bonne : les variations de température ne dépassent pas $0,2^{\circ}\text{C}$ sur l'ensemble d'une manipulation.

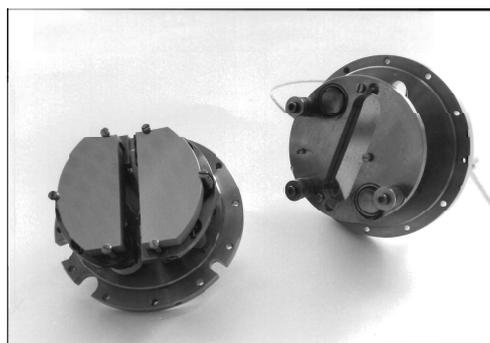
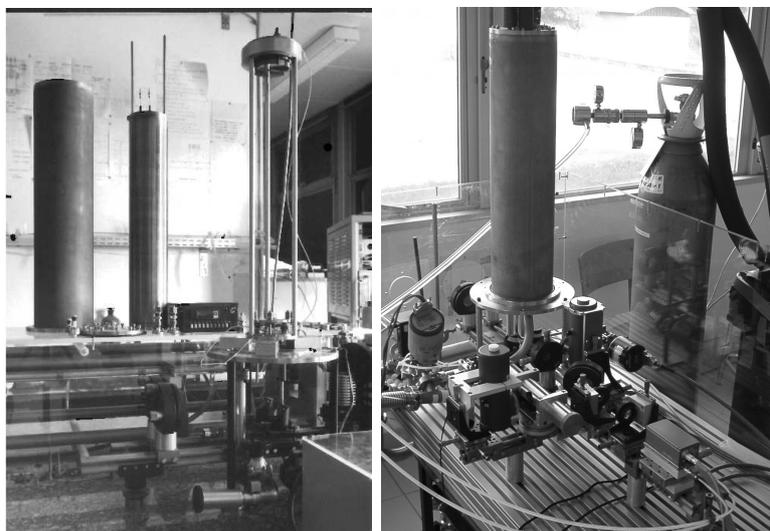


FIG. 6.8 – Photographie des miroirs avec leur support



(A) Photographie de la cuve démontée avec ces trois en-
ceintes
(B) Photographie du montage complet avec la cuve montée

FIG. 6.9 – Photographies de la cuve de White, avant montage (A) et sur la table de manipulation (B).

Schéma du montage

Le principe du montage est du même type que pour la mesure des intensités au paragraphe précédent. La photographie 6.10 montre une vue de dessus du montage et le schéma correspondant.

La figure 6.9(B) montre le montage avec la cuve thermostatée verticale. La figure 6.10 montre une vue de dessus du montage, jusqu'à la cuve (les miroirs en bout de table optique ne sont pas visibles). Le schéma explicite les différents éléments optiques. Le principe est toujours le même, à ceci près que des miroirs situés à l'extrême gauche renvoient le faisceau vers la cuve. Les miroirs en bout de table sont des miroirs sphériques de 40 cm de rayon de courbure. Les miroirs intermédiaires sont des miroirs plans placés à un angle de 45° par rapport à la verticale. De plus leur hauteur est décalée, de sorte que le faisceau incident passe au-dessus d'eux, se réfléchit sur le miroir sphérique légèrement incliné, et est renvoyé sur le miroir intermédiaire. Celui-ci le réfléchit à 90° , donc verticalement, vers l'entrée de la cuve.

Le faisceau laser est focalisé à 40cm des miroirs sphériques, (à l'emplacement du second diaphragme sur le schéma), de telle sorte que le miroir sphérique en forme une image également à 40 cm, donc sur la fenêtre d'entrée de la cuve. Le montage est totalement symétrique en sortie de cuve.

6.3.2 Mesures et traitement des données

Même avec le parcours minimum dans la cuve, il faut des concentrations extrêmement faibles, de l'ordre de quelques centaines de ppm, pour ne pas saturer les raies à une pression de l'ordre de 30 à 100 mbar. Les pressions supérieures à 100 mbar ne sont pas utilisables car il commence à y avoir chevauchement des raies de la bande ν_1 et de la bande chaude $(11^1_0) \leftarrow (01^1_0)$. Le mélange de gaz est réalisé en injectant d'abord une faible pression de N_2O dans la cuve (on contrôle cette quantité avec un Baratron 0,1 Torr), puis en ajoutant de l'air synthétique fourni par AirLiquide. Un baratron 100 Torrs en sortie de la cuve permet de connaître la pression totale de gaz. Pour le traitement des spectres, la concentration est ajustée, car connue de façon trop imprécise.

Les mesures sont réalisées de la façon suivante :

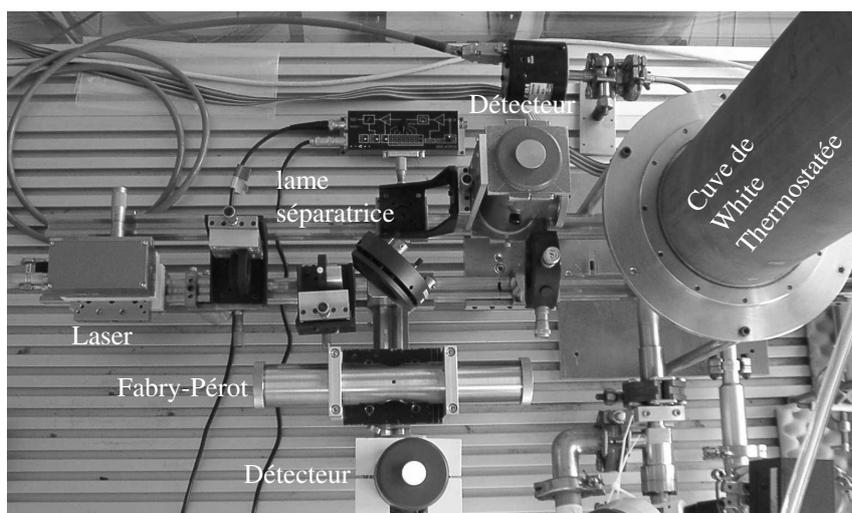
-d'abord le mélange est réalisé en injectant le N_2O puis l'air sec, avec une pression totale d'environ 100 Torrs, et une concentration de N_2O choisie pour obtenir une absorption de l'ordre de 40 à 60% ;

-lorsque le mélange est stabilisé (en pratique au bout de quelques minutes), les enregistrements sont effectués en repompant sur le mélange, jusqu'à des pressions de quelques Torrs ;

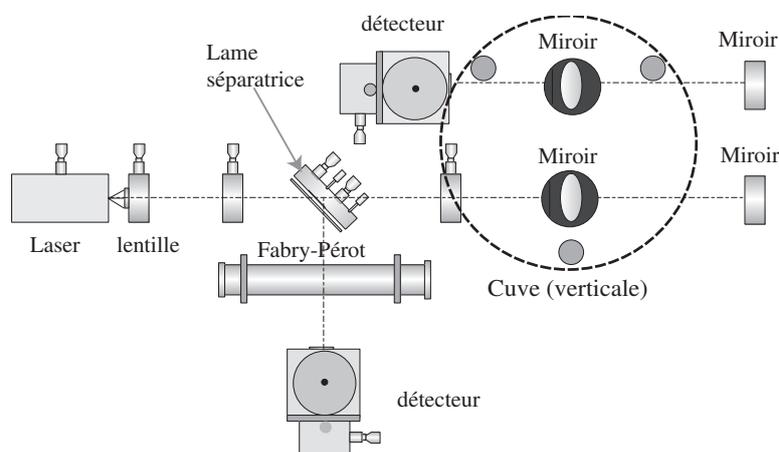
-à la fin de la série de mesures, un spectre correspondant à la transmission de la cuve vide est enregistré.

La dérive du zéro du détecteur est contrôlée régulièrement.

En pratique la division par le spectre de la cuve vide s'avère moins efficace que pour les spectres d'intensité, car le temps entre les premiers enregistrements et l'enregistrement de la



(A) Photographie du montage optique pris du dessus



(B) Schéma du montage optique

FIG. 6.10 – Photographies et schéma du montage expérimental avec la cuve de White refroidie pour la mesure de la dépendance en température des élargissements.

cuve vide est d'environ vingt minutes (contre 30s dans le cas précédent). Cependant, dans la plupart des cas, la technique permet de s'affranchir de la plupart des franges d'interférences.

6.3.3 Résultats

Un spectre caractéristique des mesures d'élargissement est montré sur la figure 6.11. Pour chacune des cinq raies, les mesures ont été faites sur une gamme de pression de 10 à 100 Torr maximum, avec un nombre de spectres entre 25 et 30. Les mesures étaient toujours réalisées sur deux mélanges différents pour vérifier la validité des résultats. Tous les spectres ont été ajustés avec un profil de Voigt. La concentration, la position de la raie et l'élargissement par l'air sont les paramètres de l'ajustement ¹.

¹L'auto-élargissement est dans ce cas tout à fait négligeable. En effet $\Delta\nu_L = \gamma_{N_2O} \cdot p(N_2O) + \gamma_{air} \cdot p(air)$ où $p(N_2O)$ est la pression partielle de N_2O , toujours inférieure dans l'expérience à $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $p(air)$ est

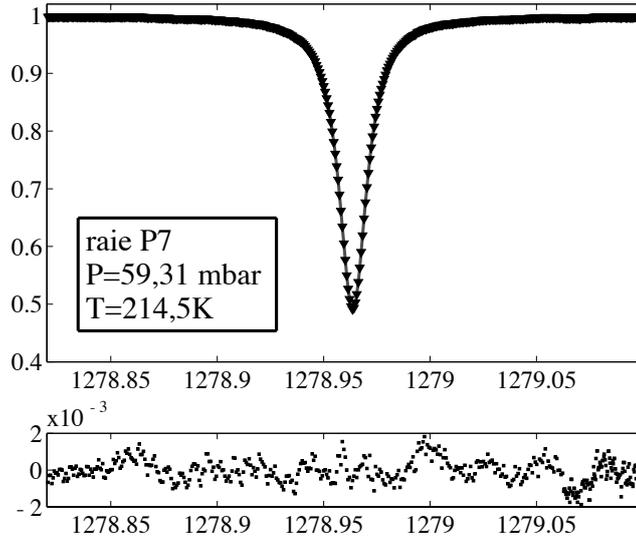


FIG. 6.11 – Spectre d’absorption de la raie P7. Un point sur trois seulement a été représenté.

L’intensité prise dans les calculs est celle d’HITRAN, avec la variation en température utilisée par les bases HITRAN depuis 2000 et explicitée par Fischer *et al.* dans un article de 2003 [91].

Le profil de Voigt donne un résultat tout à fait correct pour les ajustements, avec des résidus inférieurs à 0,4%. Néanmoins, il semble qu’il y ait rétrécissement Dicke sur les raies d’absorption du N_2O . Ainsi un certain nombre de spectres enregistrés présentent un ”w” caractéristique d’un problème d’ajustement, mais dont l’amplitude reste cependant très faible. La figure 6.12 montre ainsi le même spectre enregistré sur la raie P11 à une pression de 32 mbar, et traités avec les trois profils de raie : Voigt, Galatry, Rautian. On voit clairement que le ”w” visible sur le résidu de l’ajustement par profil de Voigt disparaît lorsque l’on prend en compte le rétrécissement Dicke. Comme dans le cas du CO_2 , les valeurs d’élargissement calculées en ajustant avec les différents profils sont très proches, ce qui justifie l’utilisation du profil de Voigt pour traiter l’ensemble des données expérimentales (typiquement la largeur est 1% supérieure quand on utilise un ajustement de type Rautian ou Galatry).

La figure 6.13 montre la variation de la largeur de raie Lorentz ajustée en fonction de la pression, pour la raie P9. La linéarité de la largeur à mi-hauteur en fonction de la pression se trouve clairement vérifiée. Les valeurs trouvées sont donc divisées par la pression totale et une moyenne est faite sur l’ensemble des spectres

On a vu que la variation de la largeur Lorentz en fonction de la température est représentée de façon empirique par l’équation (3.24) :

$$\gamma_0(T) = \gamma_0(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n$$

la pression partielle de l’air.

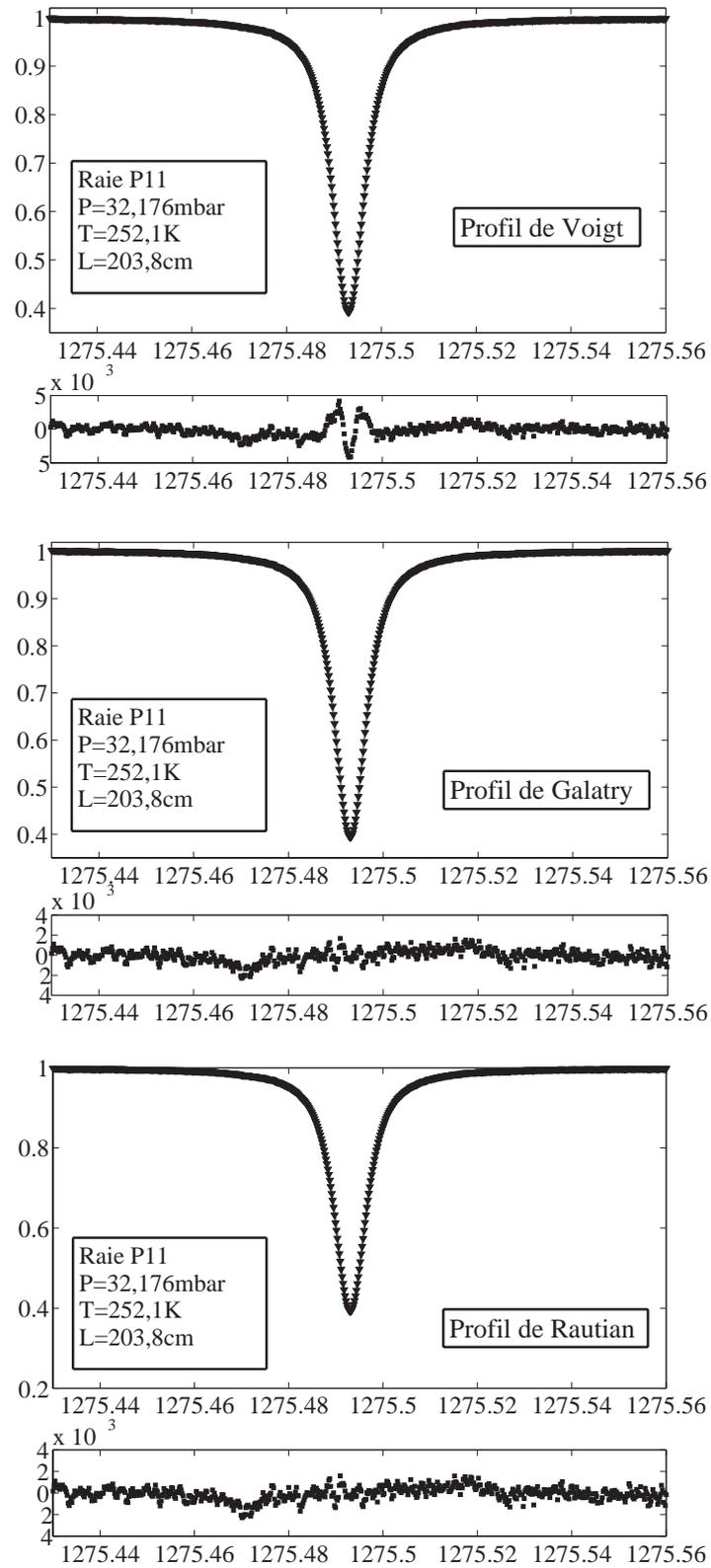


FIG. 6.12 – Comparaison entre les ajustements obtenus sur le même spectre de la raie P11 avec les profils de Voigt, de Galatry et de Rautian

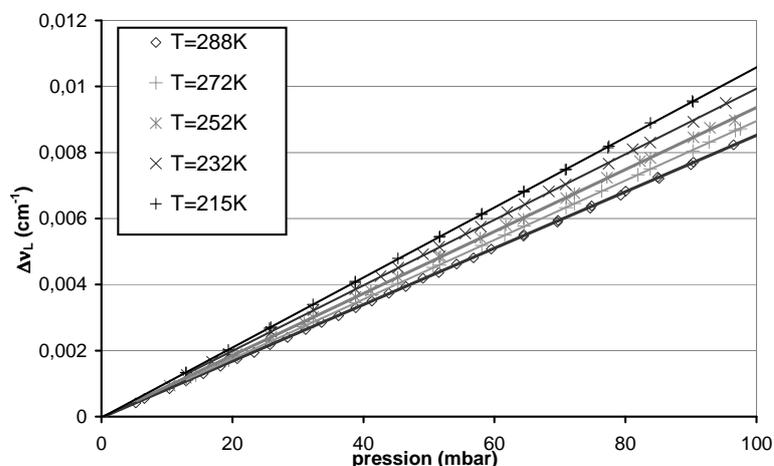


FIG. 6.13 – valeurs de γ_L mesuré en fonction de la pression, ici pour la raie P9

Cette équation peut aussi s'écrire :

$$\ln \gamma_0(T) = -n \ln T + \ln \gamma_0(T_0) + n \ln T_0 \quad (6.1)$$

On peut donc représenter les résultats obtenus sous forme d'une droite dont la pente donnera le coefficient n. On peut aussi déduire de la loi obtenue la valeur de la largeur Lorentz à 296K, pour la comparer aux valeurs trouvées par d'autres équipes, et en particulier à HITRAN.

TAB. 6.2 – Résultats obtenus pour chaque raie et chaque température. L'incertitude donnée sur les valeurs de γ_l correspond à l'écart-type expérimental; elle est donnée entre parenthèse et correspond à l'incertitude sur le dernier chiffre significatif.

Raie	largeur (cm ⁻¹)					n
	215K	232K	252K	272K	289K	
P7	0,1091(±5)	0,1036(±5)	0,0975(±8)	0,0928(±4)	0,0878(±4)	0,717(±0,022)
P8	0,1079(±6)	0,1023(±10)	0,0965(±5)	0,0919(±4)	0,0867(±5)	0,718(±0,025)
P9	0,1070(±4)	0,1009(±4)	0,0948(±7)	0,0904(±4)	0,0861(±3)	0,724(±0,017)
P10	0,1059(±7)	0,0996(±3)	0,0939(±3)	0,0892(±4)	0,0848(±5)	0,741(±0,017)
P11	0,1040(±5)	0,0987(±4)	0,0927(±3)	0,0887(±5)	0,0843(±5)	0,701(±0,018)

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 6.2. Ces résultats ont été reportés sur la figure 6.14, avec les barres d'incertitude. L'incertitude en T est prise égale à

0,5°C. Sur cette figure est représenté $\ln \gamma_L$ en fonction de $-\ln T$. La méthode des moindres carrés linéaires est utilisée pour retrouver le coefficient directeur de la droite qui ajuste chaque ensemble de points associés à une raie selon la loi linéaire :

$$y = bx + a$$

où $y = -\ln \gamma(T)$ et $x = \ln T$. Le coefficient b correspond au coefficient de variation en température n .

Les points expérimentaux se trouvent bien alignés. Les valeurs de a , b et leur incertitude sont calculées par la méthode des moindres carrés selon la référence [92]. Si on pose Δ tel que :

$$\Delta = N \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i \right)^2 \quad (6.2)$$

on peut écrire :

$$a = \frac{1}{\Delta} \left(\sum_i x_i^2 \sum_i y_i - \sum_i x_i \sum_i x_i y_i \right) \quad (6.3)$$

$$b = \frac{1}{\Delta} \left(N \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i \right) \quad (6.4)$$

où x_i et y_i représentent les points expérimentaux (logarithme népérien de la température et du coefficient d'élargissement) et si on pose :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-2} \sum_i (y_i - a - bx_i)^2 \quad (6.5)$$

alors l'incertitude sur la pente et le coefficient directeur s'écrit :

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sigma^2}{\Delta} \sum_i x_i^2} \quad (6.6)$$

$$\sigma_b = \sqrt{N \frac{\sigma^2}{\Delta}} \quad (6.7)$$

Quand on calcule la droite aux moindres carrés, la valeur de R^2 vaut au pire 0,9964. On obtient ainsi les valeurs de n et l'incertitude associée ; ces valeurs sont résumées dans la dernière colonne du tableau 6.2. La valeur de $\gamma_0(296K)$ peut également être retrouvée par l'équation (6.1).

L'ensemble des valeurs calculées pour n paraît très cohérent. Les valeurs sont très proches et la différence entre elles n'est pas très significative.

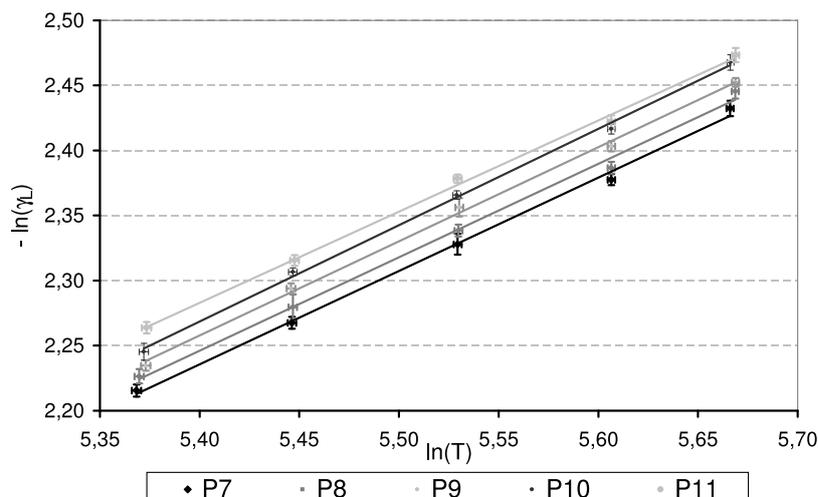


FIG. 6.14 – Variation de γ_L avec la température pour les cinq raies. La tendance est ajustée par une droite aux moindres carrés. On observe cinq droites presque parallèles, correspondant de bas en haut aux raies P7 à P11

6.4 Récapitulatif des résultats et comparaison avec la littérature

6.4.1 Mesures d'intensité

La molécule de protoxyde d'azote est une molécule bien connue et les bandes fondamentales des molécules atmosphériques ont en général fait l'objet de nombreuses études. La bande ν_3 a été étudiée de façon extensive depuis longtemps. En ce qui concerne la bande ν_1 , les premières mesures à haute résolution ont été faites à la même époque par A. Levy [93]-[94] et R.A.Toth [95]. Il s'agissait de mesures par transformée de Fourier dans les deux cas. R.A.Toth réalisa une mesure des intensités et développa pour analyser ces résultats une théorie pour la mesure du facteur de Hermann-Wallis F .

A.Levy, N.Lacome et G.Guelachvili présentent quant à eux une étude complète, avec mesure à la fois de l'intensité et de l'élargissement du N_2O dans la région des deux bandes fondamentales les plus intenses (la ν_1 et la ν_3).

Des mesures d'intensité ont déjà été réalisées par spectromètre à diode laser par P.Varanasi [88]. La diode laser n'était pas monomode et n'était utilisable de façon continûment accordable que sur des intervalles spectraux étroits et séparés. Ainsi put-il étudier les paramètres moléculaires de quelques raies, mais qui ne se suivaient pas dans la bande d'absorption. Ces mesures sont intéressantes pour nous car la zone spectrale du laser recouvre partiellement la zone d'émission de notre QCL. Ainsi Varanasi a-t-il mesuré en particulier les raies P7 et P11 de la bande ν_1 .

Des mesures d'intensité ont été réalisées plus récemment. R.A.Toth a continué à travailler sur les mesures de N_2O , et a présenté en 1993 une nouvelle étude sur les intensités d'absorption des raies de cette molécule, sur un domaine spectral plus étendu, mais couvrant en particulier

la région à $8\mu m$ [96].

TAB. 6.3 – *Comparaison des intensités mesurées dans ce travail et des données de la littérature. L'incertitude, si disponible, est donnée entre parenthèses.*

		Intensité ($\cdot 10^{-19} cm^{-1}/(molecule.cm^{-2})$)							
Raie	Ce travail	HITRAN 2k	Diff. %	HITRAN [3]	Diff. %	Levy [93]	Diff. %	Varanasi [88]	Diff. %
P7	1,034(6)	1,049	-1,5	1,061	-2,6	1,180(59)	-14,1	1,045(4)	-1,0
P8	1,160(11)	1,161	-0,1	1,173	-1,1	1,304(65)	-12,4	-	-
P9	1,252 (10)	1,258	-0,5	1,270	-1,4	1,414(71)	-12,9	-	-
P10	1,344 (10)	1,339	0,4	1,355	-0,8	1,507(75)	-12,1	-	-
P11	1,409(10)	1,407	0,1	1,423	-1,0	1,584(79)	-12,4	1,407(8)	0,1

Le tableau 6.3 présente une comparaison entre les résultats obtenus par ces études et nos résultats. Les valeurs de paramètres de N_2O dans HITRAN 2004 ont été complètement revisitées par rapport aux versions précédentes d'HITRAN. Pour l'intensité, il s'agit des mesures de R.A.Toth. Intensités comme élargissements sont annoncés avec une précision comprise entre 2 et 5%.

On voit clairement que nos résultats correspondent assez bien aux valeurs les plus récentes d'HITRAN, à l'exception de la raie P7 dont l'intensité est plus de 2% inférieure à celle d'HITRAN. Cette différence sur une raie s'explique mal, mais reste cependant assez faible. Les valeurs de A.Levy sont nettement plus élevées, mais il s'agit ici d'un travail pionnier, probablement moins juste. L'intensité est située systématiquement entre 1 et 1,5% sous les valeurs d'HITRAN. Les résultats sont très cohérents, à la fois donc avec les mesures de Toth (HITRAN) et aussi et surtout avec celles de Varanasi. Nos résultats sont plus proches des valeurs d'HITRAN 2000 que des nouvelles valeurs.

6.4.2 Mesures d'élargissement par l'air et dépendance en température

Des études avec spectromètre à transformation de Fourier ont donné là encore les premières valeurs pour l'élargissement des raies de N_2O . L'équipe de A.Levy, N.Lacome et G.Guelachvili a la première mesuré la largeur de raie dans différentes bandes lors de l'élargissement par le N_2 et le O_2 et sa variation en température [94]. L'élargissement dans l'air est directement calculé à partir des concentrations respectives de N_2 et de O_2 de l'air.

$$\gamma_{air}(T) = 0,79\gamma_{N_2} + 0,21\gamma_{O_2} \quad (6.8)$$

En l'occurrence seules deux températures ont été utilisées : la température ambiante et 220K, considérées comme les limites supérieure et inférieure des températures rencontrées jusqu'à 35km (à une altitude plus grande, non seulement la température ne décroît plus, mais le N_2O est détruit photochimiquement). Un calcul théorique des élargissements fut

utilisé pour interpoler le comportement à des températures intermédiaires, et lorsque les valeurs trouvées suivaient bien une loi en puissance comme celle de l'équation (3.24), une valeur de n fut déduite de ces calculs.

D'autres études par TF couvrent aussi les mesures de largeur [97] et ont fait l'objet de travaux plus récents. V. Nemtchinov [98] réalisa une étude complète de la bande ν_3 par TF à trois températures. Il fit aussi une étude comparative des résultats obtenus pour les largeurs et pour le coefficient n par les différents travaux concernant la bande ν_3 , sans doute la plus étudiée. Une autre étude a été menée par une équipe japonaise sur les paramètres du N_2O dans la bande ν_1 [99]. Tous deux concluent que les paramètres d'HITRAN sont sous estimés pour des faibles nombres quantiques rotationnels.

Enfin P.Varanasi a également réalisé en même temps que la mesure des intensités une mesure des élargissements en présence de O_2 et N_2 et la variation de cet élargissement en fonction de la température (pour quatre température différentes, 185, 235, 263, et 295K) [87]². Une étude similaire a été réalisée, mais cette-fois-ci sur une raie unique, la raie P13 de la bande ν_1 , par Reuter [100] (pour différents gaz tampons).

TAB. 6.4 – *Comparaison des largeurs mesurées dans ce travail et des données de la littérature. Les largeurs qui figurent ici (ce travail) sont des extrapolations des mesures pour trouver la valeur de la largeur Lorentz à 296K. Le dernier chiffre entre parenthèse correspond à l'incertitude sur le dernier chiffre.*

γ_L ($cm^{-1}/atmosphere$)											
Raie	Ce travail ν_1	H2004 [3] toutes	diff %	Lacome [94] $\nu_1, 2\nu_2,$ $\nu_1 + 2\nu_2$	diff %	Varanasi [87] ν_1	diff %	Toth [97] 7 bandes	diff %	Nemtchinov [98] ν_3	diff %
P7	0,0868(3)	0,0861	0,8	0,0845(42)	2,6	0,0882(18)	-1,6	0,0855(3)	1,5	0,0859(17)	1,0
P8	0,0859(4)	0,0849	1,2	0,0834(42)	2,9	-	-	0,0852(5)	0,8	-	-
P9	0,0845(3)	0,0838	0,8	0,0823(41)	2,6	-	-	0,0836(7)	1,1	0,0834(17)	1,3
P10	0,0835(3)	0,0827	1,0	0,0814(41)	2,5	-	-	0,0827(9)	1,0	0,0827(17)	1,0
P11	0,0832(3)	0,0817	1,8	0,0805(40)	3,2	0,0836(17)	-0,5	0,0823(5)	1,1	0,0819(16)	1,6

Le tableau 6.4 montre une comparaison entre les résultats de cette série de mesure et d'autres travaux. Cette comparaison n'est absolument pas exhaustive. En effet, plusieurs auteurs, dont N. Lacome et R.A. Toth, ont montré et vérifié expérimentalement que les valeurs d'élargissement par l'air ne dépendent pas, ou très peu, de l'état de vibration de la molécule. En revanche, l'auto-élargissement et l'élargissement par un gaz (comme l'air) peuvent dépendre de façon différente du nombre quantique rotationnel. Ceci est vrai bien entendu pour le cas simple des molécules linéaires, et devient faux dès qu'il y a phénomène

²La méthode de mesure adoptée par Varanasi est différente de la nôtre, à cause de la méthode d'ajustement qu'il utilise. En effet, les spectres sont ajustés avec la méthode d'Olivero [71]. Dans ce cas, la largeur Lorentz vérifie une loi empirique :

$$\frac{\gamma_L}{\gamma_V} = 7,7254 - 6,7254[1 + 0,3195(\frac{\gamma_D}{\gamma_V})^2]^{\frac{1}{2}}$$

On peut donc déduire γ_L directement par la mesure de la largeur à mi-hauteur des spectres élargis en régime de Voigt, sans utiliser l'intensité. Celle-ci est ensuite calculée à partir de la valeur trouvée pour γ_L

de résonance vibration-rotation (Coriolis). On peut donc écrire γ_L comme une fonction du nombre quantique m , où m vaut $-J''$ pour les branches P, 0 (ou selon les auteurs J'') pour les branches Q, et $J'' + 1$ pour les branches R. A part N.Lacome qui utilise une méthode de calcul théorique pour l'interpolation de ces données, la plupart des auteurs cherchent à exprimer la variation de γ_L en fonction de m à l'aide d'une loi empirique généralement de forme polynômiale.

Les valeurs d'HITRAN 2000 étaient celles de Nelly Lacome. On voit que pour les largeurs, les nouvelles valeurs reportées dans la base HITRAN sont plus proches des nôtres.

Les valeurs d'élargissement par l'air de la base HITRAN 2004 ont été calculées de la sorte, avec une loi établie à partir des résultats de R.A. Toth [97], de N. Lacome [94] et de V. Nemtchinov [98]. Pour $2 \leq |m| \leq 67$,

$$\gamma_L = 0,0964 - 1,72 \cdot 10^{-3}|m| + 3,81 \cdot 10^{-5}|m|^2 - 2,96 \cdot 10^{-7}|m|^3 \quad (6.9)$$

Cette loi est valide pour toutes les bandes dans la base HITRAN.

Nos résultats sont en bon accord avec tous les résultats présentés. Les valeurs de γ_L trouvées sont supérieures de 1% environ à HITRAN.

En ce qui concerne la variation du coefficient γ_L avec la température, les études sont moins nombreuses mais cependant suffisantes pour pouvoir faire des comparaisons. Là encore, aucune dépendance vibrationnelle n'est attendue pour le coefficient n . Nous avons vu que si l'on considère un modèle de collisions avec des sphères dures, la valeur attendue est de 0,5. Des études théoriques ont été faites sur le coefficient n , bien que la plupart des résultats des bases de données correspondent quand elles existent à des études expérimentales. Birnbaum [101] a proposé une valeur de 0,75 pour des interactions quadrupôle-quadrupôle. Cette situation se trouve dans le cas des molécules non polaires ou faiblement polaires, ce qui est le cas du N_2O .

TAB. 6.5 – Comparaison du coefficient n mesuré dans ce travail et des données de la littérature

Raie	n					
	Ce travail	HITRAN 2k	HITRAN 2004	Lacome [94]	Varanasi [87]	Nemtchinov [98]
P7	0,718(22)	0,78	0,75	0,78 (5)	0,58(10)	0,686(140)
P8	0,718(25)	0,77	0,75	0,77(5)	-	-
P9	0,724(17)	0,76	0,75	0,765(50)	-	0,701(140)
P10	0,7405(17)	0,76	0,75	0,759(50)	-	0,695(140)
P11	0,701(18)	0,76	0,75	0,755(50)	0,640(100)	0,686(140)

Cette valeur a été adoptée jusqu'ici dans la base HITRAN car les études réalisées montrent en général des valeurs proches de 0,75, à l'incertitude près (qui est grande en général dans la mesure de n , comme nous l'avons déjà vu). Le tableau 6.5 montre les résultats obtenus dans cette étude et les compare à ceux déjà existant sur la bande ν_1 ou sur d'autres bandes.

Globalement, si l'on tient compte de l'incertitude, tous ces résultats sont cohérents, à l'exception des valeurs trouvées par P. Varanasi qui sont vraiment plus faibles. Reuter [100] trouve quant à lui une valeur de 0,73 sur la raie P13, ce qui reste parfaitement conforme à l'ensemble des autres résultats. La valeur $n = 0,75$ semble assez bien vérifiée, même si des variations sont visibles d'une raie à l'autre. Les auteurs qui utilisent un spectromètre à TF disposent d'un nombre suffisant de raies pour tenter de dégager une tendance : y-aurait-il une dépendance de n en $|m|$? Ceci n'est pas évident au vu des résultats. Les valeurs trouvées par N. Lacombe semblent osciller de façon sinusoïdale. Cette tendance n'a absolument pas été observée par V. Nemtchinov, qui conclut quant à lui à une variation presque linéaire avec une lente augmentation de n avec $|m|$.

Conclusion Les résultats obtenus dans cette étude sont en très bon accord avec les valeurs d'HITRAN, tant pour les intensités que pour les élargissements et le coefficient n . Les mesures spectroscopiques sur la molécule N_2O sont nombreuses, conséquence logique de l'importance de cette molécule pour l'atmosphère terrestre. Cette série de mesures corrobore donc les valeurs des paramètres moléculaires tout au moins dans les bandes fondamentales de N_2O , désormais bien connues.

Ce résultat peut paraître décevant par rapport au but de l'expérience : il s'agissait de trouver une source d'erreur possible dans des spectres atmosphériques. L'explication est donc ailleurs et reste à ce jour à trouver...

Cette étude est présentée dans un article publié au *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* :

A. Gassel, V. Zéninari, B. Parvitte, L. Joly, D. Courtois, G.Durry. Quantum cascade laser spectroscopy of N_2O in the $7,9 \mu m$ region for the in situ monitoring of the atmosphere, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*,(accessible en ligne : doi :10.1016/j.jqsrt.2007.12.002), 2008.

Troisième partie

**SPECTROMETRIE
PHOTOACOUSTIQUE**

CHAPITRE 7

Principe de la détection photoacoustique

7.1 Introduction

L'effet photoacoustique est connu depuis le XIX^{ième} siècle, en fait depuis les expériences de Bell en 1880. Un faisceau de lumière incident sur un milieu (dans le cas de Bell ce fut d'abord un solide, mais ce peut être aussi bien un liquide ou un gaz) est absorbé, en partie ou totalement, par ce milieu. Ceci va induire un échauffement du milieu. Si le faisceau incident est modulé, c'est-à-dire si une variation périodique de son intensité est imposée, l'échauffement sera lui aussi périodique, puisqu'il ne se produit que lors du passage du faisceau. Ainsi le milieu se dilate sous l'effet de l'augmentation de température, et se contracte lorsque le faisceau est coupé. Dans un gaz, qui est bien sûr le milieu auquel nous allons nous intéresser, on a donc une variation périodique de la pression directement induite par l'absorption périodique de la lumière. Cette variation de pression peut être mesurée par un microphone. Bell ne vit dans ce phénomène qu'une curiosité ; les moyens de l'époque ne permirent pas de lui trouver des applications directes. Le détecteur utilisé par Bell par exemple était tout simplement l'oreille.

L'effet photoacoustique peut être utilisé pour la détection de gaz au même titre que la détection directe. La détection photoacoustique se distingue néanmoins des méthodes de détection directes par plusieurs points. C'est une méthode intrinsèquement très sensible (comme nous le verrons par la suite, la sensibilité des détecteurs photoacoustiques étant augmentée par l'utilisation de cuves acoustiques résonantes), et elle ne nécessite pas des parcours optiques importants. Les cuves photoacoustiques sont dans de petite taille en général, mais la pression du gaz dans la cuve doit être suffisante pour permettre un fonctionnement correct du microphone. La photoacoustique permet en particulier de mesurer des raies d'absorption à pression atmosphérique. Dans des schémas d'absorption directe au contraire, on mesure généralement les raies avec des pressions de gaz très faibles et de longs parcours optiques pour augmenter la sensibilité. La largeur des raies des lasers est donc beaucoup moins cri-

tique pour la détection photoacoustique. Mais la monochromaticité de ces sources reste bien sûr un paramètre essentiel pour caractériser une molécule précise.

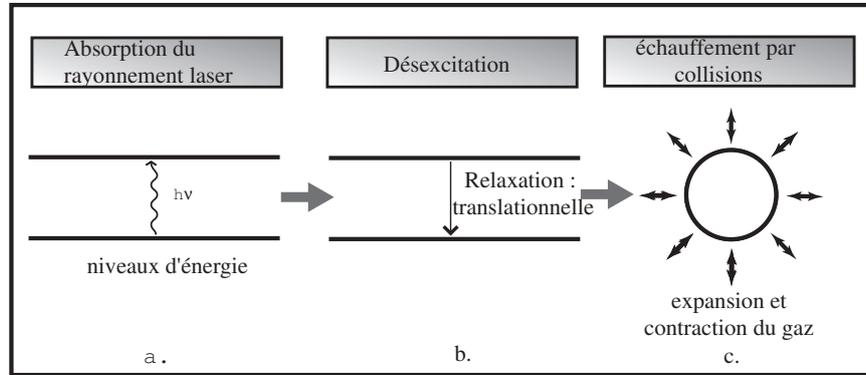


FIG. 7.1 – Schéma des différentes étapes de génération du signal photoacoustique : a. le rayonnement du laser qui traverse le gaz est absorbé par les molécules, les amenant dans un état excité, b. les molécules se désexcitent, en particulier par collisions, c. l'énergie cinétique est transférée sous forme de chaleur et la variation de température induite, périodique puisque le faisceau du laser est modulé, est à l'origine d'une variation de pression.

Lorsque des molécules gazeuses sont soumises à un faisceau de lumière incident, elles vont absorber certaines longueurs d'onde, correspondant à l'excitation de ces molécules dans des niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels. Ces molécules vont ensuite se désexciter par différents processus : transferts radiatifs (émission spontanée), transfert d'énergie en énergie translationnelle, réaction photochimique. Dans le cas des niveaux vibrationnels, la désexcitation se fait principalement par transfert en énergie translationnelle car le temps que prend cette désexcitation est très inférieure à la durée de vie radiative des niveaux et l'énergie des photons est trop faible pour induire des réactions photochimiques. L'augmentation de l'énergie cinétique du gaz va se traduire par des collisions entre molécules, d'où transfert local en chaleur et augmentation de la température du gaz. Le gaz subit alors une expansion, suivi par une contraction lorsque l'absorption cesse, et une onde acoustique apparaît. En pratique, on place le gaz contenant les molécules à détecter dans une cuve, et l'onde acoustique générée est mesurée par un microphone. L'étude du signal photoacoustique qui va être développée maintenant est essentiellement tirée des références [102] (établissement de l'onde acoustique), [103], [104] et [105].

7.2 Théorie du signal acoustique

7.2.1 Equations de base

Dans le cas de l'onde acoustique créée par absorption de lumière, l'équation d'onde ne peut pas prendre la forme classique d'une équation de Helmholtz puisqu'il faut tenir compte d'un terme source qui correspond à l'énergie absorbée par le gaz. Comme tout fluide, le gaz

contenu dans la cuve obéit aux équations de Navier Stokes, c'est-à-dire :

- l'équation de conservation de la masse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (7.1)$$

- l'équation de conservation de la quantité de mouvement

$$\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \vec{\nabla} \mathcal{P} = 0 \quad (7.2)$$

où

- ρ est la masse volumique du gaz,

- \vec{u} est sa vitesse,

- \mathcal{P} le tenseur des contraintes visqueuses. Ce dernier terme se compose d'une partie symétrique, correspondant à la pression P , et d'une partie antisymétrique correspondant aux contraintes cisailantes. On peut donc écrire :

$$\mathcal{P} = \mathcal{D} - P\mathcal{I}$$

avec \mathcal{I} le tenseur unité. Les composantes de \mathcal{D} sont données par :

$$\mathcal{D}_{ij} = -\mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$$

où μ est la viscosité du gaz.

Le terme contenant \mathcal{D} est nul si on suppose que la viscosité du gaz est négligeable. Cette hypothèse est bien sûr valide pour une onde acoustique dans un milieu libre, mais dans des tubes étroits, parfois coudés, comme les cuves photoacoustiques, la viscosité devra être prise en compte car elle amène des pertes au contact des parois. Pour un gaz en milieu libre, l'équation (7.2) devient :

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} P = 0 \quad (7.3)$$

A partir de cette équation et de l'équation (7.1), on peut établir l'équation de l'onde acoustique générée par l'absorption de la lumière dans une cuve en tenant compte d'un terme source.

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{(\gamma - 1)}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (7.4)$$

où H est la densité de chaleur générée dans la cuve et γ le rapport des capacités calorifiques à pression et à volume constants. L'établissement de cette équation est faite dans l'annexe A.

Il faut noter que cette équation ne tient absolument pas compte des pertes. Les pertes volumiques sont négligeables dans le cas de cuves photoacoustiques, mais généralement les pertes surfaciques à proximité des parois jouent un rôle important dans l'atténuation du signal.

7.2.2 Génération du signal photoacoustique

L'apparition de l'onde acoustique suit l'absorption du faisceau lumineux par les molécules présentes dans la cuve. Le modèle le plus simple considère seulement deux niveaux d'énergie inférieure 1 et supérieure 2 peuplés par un nombre de molécules N_1 et N_2 avec $N = N_1 + N_2$. Alors :

$$\frac{dN_2}{dt} = (N - N_2)\Phi\sigma - N_2 \left(\Phi\sigma + \frac{1}{\tau} \right) \quad (7.5)$$

Φ est le flux de photons incident dans la cuve ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et σ est la section efficace de la transition (en cm^2). τ est la durée de vie totale de l'état excité. La relaxation peut se faire de façon radiative (durée de vie τ_r) ou non radiative (durée de vie τ_{nr}) essentiellement par transfert vibration-translation V-T. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (7.6)$$

Aux pressions utilisées en photoacoustique, la durée de vie V-T est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} s alors que la durée de vie radiative est de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-3} s [104]. La désexcitation se fait donc en quasi-totalité par collisions et transfert en énergie cinétique du gaz. L'absorption est généralement faible et $N \gg N_2$ donc on peut écrire :

$$\frac{dN_2}{dt} = N\Phi\sigma - \frac{N_2}{\tau} \quad (7.7)$$

Si le faisceau du laser est modulé sinusoidalement à la fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$,

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(\vec{r}) \exp(i\omega t)$$

On peut alors exprimer la densité de population dans l'état excité par :

$$N_2(\vec{r}, t) = \frac{N\Phi_0(\vec{r})\sigma}{[1 + \exp(i\omega\tau)]^{1/2}} \cdot \exp(i\omega t - \theta) \quad (7.8)$$

avec $\theta = \arctan(\omega\tau)$. La quantité de chaleur produite est donnée par :

$$H(\vec{r}, t) = N_2(\vec{r}, t) \cdot h\nu \quad (7.9)$$

où $h\nu$ est la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. L'intensité du faisceau incident est $I_0(\vec{r}) = \Phi_0(\vec{r})h\nu$. On peut donc écrire :

$$H(\vec{r}, t) = H_0(\vec{r}) \exp(i\omega t - \theta) \quad (7.10)$$

avec

$$H_0(\vec{r}) = \frac{N\sigma I_0(\vec{r})}{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}}$$

Si la fréquence de modulation est suffisamment faible pour que $\omega\tau \ll 10^{-6}\text{s}^{-1}$, cette relation

se résout en :

$$H(\vec{r}, t) = H_0(\vec{r}) \exp i\omega t$$

avec

$$H_0(\vec{r}) = N\sigma I_0(\vec{r}) = \alpha_\nu I_0(\vec{r}) \quad (7.11)$$

où α_ν est le coefficient d'absorption.

7.3 Signal dans une cavité : cuves résonnantes

7.3.1 Résonance d'une cavité

La plupart des cuves utilisées en photoacoustique sont des cuves résonnantes, où le signal acoustique est amplifié par la géométrie de la cavité contenant le gaz. Très souvent la cavité est cylindrique. Dans une telle cavité, un certain nombre de modes de résonance apparaissent ; ce sont les modes propres de l'équation d'onde homogène :

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (7.12)$$

La résolution de cette équation est développée par exemple dans la référence [105]. En tenant compte des conditions aux limites (vitesse acoustique nulle sur les parois du résonateur), le $n^{\text{ième}}$ mode propre d'un cylindre de rayon r et de longueur L peut s'exprimer par :

$$p_n(\vec{r}) = p_{jmq}(r, \phi, z) = J_m(\pi\alpha_{jm}) \cos(m\phi) \cos(q\pi \frac{z}{L}) \quad (7.13)$$

Ici r , ϕ et z sont les coordonnées cylindriques avec z la coordonnées selon l'axe du cylindre, r la coordonnée radiale et ϕ la coordonnée azimuthale. J_m est la fonction de Bessel d'ordre m et α_{jm} sa $j^{\text{ième}}$ racine. Si on considère que les pertes dans la cuve photoacoustique sont faibles, on peut développer la pression en une série des fonctions propres $p_n(\vec{r})$:

$$p(\vec{r}, t) = A_0(t) + \sum_n A_n(t) p_n(\vec{r}) \quad (7.14)$$

où $p_n(\vec{r})$ est la solution de (7.12). On considère une dépendance en temps de la forme $\exp(i\omega t)$. En introduisant l'expression de $p(\vec{r}, t)$ dans l'équation (7.4), on peut établir que :

$$-\omega^2 A_0 + \sum_n (\omega_n^2 - \omega^2) A_n p_n(\vec{r}) = i\omega(\gamma - 1) H(\vec{r}) \quad (7.15)$$

La valeur de A_0 est calculée en intégrant cette équation sur le volume du résonateur et en tenant compte que l'intégrale sur ce volume de tous les modes propres p_n vaut zéro.

$$A_0 = \frac{(\gamma - 1) \int H(\vec{r}) dV}{i\omega V_{cuve}} \quad (7.16)$$

On peut également calculer l'amplitude des modes p_n en multipliant l'équation (7.15) puis en intégrant sur le volume de la cuve. Comme les modes propres sont orthogonaux, on

obtient :

$$A_n = \frac{i\omega(\gamma - 1) \int H(\vec{r})p_n(\vec{r})dV}{\left(\omega_n^2 - \omega^2 + i\frac{\omega\omega_n}{Q_n}\right) \int p_n(\vec{r})^2dV} \quad (7.17)$$

Le facteur de qualité Q_n du mode n est introduit pour tenir compte des pertes. Physiquement, il permet de garder une amplitude finie à l'onde acoustique quand $\omega \rightarrow \omega_n$ et correspond à l'énergie acoustique accumulée par l'onde stationnaire établie dans la cuve divisée par l'énergie perdue en une période de l'onde acoustique.

La densité de chaleur $H(\vec{r})$ dépend de l'intensité lumineuse et du coefficient d'absorption des molécules présentes dans la cuve selon la relation (7.11). L'intensité lumineuse elle-même peut s'exprimer comme le produit de la puissance moyenne dans la cuve W_L multipliée par une fonction représentant sa dépendance spatiale. On a donc :

$$H(\vec{r}) = I_0(\vec{r})\alpha_\nu = W_L g(\vec{r})\alpha_\nu \quad (7.18)$$

où $g(\vec{r})$ est la distribution normalisée de l'intensité du faisceau incident (l'intégrale sur la section de la cuve de $g(\vec{r})$ vaut 1). Dans ce cas on peut réécrire :

$$A_0 = \frac{(\gamma - 1)\alpha_\nu LW_L}{i\omega V_{cuve}} \quad (7.19)$$

$$A_n = \frac{i\omega}{\left(\omega_n^2 - \omega^2 + i\frac{\omega\omega_n}{Q_n}\right)} \frac{(\gamma - 1)\alpha_\nu LW_L}{V_{cuve}} F_n \quad (7.20)$$

avec

$$F_n = \frac{\frac{1}{L} \int g(\vec{r})p_n(\vec{r})dV}{\frac{1}{V_{cuve}} \int p_n(\vec{r})^2dV} \quad (7.21)$$

Ce terme traduit le recouvrement spatial des modes acoustiques de la cuve par le faisceau lumineux. Ainsi un mode acoustique particulier peut être excité non seulement en jouant sur la fréquence de modulation du faisceau et donc de la source acoustique, mais aussi en jouant sur la géométrie du faisceau lumineux et son orientation dans la cuve. Par exemple, aucun mode azimuthal (indice m) ne peut être excité par un faisceau dirigé selon l'axe de la cuve.

Si on impose une fréquence de modulation du faisceau beaucoup plus basse que la première fréquence de résonance de la cuve cylindrique, celle-ci fonctionne en mode non résonnant. Dans ce cas, aucune onde stationnaire ne se forme dans la cuve car la longueur d'onde acoustique est beaucoup plus grande que les dimensions de la cavité. La pression est uniforme en tout point et son amplitude est donnée par l'équation (7.16). On voit dans cette équation que le signal peut être augmenté en diminuant la fréquence du signal et en diminuant la section de la cuve (puisque la pression est proportionnelle à la longueur divisée par le volume, donc inversement proportionnelle à la section de la cuve). Cependant, l'utilisation de basses fréquences est problématique car le bruit tant acoustique qu'électronique augmente quand

ω diminue. L'utilisation de faibles diamètres de cuve est quant à elle difficile car le faisceau doit rester focalisé suffisamment loin des parois de la cuve pour ne pas perdre de signal par diffusion sur les parois et pour ne pas augmenter dramatiquement le bruit de fond dû à l'absorption directe de la lumière par les parois.

Si on impose une fréquence de modulation telle que $\omega = \omega_n$, et que le facteur de qualité du mode n est grand, ce mode devient prépondérant par rapport aux autres et l'amplitude de la pression est donnée par :

$$A_n(\vec{r}, \omega_n) = \frac{(\gamma - 1) L F_n Q_n}{V_{cuve} \omega_n} \alpha_\nu W_L \quad (7.22)$$

Il existe donc trois types de résonances fondées sur l'excitation des modes propres de la cavité, présentés sur la figure 7.2. Tous trois ont été utilisés pour les cuves photoacoustique, même si généralement le choix se porte sur la résonance longitudinale. En pratique, les résonances d'ordres les plus bas sont utilisés seulement (puisque A_n est inversement proportionnel à ω_n).

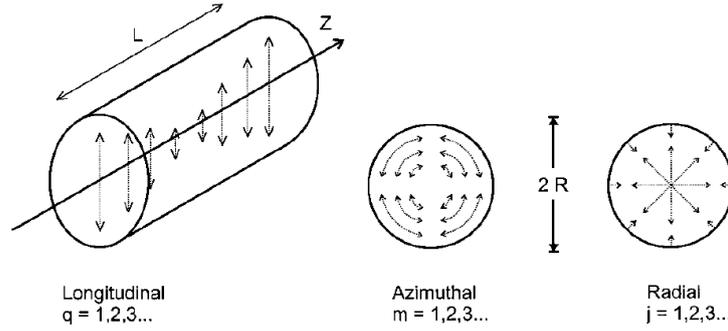


FIG. 7.2 – Schéma montrant les trois types de modes de résonances d'une cavité cylindrique [106].

Que la cuve soit utilisée en configuration résonnante ou non résonnante, les équations (7.16) et (7.22) peuvent être écrites sous la forme :

$$A = R_C(\omega) \alpha_\nu W_L \quad (7.23)$$

Cette équation est d'ailleurs valide même pour une fréquence différente de toute fréquence de résonance mais assez élevée pour exciter certains modes. Dans ce cas le terme $R_C(\omega)$ peut être calculé à partir de (7.14), (7.19) et (7.20) et tous les modes seront pris en compte (certains étant plus forts car à proximité de la fréquence utilisée). Cette grandeur $R_C(\omega)$ représente la sensibilité de la cuve à la fréquence ω , ou plus simplement la réponse de la cuve.

$$R_C(\omega) = \frac{(\gamma - 1) \cdot L \cdot G \cdot Q}{\omega_{res} V_{cuve}} \quad (7.24)$$

où G est un facteur en général proche de 1.

Le signal mesuré sera proportionnel à l'amplitude de la pression mesuré en un certain point de la cuve multiplié par la sensibilité du capteur de pression utilisé (c'est-à-dire du microphone). Si on note R_M cette sensibilité (en V.PA⁻¹), on obtient le signal en V :

$$U = R_C R_M \alpha_\nu W_L \quad (7.25)$$

Cette équation est extrêmement utile, car c'est elle qu'on utilise en pratique. Une valeur théorique de la réponse totale de la cuve $R = R_C R_M$ peut être calculée, mais on peut aussi quand le modèle ne réussit pas à reproduire la réalité calibrer la cuve avec des mélanges de concentration connue.

Il faut cependant noter que la théorie présentée ici concerne les lasers continus dont le signal est modulé. Le fonctionnement des détecteurs photoacoustiques pulsés est différent. Un pulse lumineux excitera tous les modes d'une cavité, générant un pulse acoustique, que l'on peut mesurer en temps ou en fréquence. Comme ce travail de thèse ne concerne que les lasers continus, la théorie ne sera pas développée ici.

7.3.2 Résonance de Helmholtz

Le résonateur de Helmholtz fonctionne sur un principe différent des résonateurs cylindriques. Un résonateur de Helmholtz est constitué de deux volumes reliés par un capillaire de section très inférieure à celle des volumes. L'air dans ce capillaire se comporte comme un piston. Lorsqu'il y a compression dans un des volumes, le gaz se dilate dans l'autre. Le gaz dans le capillaire est alors soumis à une force de rappel, amenant à un comportement oscillant de l'ensemble. De plus, il est soumis à des frottements visqueux sur les parois, et on obtient un oscillateur amorti.

Le principe de fonctionnement de ce type de résonateur est donc très simple. Les fréquences de résonance obtenues sont plus basses que dans le cas des cavités résonnantes ; par conséquent la pression à l'intérieur du résonateur est globalement uniforme et son expression est donnée par l'équation (7.16). Un facteur de qualité Q doit être rajouté pour tenir compte de l'amplification par la résonance entre tube et volume adjacent. Mais dans ce cas, la forme du faisceau lumineux n'a pas d'influence (pas de terme F) en théorie, à condition qu'il soit focalisé loin des parois.

En pratique, le résonateur doit être fermé pour éviter que le bruit ne noie le signal acoustique, et la forme la plus simple d'un détecteur photoacoustique fondé sur la résonance de Helmholtz est montrée sur la figure 7.3.

Le résonateur de Helmholtz présente certains avantages par rapport aux cuves résonantes présentées auparavant. La réalisation expérimentale d'un tel résonateur est simple. Les résonances obtenues sont nettement plus faibles, avec donc une perte sur le facteur de qualité mais en compensation une fréquence de fonctionnement plus basse et une résonance moins aigüe. Ainsi le résonateur est-il moins sensible aux variations de température. En raison de sa simplicité et des possibilités offertes c'est sur ce type de résonance que les cuves photoacoustiques développées à Reims par Virginie Zéninari sont fondées [105].

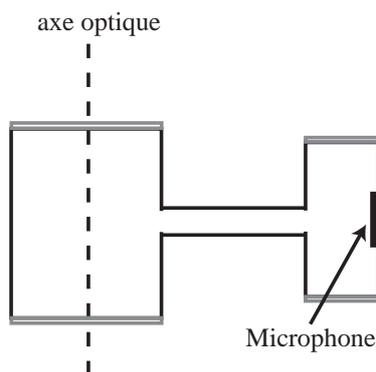


FIG. 7.3 – Exemple d'une configuration simple pour faire un détecteur photoacoustique fonctionnant en résonance de Helmholtz.

7.4 Présentation de la cuve de Helmholtz

7.4.1 La double cuve résonante avec deux capillaires

Ce type de cuve a été conçu lors d'une collaboration entre l'Institut d'Optique Atmosphérique de Tomsk (Russie) et le GSMA à Reims par Virginie Zeninari et Venedikt A.Kapitanov. C'est un résonateur de Helmholtz double, c'est-à-dire que la résonance se fait entre deux volumes V_1 et V_2 qui sont en fait des cylindres identiques. Ce type de cuve avait déjà été réalisée pour la détection photoacoustique ([107] par exemple), mais uniquement d'échantillons solides. A l'origine, il s'agissait d'échantillons refroidis, ce qui nécessitait de dissocier le capteur pour le maintenir à température ambiante. Le microphone a ainsi été placé dans un volume adjacent, ce qui présentait comme avantage supplémentaire de réaliser une résonance de Helmholtz. Les cuves du GSMA sont composées de deux cylindres connectés par deux capillaires, placés aux extrémités des cylindres.

Au milieu de chaque capillaire est monté un robinet trois voies. De la sorte, il est possible d'utiliser la cuve aussi bien en statique, avec les robinets tournés vers l'intérieur, ou en flux (c'est ainsi qu'elle doit être utilisée en réalité). Les robinets trois voies permettent aussi de comparer le signal acoustique avec celui d'un seul cylindre (cuve non résonnante). Cette configuration correspond encore à un montage de laboratoire, et à terme un détecteur photoacoustique doit fonctionner en permanence en flux.

La figure 7.5 montre une photographie de la cuve. Il s'agit ici du dernier modèle de Virginie Zeninari, réalisé en métal. Les cylindres sont en acier inoxydable et la surface intérieure est polie. Les autres parties de la cuve sont réalisées en laiton. Les deux cylindres sont munis en leur centre d'une ouverture vers une cavité adjacente où se trouvent les microphones (le plus proche possible de la cuve).

L'intérêt de mesurer simultanément le signal dans chacun des cylindres est de pouvoir réaliser des mesures différentielles. A la résonance de la cuve, les signaux acoustiques mesurés par les deux microphones sont en opposition de phase car lorsque le gaz subit une

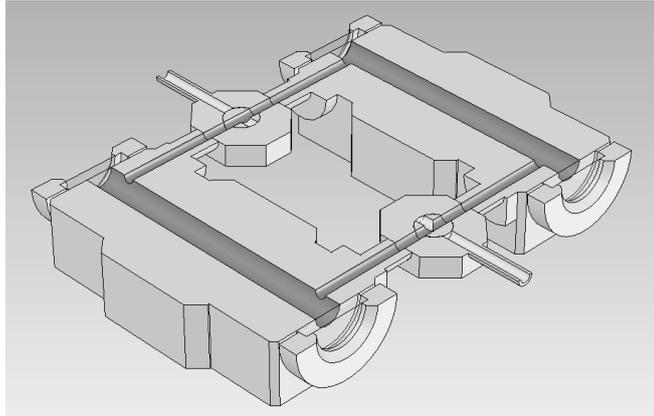


FIG. 7.4 – *Vue en coupe de la cuve photoacoustique. On distingue sur cette figure les cylindres limités par des fenêtres de BaF_2 , les capillaires avec au centre des robinets trois voies qui permettent d'ouvrir la cuve sur les tuyaux d'arrivée et de sortie de gaz.*

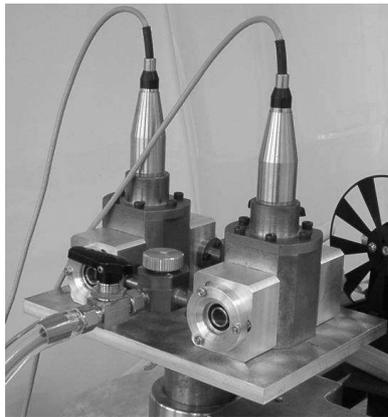


FIG. 7.5 – *Photographie de la cuve photoacoustique.*

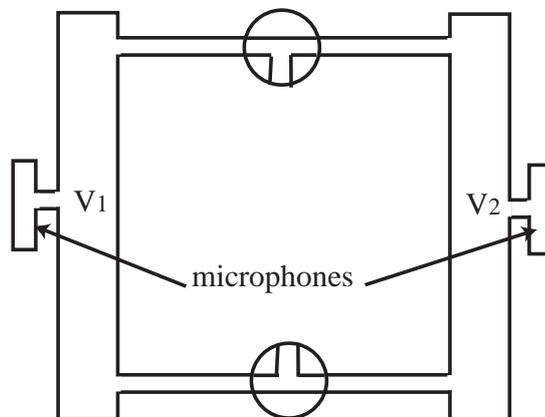


FIG. 7.6 – *Schéma du système résonant différentiel. Les microphones sont en fait situés sur le dessus de la cuve.*

compression dans un des cylindres, il se dilate dans l'autre. La mesure signal A - signal B, réalisable directement par des amplificateurs à détection synchrone, permet à la fois de doubler le signal et d'éliminer une grande partie des parasites acoustiques ambiants. Ainsi le détecteur photoacoustique est-il conçu pour fonctionner même en environnement bruyé. De plus les robinets d'entrée et de sortie de gaz sont situés de façon parallèles par rapport aux microphones en sorte que le bruit introduit par le flux soit globalement aussi en phase au niveau des détecteurs. Le système fonctionnant de la sorte est appelé résonateur de Helmholtz différentiel (RHD) et il est montré sur le schéma 7.6.

7.4.2 Modélisation électrique

Le facteur de qualité Q d'une cuve photoacoustique est déterminé par la géométrie de cette cuve et les dimensions doivent être ajustées pour augmenter la valeur de Q . Avant de construire un détecteur photoacoustique, on cherche en général à modéliser le fonctionnement pour adapter les plans.

Une manière simple pour cela est la modélisation électrique. Les cuves résonantes peuvent être assimilées à des circuits électriques résonants RLC, en faisant l'analogie entre pression acoustique et tension d'une part, et vitesse acoustique et courant d'autre part. Cette méthode a été utilisée par Virginie Zéninari pour la conception des résonateurs de Helmholtz de Reims avec une modélisation par impédances discrètes du résonateur complet [105]. Or, si cette méthode avait donné des courbes de résonance théoriques en parfait accord avec les résultats expérimentaux pour les premières cuves, elle n'a pas permis de reproduire exactement le comportement du détecteur PA que j'ai utilisé.

La courbe de résonance expérimentale est montrée sur la figure 7.7. Les courbes présentées sont les signaux des micros A, B et A-B. Le signal est à chaque fois divisé par U_0 , signal de la cuve non résonante. De la sorte, le maximum de la courbe de résonance donne directement le facteur de qualité. Le détecteur photoacoustique est utilisé ici à pression atmosphérique.

Un facteur de qualité de 7 a été trouvé (alors que la valeur prévue par le modèle est de 12,8). Typiquement, on a une atténuation de la fréquence de résonance et du facteur de qualité, ce qui correspond à une sous-estimation des pertes dans la cuve.

7.5 Etat de l'art en photoacoustique

La détection photoacoustique est connue depuis longtemps et elle a déjà été largement étudiée. Ces avantages sont nombreux, ainsi que l'on vient de le voir : grande sensibilité, simplicité de mise en œuvre et robustesse des appareils, grande dynamique de mesures. Elle possède de plus toutes les qualités des systèmes spectroscopiques : sélectivité du détecteur pourvu que le laser soit accordable. A cause de ceci, elle se présente toujours comme un sujet d'étude très intéressant et de nombreuses recherches continuent d'être menées pour améliorer la sensibilité.

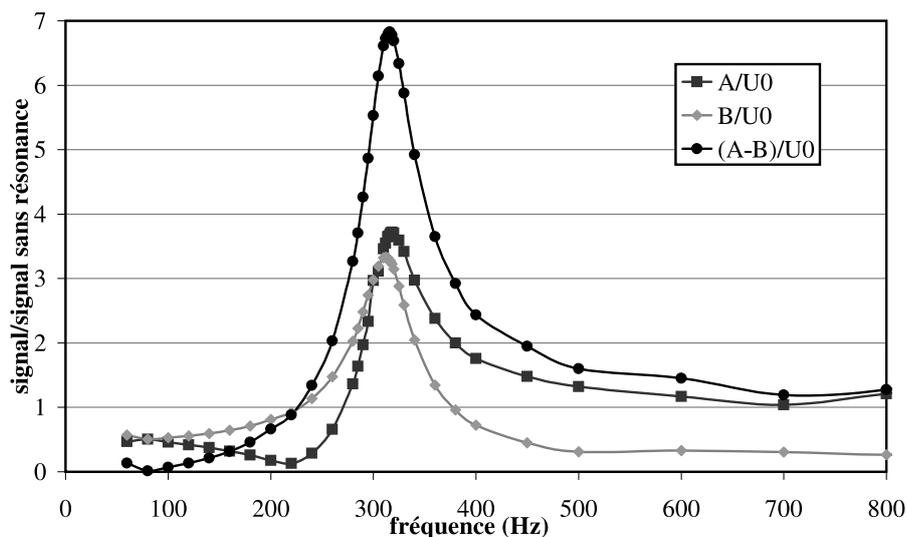


FIG. 7.7 – Réponse expérimentale du détecteur photoacoustique en fonction de la fréquence, avec le signal du microphone A, du microphone B et la différence des deux.

Si on regarde l'équation (7.25), on voit qu'il est possible d'augmenter le signal en jouant sur différents aspects du détecteur photoacoustique :

- gain sur la réponse de la cuve R_C , en jouant sur la fréquence de modulation ou le volume de la cuve pour obtenir une cuve résonnante,
- gain sur la réponse du capteur de pression en utilisant des microphones extrêmement sensibles,
- gain sur l'amplitude du signal en augmentant l'absorption du gaz par le choix de raies très intenses,
- gain sur la puissance du laser.

Comme souvent, il n'existe pas une solution parfaite, mais un grand nombre de solutions intéressantes. Certaines sont présentées dans la référence [108].

7.5.1 Sensibilité des détecteurs photoacoustiques

La première idée est donc d'améliorer la réponse du détecteur $R = R_C R_m$. L'utilisation de cuves résonnantes permet de jouer sur le facteur de qualité Q . Cette solution est généralement employée.

Beaucoup de recherches se sont concentrées sur les cavités résonnantes, essentiellement longitudinales. Un grand nombre de détecteurs photoacoustiques sont constitués de tubes étroits où seules les résonance longitudinales peuvent être excitées. Pour rendre possible cette mesure et diminuer le bruit, le résonateur est souvent placé entre deux volumes tampons de longueur $\frac{\lambda}{4}$ où λ est la longueur d'onde acoustique ([109], [110]...). Les systèmes sont en général utilisés à la première résonance longitudinale, plus rarement à la seconde (par exemple [111]). Des cuves utilisant les résonances radiales ([112], [113]) ou les résonances azimuthales ([114]) ont également été testées.

L'autre moyen de gagner sur la réponse du détecteur est d'utiliser des microphones plus performants. Une solution est par exemple d'utiliser plusieurs microphones en réseau pour augmenter d'autant le signal. Cette solution a par exemple été adoptée par [115].

Enfin, plutôt que de chercher à augmenter le signal, on peut aussi chercher à diminuer le bruit pour augmenter le rapport signal sur bruit et donc la performance globale de l'instrument. Les filtres en $\lambda/4$ en sont un exemple, mais il est également possible d'utiliser des filtres acoustiques placés à l'intérieur de la cuve. Une étude de M.Gondal [116] montre la comparaison entre trois cuve résonnantes différentes, deux longitudinales et une radiale, avec à chaque fois un type de filtrage du bruit différent. La limite de détection est de l'ordre de la dizaine de ppt de SF₆ avec un laser CO₂ pulsé.

7.5.2 Photoacoustique, QCLs et autres sources infrarouges

Le gain de sensibilité peut comme pour toutes méthodes de spectroscopie infrarouge se faire grâce au choix de la source laser. Il faut en photoacoustique une source qui soit à la fois puissante et permettant d'atteindre une transition rovibrationnelle intense de la molécule à détecter. Comme la mesure se fait à pression atmosphérique ou au moins à une pression relativement forte, les spectres mesurés sur l'air ambiant sont souvent élargis et les raies se mélangent. Pour garder la sélectivité, il est intéressant d'avoir une source accordable. Ainsi les lasers CO et CO₂ qui ont permis des réalisations performantes dès les années 70 ont-ils l'inconvénient de ne pas être continûment accordables.

Les lasers CO et CO₂ furent utilisés rapidement (années 70) pour la détection photoacoustique ([117]) car ils présentent plusieurs avantages très intéressants pour la photoacoustique : ce sont des sources puissantes (qui atteignent aujourd'hui une dizaine de Watts), de plus les longueurs d'onde d'émission correspondent aux bandes fondamentales des transitions rovibrationnelles d'un grand nombre de molécules atmosphériques, ce qui signifie que l'absorption dans ces longueurs d'onde est forte. Ces lasers peuvent être accordables, mais seulement au prix de systèmes complexes, larges et coûteux. Le développement des diodes lasers dans les années 80 a permis de réaliser des détecteurs photoacoustiques compacts et relativement "bon marché". Les diodes lasers sont cependant moins puissantes et le domaine d'émission est l'infrarouge proche, ce qui ne permet en général d'atteindre que des bandes harmoniques, d'absorption moindre. La limite de détection obtenue avec ces lasers est donc plus faible, typiquement de l'ordre du ppm alors que les lasers CO et CO₂ avaient permis des les années 70 d'atteindre des limites de l'ordre du ppb. Néanmoins les avantages des diodes sont indiscutables : elles sont petites, fiables, d'utilisation facile et de moindre coût, et ceci en a fait des sources "idéales" pour des mises en pratique industrielle des détecteurs photoacoustiques. Parmi les diodes lasers, seules les diodes à sels de plomb peuvent atteindre des longueurs d'onde de l'infrarouge moyen et donc des bandes d'absorption plus fortes. Ces diodes sont fragiles, elles n'émettent qu'une puissance faible (de l'ordre d'une dizaine de microWatts, rarement plus de 100), et ne fonctionnent qu'à température cryogénique.

Les lasers à semi-conducteurs sont donc très intéressants pour la photoacoustique. Les diodes lasers ont été et sont encore abondamment utilisées. En particulier, le détecteur photoacoustique du GSMA a été utilisé avant ces travaux de thèse avec des diodes lasers pour la détection du méthane. Les avantages et inconvénients de ces sources ont été exposés au chapitre 1. Des systèmes DFG [118] et OPO ([119]) ont également été présentés. Ils ont l'avantage de leur grande accordabilité qui permet de réaliser des études de paramètres spectroscopiques avec un spectromètre photoacoustique ou de détecter des molécules plus lourdes ([120], [121]).

Dès les tout débuts des QCLs, des études ont été entreprises pour appliquées ces sources prometteuses à la photoacoustique. En 1999, B.Paldus présente une limite de détection de 100ppb pour l'ammoniac avec un QCL continu à $8,5\mu m$ [122]. D'autres travaux ont permis de d'utiliser des QCLs avec des cuves résonnantes longitudinales [123]-[124], des cuves photoacoustiques multipassages [125], [126], [127] ou des cuves résonnantes de Helmholtz [128]. Les QCLs permettent d'atteindre les transitions fondamentales de nombreuses molécules d'intérêt atmosphériques ou de polluants. Le caractère très fin de leur raie n'est pas exploité en photoacoustique, mais un autre point intéressant est leur plus grande puissance comparée aux diodes proche infrarouge et surtout aux diodes à sels de plomb, peu efficaces en photoacoustique à cause de leur faible puissance.

7.5.3 Autres pistes pour améliorer encore les performances des détecteurs photoacoustiques

La plupart des détecteurs évoqués ci-dessus présentent des performances très intéressantes. D'autres techniques ont été récemment proposées pour tenter d'améliorer encore les performances des détecteurs photoacoustiques. Pour gagner sur la sensibilité de la détection, il n'est plus guère possible d'augmenter la sensibilité des microphones utilisés. Les meilleurs microphones sont des microphones à condensateurs, et des microphones de très grande sensibilité, dédiés aux mesures en chambre sourde, sont d'ores et déjà utilisés. C'est le choix que nous avons fait (microphones Bruël&Kjaër 4179, sensibilité 100mV/Pa). Utiliser des microphones aussi sensibles signifie avoir réalisé une très bonne isolation du bruit. Gagner en sensibilité avec ce type de microphones n'est plus possible, d'autant plus que la sensibilité du microphone augmente avec sa taille et que nous avons vu que cette augmentation de taille est problématique pour les cuves résonnantes.

Une équipe finlandaise a donc eu l'idée de remplacer le microphone par un interféromètre de Michelson qui mesure la déviation spatiale d'un *cantilever*, d'un petit levier situé dans la cuve photoacoustique, sous l'effet de l'onde. Cette méthode est présentée en détails dans [129]. Une sensibilité de $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ a récemment été annoncé pour ce type d'instrument [130]. Les performances de ce détecteur sont donc très bonnes, mais la réalisation de mesures en flux est impossible. Nous verrons par la suite que la sensibilité atteinte avec le système de Helmholtz différentiel est du même ordre de grandeur et donc d'un très bon niveau.

Une méthode de mesure de l'onde totalement différente est utilisée par l'équipe de F.Tittel du *Rice Quantum Institute*. La vibration est mesurée par une micro-fourche accordable de quartz, initialement conçue pour les montres. Dans cette méthode, baptisée QEPAS (*Quartz Enhanced Photoacoustic Absorption Spectroscopy*), l'énergie est accumulée dans l'élément de mesure lui-même et non dans la cuve. Cette méthode présente un grand intérêt car elle permet de réaliser une sensibilité comparable à la plupart des détecteurs photoacoustiques présentés à ce jour, mais dans un tout petit volume. Le facteur de qualité de la micro-fourche est d'environ 10000 à pression ambiante.

Le principal problème de cette méthode est que la fréquence de résonance de l'élément de quartz est de 32kHz. Cette fréquence est beaucoup plus élevée que les fréquences utilisées en photoacoustique traditionnelle et, si elle permet des mesures plus rapides, elle présente l'inconvénient que la relaxation des molécules excitées n'est généralement pas complète en une période acoustique. Dans ce cas, il faut calibrer le système pour chaque molécule et même pour chaque transition. Des sensibilités de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ sont obtenues en général, mais pour certaines molécules à certaines longueurs d'onde, des sensibilités inférieures peuvent être atteintes. Par exemple, une valeur de $4,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ (ou une limite de détection de 155ppb) a récemment été annoncée pour la détection du HCN à $1,55 \mu\text{m}$, mais en présence d'eau qui accélère la désexcitation [131]. Une étude a d'ailleurs été réalisée pour utiliser la phase du signal photoacoustique enregistré pour différencier les molécules absorbant dans une même région spectrale [132]. La détection de très nombreuses molécules a été possible par cette méthode, et la référence [133] donne un aperçu des possibilités offertes. Cette méthode a également été utilisée par d'autres équipes [134].

7.6 Conclusion

Cette présentation des réalisations expérimentales de détecteur photoacoustique n'a pas la prétention d'être exhaustive car cette méthode de détection a été largement étudiée. Les détecteurs réalisés ont atteint un point de développement très poussé et d'excellentes sensibilités sont accessibles. Des instruments travaillant *in situ* existent déjà ([135]...).

La spectrométrie photoacoustique est très intéressante pour la détection des molécules en faible concentration dans l'air ambiant, et la présentation ci-dessus donne un aperçu des possibilités qu'elle offre et de ses principales caractéristiques pour des lasers continus modulés. Les avantages par rapport à des méthodes de détection directe ou des méthodes avec amplification optique dans des cavités (CRDS) sont une grande sensibilité jointe à une simplicité de mise en oeuvre puisque les détecteurs peuvent fonctionner en flux à pression atmosphérique et sans refroidissement du détecteur. La méthode possède intrinsèquement une grande dynamique de mesures, de 5 à 6 ordres de grandeurs [136], depuis le niveau de bruit ambiant jusqu'à la saturation optique.

La détection photoacoustique est déjà utilisée dans des instruments de mesure commerciaux, en particulier pour la détection de l'ammoniac mais aussi pour d'autres gaz, proposés par différentes entreprises : Omnisens (Suisse), Innova (Danemark) et Pranalytica (Etats-Unis). L'avantage de ces détecteurs est en particulier leur stabilité ; bien qu'un système photoacoustique nécessite généralement une calibration, celle-ci n'a besoin d'être répétée que quelques fois par an.

Le détecteur photoacoustique conçu au GSMA en collaboration avec l'Institut d'Optique atmosphérique de Tomsk était destiné à des mesures de fuites de méthane sur les réseaux de distribution. Il fallait en particulier qu'il soit capable de fonctionner dans un environnement bruyant comme une voiture. Le choix de la résonance de Helmholtz permet d'avoir une plus grande stabilité de la résonance (avec les variations de température et de pression). Le facteur de qualité est plus bas que pour les résonances de cavité mais la fréquence de résonance est aussi plus basse et la réponse de la cuve peut être très bonne avec un tel système. L'élimination du bruit acoustique environnant se fait grâce au système différentiel qui permet des mesures même en milieu bruyant. Bien que ce détecteur n'ait été actuellement testé qu'en laboratoire, il a fonctionné déjà montré sa capacité à fonctionner dans des conditions un peu difficiles puisqu'il est généralement utilisé avec une pompe qui génère le flux, et que des mesures ont été réalisées en période de travaux sur le bâtiment, avec des marteaux-piqueurs fonctionnant à moins de 30 m du laboratoire.

L'un des inconvénients des résonateurs de Helmholtz est que le bruit de fenêtre est généré directement dans le résonateur est qu'il est donc difficile à éliminer. Avec des diodes lasers cependant, et même avec des QCLs, la puissance n'est pas suffisante pour que ce problème dégrade beaucoup la sensibilité du détecteur. Néanmoins, une nouvelle configuration de la cuve a été proposée par l'équipe russe de Tomsk, qui conjugue la première résonance longitudinale des cylindres avec la résonance de Helmholtz. Les fenêtres se retrouvent placées à un noeud de pression, ce qui permet d'atténuer le bruit de fenêtre [137].

La cuve photoacoustique du GSMA couplée à des diodes lasers émettant à $1,65 \mu\text{m}$ a permis d'atteindre une limite de détection de 1ppm pour le méthane [136]. Pour améliorer encore la limite de détection, il est donc intéressant de rechercher des sources plus puissantes et émettant sur les bandes fondamentales, comme les QCLs. Comme l'équipe Spectroscopie Laser Infrarouge du GSMA s'est lancée dans l'exploitation des QCLs pour la détection des traces de gaz depuis maintenant 2002, époque à laquelle les QCLs sont devenus accessibles dans le commerce, coupler la cuve photoacoustique avec des QCLs était un travail intéressant, une fois trouvé le QCL adapté à notre but. L'étude des améliorations obtenues grâce aux QCLs et de l'optimisation du système avec ce type de source a fait l'objet d'une partie de ce travail de thèse et sera présenté dans les deux chapitres suivants. Mais l'utilisation d'un QCL a également permis de faire des mesures de plusieurs composés atmosphériques avec le même laser dans des mesures sur l'air du laboratoire. Enfin un QCL a été acheté pour mesurer le

NO et une calibration du système a pu être réalisée.

CHAPITRE 8

Réalisation expérimentale de la détection photoacoustique

Le chapitre précédent présentait le principe d'un détecteur photoacoustique et la cuve développée au GSMA par Virginie Zeninari. Mais un spectromètre photoacoustique est constitué d'un ensemble d'éléments importants, la cuve bien sûr, mais aussi le laser, les capteurs qui mesurent le signal (c'est-à-dire les microphones), le système d'acquisition. De plus, une fois un spectre enregistré, il faut extraire l'information qui nous intéresse, c'est-à-dire la concentration de la molécule d'intérêt. Ceci nécessite une première étape de calibration du détecteur.

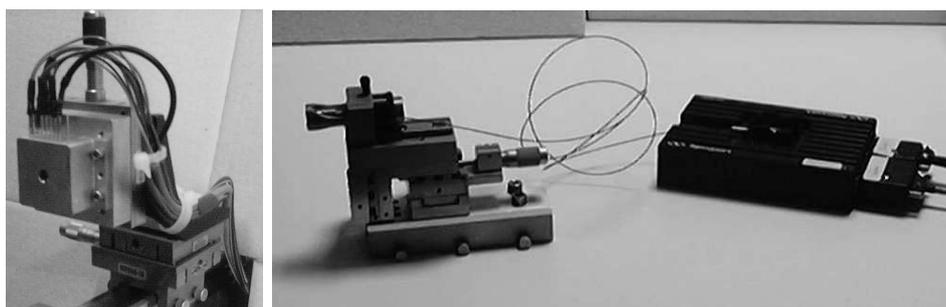
8.1 La chaîne de mesure

8.1.1 Les lasers

Les diodes lasers : présentation et utilisation

Dans un premier temps, le détecteur photoacoustique a été testé avec des diodes laser. Deux diodes ont servi successivement. La première est une diode Sensor Unlimited, la seconde a été fournie par Anritsu. Toutes deux émettent quasiment sur le même domaine spectral, à $1,654\mu m$.

La diode Sensor a déjà été utilisée dans l'équipe Spectrométrie Laser Infrarouge du laboratoire et particulièrement dans le développement par Virginie Zéninari des détecteurs photoacoustiques. Elle était particulièrement intéressante pour plusieurs raisons : c'est une diode télécom et donc relativement facile à se procurer ; de plus elle est monomode car DFB. Le projet originel était la détection de fuites de méthane sur les réseaux de distribution de gaz ; le détecteur devait pour cela être capable de fonctionner sur un véhicule en circulation.



(A) Photographie de la diode laser Sensor
(B) Photographie de la diode laser Anritsu, avec un support de fibre montée sur un cavalier optique

FIG. 8.1 – Photographie des deux diodes lasers montées

Cet étude a été soutenue par un financement de l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (ANVAR) Champagne-Adenne.

Un boîtier d'alimentation a été réalisé pour cette diode par Xavier Thomas. Il fonctionne en parallèle avec un programme d'exploitation. Le boîtier permet l'ajustement de la température mesurée par une thermistance, puis un simple bouton on/off amène le laser à un courant de consigne, qui correspond en fait au point bas de la rampe de courant qui sert à générer le signal. Le programme permet de commander l'amplitude de la rampe, le nombre de points et le temps par point. Une double intégration du signal est faite, dans un premier temps par une détection synchrone, puis par le logiciel d'exploitation.

La deuxième diode présente plusieurs avantages par rapport à la première. D'abord elle est fibrée, ce qui facilite les réglages optiques et permet de ne pas placer le laser directement sur le banc. Ensuite elle émet sur la même raie que la diode Sensor, mais avec une puissance nettement supérieure, puisque la mesure de la puissance de la diode Sensor a donné 1,5mW au maximum, et que la diode Anritsu émet une dizaine de mW.

Le fonctionnement de cette diode a été assuré par des contrôleurs de courant et de température Thorlabs (LDC 2xx et TED200). Le balayage de la raie d'absorption est obtenu avec une rampe de courant contrôlée par un logiciel labview (programme développé par Vincent Parpillon) qui assure en même temps l'enregistrement des données.

Les QCLs

Les lasers utilisés durant cette thèse ont été présentés au chapitre 2. Il s'agit uniquement de lasers continus et DFB. Ils sont au nombre de trois :

- le laser n59g11 (domaine d'accord de 1262 à 1273 cm^{-1} selon les données constructeur),
- le laser sbcw14 (domaine d'émission 1857 à 1862 cm^{-1}),
- le laser sbcw 689 (domaine d'émission de 1272 à 1283 cm^{-1}).

8.1.2 Type de modulation des lasers

L'un des grands avantages de lasers à semi-conducteurs, on l'a vu, est qu'ils sont accordables en courant et en température. Un balayage d'un certain domaine spectral peut ainsi facilement être obtenu en imposant une rampe linéaire de courant ou de température. On obtient ainsi, quelle que soit la méthode de spectrométrie employée, le profil de la raie ou des raies d'absorption. Cependant d'autres types de modulation sont possibles et ont été testées avec le laser sbcw689.

Modulation d'amplitude

Cette modulation peut être obtenue de deux façons. La plus classique est d'utiliser un chopper, qui en tournant coupe ou laisse passer le faisceau. On obtient une variation de la puissance dans la cuve photoacoustique, qui a idéalement une forme de fonction créneau, mais en pratique plus généralement une forme de fonction trapèze, car le faisceau n'est pas ponctuel (dans le cas des diodes ou des QCLs, très divergents). Le chopper n'est pas un moyen de modulation parfait ; il est source de vibrations supplémentaires et, comme il se situe près de la cuve et des micros, introduit du bruit. Mais pour des tests de laboratoire, il est intéressant car il permet de balayer une raie entière en modulation d'amplitude et donc d'obtenir des spectres facilement reconnaissables.

L'autre solution pour moduler l'amplitude du faisceau dans le cas de lasers à semi-conducteurs est d'imposer une variation de courant entre deux points extrema situés en dessous et au dessus du seuil du laser. Un générateur de fonction peut servir à moduler le courant sinusoidalement ou selon une fonction créneau. Dans ce cas cependant, on a bien en effet une variation de la puissance du laser, qui entraîne exactement selon le même processus que dans le cas précédent l'apparition d'une onde acoustique. Mais on a également une variation de la longueur d'onde du laser, puisque celle-ci varie avec le courant d'injection ([138]). La modulation d'amplitude n'est donc pas pure.

Pour l'étude de la réponse de la cuve, j'ai utilisé une modulation avec un chopper Thorlabs MC1000. Différents disques sont disponibles selon les fréquences que l'on veut obtenir. Pour les expériences, comme la fréquence de résonance de la cuve est de 315Hz, j'ai utilisé un disque de 10 pales, permettant d'aller de 60Hz à 1000Hz. Ce chopper introduit effectivement des vibrations supplémentaires, aussi a-il été placé lors des expériences sur un socle métallique lourd. A terme le chopper ne doit bien évidemment pas rester sur le détecteur photoacoustique.

Pour balayer la raie d'absorption du gaz, on peut faire en plus varier le courant ou la température du laser de façon linéaire (voir la figure (8.2), a.). Le spectre correspondant est alors, à pression atmosphérique, une raie de profil lorentzien. J'ai utilisé des rampes en température pour les lasers cryogéniques et des rampes de courant pour le laser refroidi thermoélectriquement. Dans ce dernier cas, la rampe est générée par un programme Labview sur un ordinateur portable, et chaque rampe dure deux à trois minutes.

Modulation de longueur d'onde

Une autre méthode pour enregistrer les spectres d'absorption est la modulation de longueur d'onde. Cette méthode a d'abord été développée pour la spectroscopie d'absorption directe. Elle consiste à imposer, par dessus une rampe de courant, une modulation sinusoïdale de faible amplitude. La fréquence de la rampe est plus lente (pulsation Ω , fréquence F) que celle de la modulation (pulsation ω , fréquence f). Le signal enregistré ne correspond plus alors à la raie d'absorption. Selon la fréquence de mesure f , $2f$ (c'est à dire la fréquence de modulation ou ses harmoniques), on enregistre la décomposition en série de Fourier du signal, et en première approximation les premiers termes correspondent aux dérivées successives du profil de la raie. Ainsi, si l'on effectue un enregistrement à f , le signal correspondra à la dérivée du spectre.

Dans le cas de l'absorption directe, les spectres en transmission se détachent sur une ligne de base correspondant à une intensité non atténuée du faisceau laser. La dérivée du spectre se trouve ainsi sur une ligne de base nulle. La méthode permet de faire ressortir le signal et augmente ainsi la sensibilité des faibles absorptions. Dans le cas de la photoacoustique, le signal est un signal d'absorption, qui se superpose à une ligne de base nulle en théorie. La modulation de longueur d'onde ne devrait donc pas permettre d'améliorer grandement la sensibilité des détecteurs photoacoustiques.

En fait, le signal photoacoustique en dehors des raies n'est pas forcément nul. Ceci est lié à une absorption par les fenêtres de la cuve et dans une moindre mesure par les parois si le faisceau est très divergent. Cette absorption est bien sûr fonction de la puissance du laser mais elle ne dépend pas de la longueur d'onde. Elle peut donc créer à la fois un fond, un *offset* sur le signal PA. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la modulation de fréquence avec des détecteurs photoacoustiques ([138], [109], [139]).

J'ai donc essayé également de faire fonctionner le détecteur photoacoustique en modulation de longueur d'onde avec le QCL sbcw689. La rampe de courant est toujours générée par le logiciel labview, mais elle est additionnée à une sinusoïde par un circuit sommateur.

Modulation en deux points

Les rampes de courant utilisées durent de quelques secondes à quelques minutes, selon le temps par point choisi (pour améliorer le signal on augmente le temps d'intégration par point). Pour un réaliser un détecteur de terrain, il faut un temps de réponse rapide. Ceci peut être réalisé avec la méthode photoacoustique si on se contente de mesurer le maximum du signal au lieu de balayer une raie complète. Mais l'un des grands avantages des lasers accordables est la sélectivité des méthodes de détection qui les utilisent, puisque l'on caractérise complètement une molécule grâce à la mesure d'une raie à une certaine position, et d'une certaine amplitude.

L'idée est de faire varier le courant du laser entre deux points, l'un en dehors de la raie d'absorption, l'autre au sommet de la raie. Il faut choisir une raie totalement éloignée de toute interférence par une autre molécule atmosphérique, ce qui est loin d'être facile. La molécule la plus gênante pour les mesures atmosphériques est bien sûr l'eau, très abondante.

Mais quand on veut mesurer des quantités en trace comme pour le méthane ou plus encore l'oxyde nitrique atmosphériques, on s'aperçoit qu'il est très difficile de se trouver totalement en dehors de toute absorption, du moins à pression atmosphérique.

Une fois une telle raie trouvée, on peut donc faire une modulation *on/off*, qui peut être obtenue par une modulation sinusoïdale simple ou un créneau imposé par dessus la consigne de courant. Un générateur de fonction Agilent 32 22 0A (20MHz) a servi à générer cette modulation, avec le laser QC sbcw689.

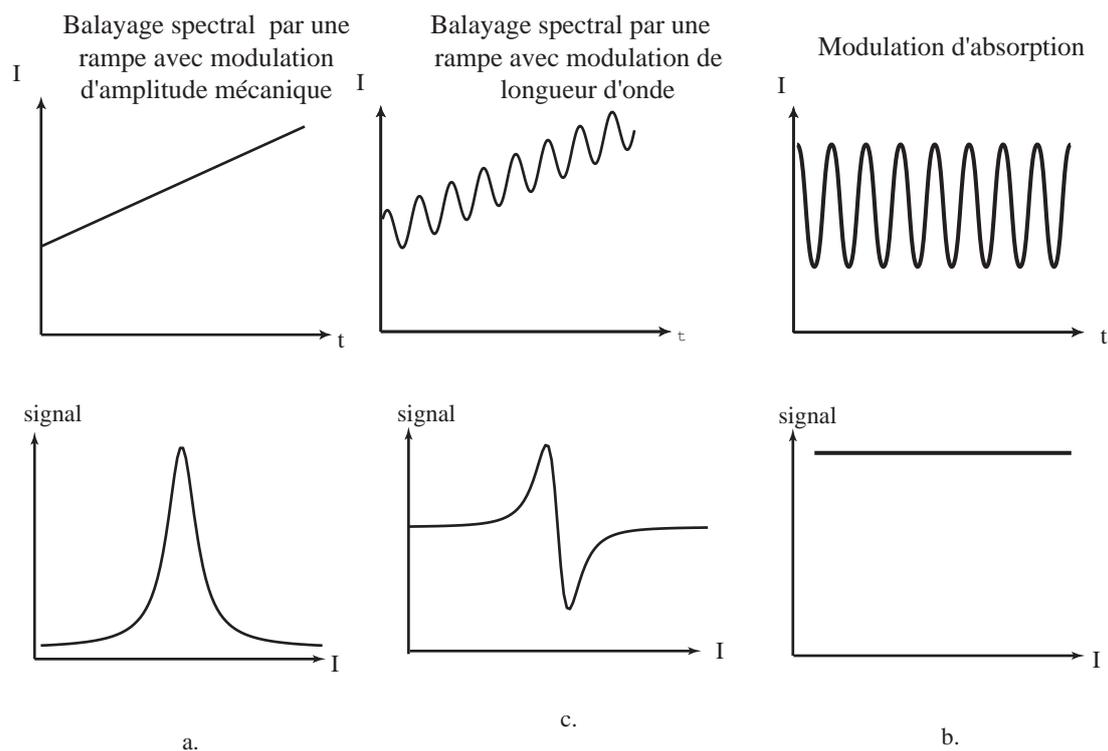


FIG. 8.2 – Schéma des trois types de modulation possible (en haut) et signaux correspondants (en bas) : a. modulation d'amplitude et spectre de la raie d'absorption avec un profil lorentzien à pression atmosphérique ; b. modulation de longueur d'onde et spectre correspondant à la dérivée du profil précédent ; c. modulation on-off entraînant un signal constant directement proportionnel à la concentration de molécules absorbantes.

8.1.3 L'enregistrement des données

Les microphones

Les microphones sont un point essentiel du détecteur. On a vu que le type de capteur utilisé pour mesurer l'onde acoustique est déterminant pour le type de détecteur photoacoustique.

Les microphones utilisés classiquement pour ce type de mesure sont des microphones à condensateur, qui sont les microphones les plus sensibles. Les microphones dont je me suis servis, Brüel & Kjør 4179, sont adaptés pour des mesures de champ de pression à très faibles niveaux sonores. Ils présentent une sensibilité très élevée : 100mV/Pa. Les microphones 4179

sont vendus avec des préamplificateurs à très faible niveau de bruit (préamplificateurs 2660), permettant d'avoir un gain de 20dB sur le signal des microphones.

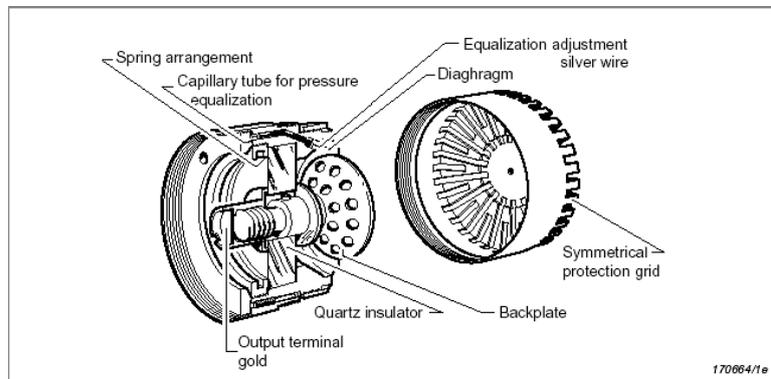


FIG. 8.3 – Schéma d'un microphone à condensateur Brüel & Kjær (documentation commerciale).

L'inconvénient de ces microphones est leur taille. C'est un désavantage pour les expériences photoacoustiques, mais on a vu qu'il est inévitable : la sensibilité d'un microphone à condensateur augmente avec la surface de la membrane. Cependant ce point est très important à prendre en compte dans la conception d'une cuve photoacoustique puisqu'il faut pouvoir placer les microphones dans la cuve. Ils sont en fait placés le plus près possible de la cuve, avec une ouverture sur la cuve la plus grande possible pour exciter correctement l'ensemble de la membrane et ne pas perdre de signal (cf chapitre précédent).

Ces microphones sont alimentés par un boîtier fabriqué au GSMA par Vincent Parpillon avec une tension de polarisation de 180V et 12V pour les préamplificateurs. Les signaux des voies A et B sont ensuite directement envoyés sur les entrées différentielles du préamplificateur de la détection synchrone.

L'amplificateur à détection synchrone

Un amplificateur à détection synchrone permet de mesurer un signal très bruité. Il nécessite une modulation du signal, or, pour un spectromètre photoacoustique, le signal doit être modulé pour créer l'onde acoustique.

Le traitement du signal dans un tel amplificateur se fait en plusieurs étapes. Le signal est d'abord amplifié de façon sélective pour éliminer une partie du spectre de bruit. Puis un multiplicateur permet de faire le produit du signal principal et du signal de référence donné par le modulateur (chopper). Ces deux signaux ayant même fréquence, ils vont produire un terme constant. Une dernière intégration par un filtre passe-bas limite la bande passante centrée sur la fréquence de modulation pour éliminer les bruits résiduels. La constante de temps τ de cette intégration est choisie selon les expériences : plus elle est grande, plus le temps de réponse du système est long, mais plus le signal en sortie est propre (le bruit diminue selon la racine carrée de la constante τ).

Deux amplificateurs à détection synchrone ont été utilisés. Le premier est un amplificateur de marque PAR Modèle 116, analogique. Il permet des mesures sur un très grand domaine d'amplitude de signal, ce qui est l'intérêt de l'analogique. Cet amplificateur a été utilisé principalement avec la diode laser Sensor.

Le deuxième amplificateur à détection synchrone généralement utilisé pour les mesures est de modèle EGG modèle 5316. Il s'agit d'un amplificateur numérique, très sensible également. Le grand avantage par rapport au précédent est la facilité d'utilisation (le réglage de la phase du signal est automatique par exemple). Mais la résolution de cet appareil est limitée : seulement 10 bits, ce qui signifie qu'il est difficile de mesurer précisément des signaux ayant une grande dynamique.

Ces deux amplificateurs permettent de mesurer des signaux de l'ordre du nanovolt (typiquement l'amplitude des signaux photoacoustiques est de quelques microvolts à la centaine de millivolts). Tous deux possèdent un système d'intégration interne dont on définit la constante de temps. Tous deux permettent également de faire la somme des signaux A et B. Les signaux sur les voies A et B sont en opposition de phase. La mesure différentielle A-B permet donc de les sommer.

Le système d'acquisition et la carte labview

La sortie de l'amplificateur à détection synchrone est envoyée ensuite sur une carte d'acquisition. Il s'agit d'une carte d'acquisition National Instruments DAQ Card 6036E de 16 bits.

Le spectre est ensuite enregistré par un programme développé par Vincent Parpillon sous Labview. Ce programme n'effectue pas d'intégration supplémentaire du signal. En revanche le nombre de points est défini par l'expérimentateur et est indépendant du temps d'intégration donné sur l'amplificateur à détection synchrone. Pour que la mesure ait un sens, il faut que le temps entre deux points soit supérieur à la constante d'intégration.

Ce programme est également capable de générer les rampes de courant utilisées pour le balayage spectral des raies d'absorption dans le cas du laser sbcw 689.

8.1.4 Possibilité d'un gain de facteur 2 : double passage dans la cuve

Une idée simple pour augmenter la sensibilité d'un détecteur spectrométrique est de faire du multi-passage. On a tenté de mettre un miroir juste derrière la cuve pour voir si le signal augmente dans les proportions attendues. Même pour un double passage du faisceau dans la cuve, les réglages optiques sont rendus plus délicats. Le miroir est légèrement incliné pour ne pas renvoyer le faisceau sur le laser.

Un gain de près d'un facteur deux était attendu. En réalité il faut tenir compte des réflexions du faisceau sur les fenêtres de la cuve. La réponse de la cuve est multipliée de façon systématique par un facteur 1,75 quand on utilise le miroir derrière la cuve.

Pour estimer les pertes dues aux réflexions du faisceau par les fenêtres et à la réflectivité R_m du miroir, j'ai mesuré avec différents lasers la puissance avant et après la cuve. La réflexion

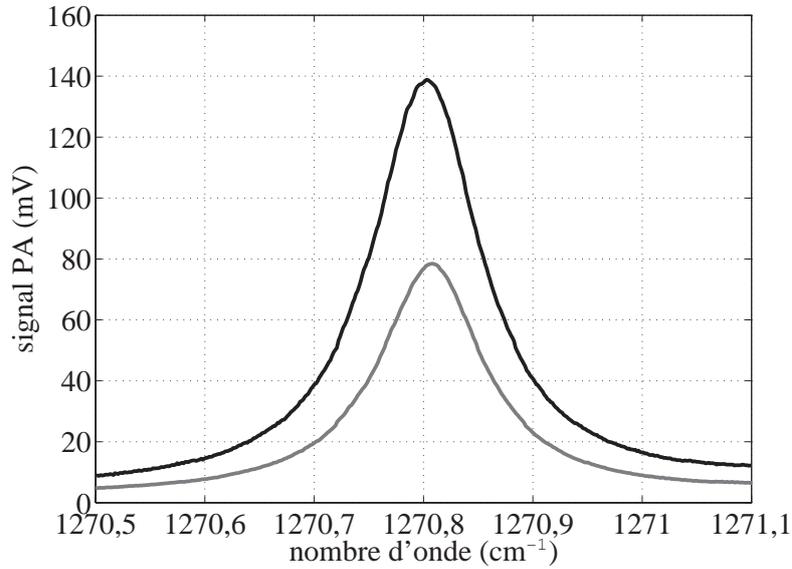


FIG. 8.4 – Comparaison entre un spectre enregistré avec un passage simple du faisceau dans la cuve et avec un miroir derrière la cuve (double passage), avec une pression de 1000 mbar. Le laser est ici le QCL cryogénique n59g11 et le gaz absorbant du méthane à une concentration de 1028ppm dans de l'air sec. La courbe noire correspond au signal pour un double passage et la courbe grise au spectre en simple passage.

sur chaque face des lames de BaF_2 est donnée théoriquement par : $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 = 0,03$ pour $n = 1,43$ dans le cas du BaF_2 à $8\mu\text{m}$. Ceci amène à une transmission théorique de 0,94 pour une fenêtre.

La transmission mesurée expérimentalement est cependant plus faible. Par exemple, une puissance incidente I_0 mesurée de 24mW avant la cuve correspond à seulement 18mW après la cuve. La figure 8.5 montre les réflexions qui se produisent. La puissance après la cuve correspond à $T^2 I_0$ soit un coefficient de transmission sur chaque fenêtre de 0,87. Si on suppose que la réflectivité du miroir plan est de 0,98 (ce qui est raisonnable), on obtient en première approximation que le rapport des puissances à l'intérieur de la cuve avec et sans miroir derrière la cuve est de :

$$\frac{T + R_m \cdot T^3}{T} = 1 + R_m \cdot T^2 = 1,74$$

ce qui est cohérent avec le gain de 1,75.

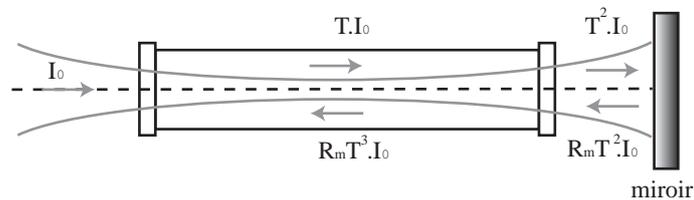


FIG. 8.5 – Réflexion et transmission dans la cuve.

8.2 Méthodes expérimentales

La détection photoacoustique est une méthode qui requiert une calibration du détecteur puisque le signal mesuré est proportionnel à la concentration des molécules à détecter, si l'absorption reste petite. Cette calibration s'effectue avec des mélanges de gaz de concentration connue. Plusieurs concentrations ont été testées. En pratique, trois mélanges différents sont suffisants pour vérifier la linéarité de la réponse du détecteur en fonction de la concentration de la molécule d'intérêt, si aucun phénomène physique susceptible de perturber la linéarité n'apparaît. Les mélanges utilisés sont des mélanges de méthane et d'air synthétique fournis par Praxair. Les concentrations étaient de 3%, 1000ppm, 102,5ppm, 21,7ppm, 10,3ppm et 2ppm de méthane dans de l'air synthétique, c'est-à-dire un mélange de O_2 et de N_2 . Il s'agit d'étalons de gaz certifiés, avec une concentration mesurée à 2% près à l'usine (sauf pour le plus faible mélange, le 2ppm, où la concentration n'est connue qu'à 5% près).

Les premiers lasers que j'ai utilisés étaient des diodes lasers. La calibration du système photoacoustique a ainsi été réalisée avec ces diodes, puis avec les QCLs, de façon à vérifier la linéarité de la réponse du détecteur avec la puissance et avec le coefficient d'absorption du gaz. Cette étude a été réalisée pour le méthane. Pour ceci, le mélange de gaz était introduit dans la cuve après un pompage en turbo-pompe pour atteindre un vide secondaire (de l'ordre de 10^{-4} mbar) et un temps de repos du gaz pour assurer une bonne homogénéisation. Les mesures ont été réalisées avec la cuve fermée, à la fréquence de résonance de la cuve (315Hz).

Deux photographies du montage photoacoustique servant à la calibration sont montrées sur les figures ci-dessous. La première (figure 8.6) montre une vue du dessus du montage ayant servi à la calibration avec le QCL sbcw14 (détection du NO). La seconde (photo 8.7) montre le montage avec le QCL sbcw 689, fonctionnant à température ambiante. Le gain de place est évident, même pour ce montage qui reste un montage de laboratoire, avec en particulier une modulation par chopper.

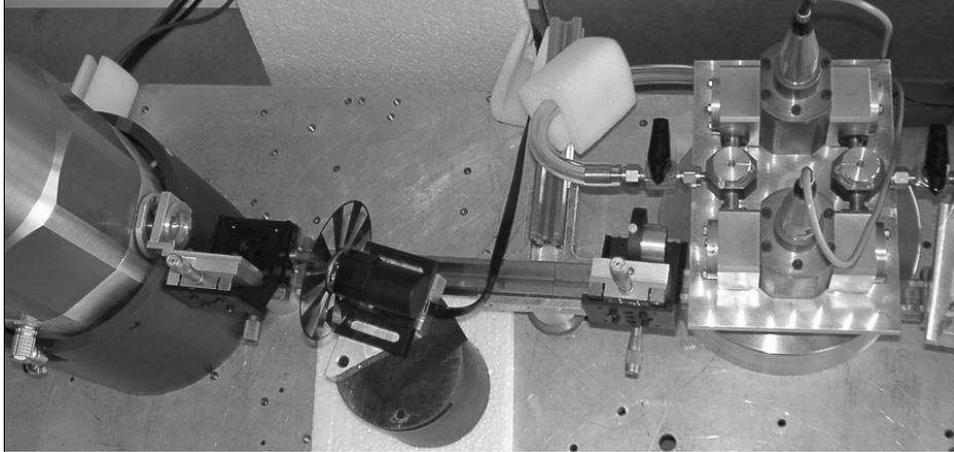


FIG. 8.6 – Photographie du montage de calibration du détecteur photoacoustique avec le QCL sbcw14 placé à droite dans son cryostat.

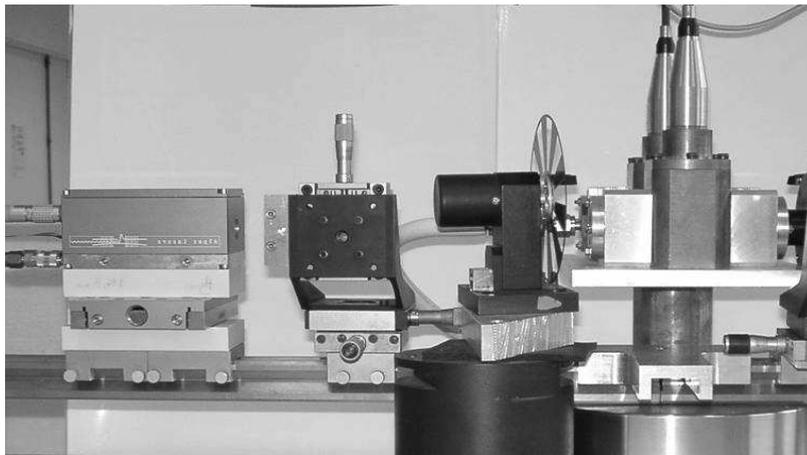


FIG. 8.7 – Photographie du montage pour la calibration du système photoacoustique avec le QCL sbcw 689 monté dans le LLH d'Alpes Laser.

8.3 Traitement des données

8.3.1 Principe de base de la calibration

La mesure photoacoustique, à la différence de la mesure d'absorption directe, nécessite une calibration. Cette calibration permet d'étalonner le système complet : laser, cuve photoacoustique et optique associée. La modification d'un de ces paramètres, que ce soit le laser ou le montage optique, requiert donc une nouvelle calibration. Dans le cas de la mesure directe, en l'absence d'absorption on a le signal de 100% de transmission et l'absorption est calculée en tenant compte de ce niveau. En photoacoustique, le signal est sur fond zéro et l'amplitude du signal est proportionnelle en particulier à la puissance du laser. La réponse R d'un système photoacoustique est généralement obtenue par calibration en utilisant l'équation (7.25).

$$U = R \cdot W \cdot C \cdot K_\nu \quad (8.1)$$

avec C la concentration, W la puissance incidente et K_ν le coefficient d'absorption du gaz.

Si la pression est suffisamment forte, ce qui est le cas lorsque l'on travaille à pression atmosphérique, le profil des raies d'absorption est lorentzien. Dans ce cas, à condition de considérer une raie isolée, le coefficient d'absorption au centre de la raie est donné par une formule simple (*cf* chapitre 3) :

$$K_\nu = \frac{S}{\pi \cdot \gamma_L} \mathcal{N} \quad (8.2)$$

où S est l'intensité de la raie, γ_L le coefficient d'élargissement Lorentz, et \mathcal{N} est le nombre de Loschmidt, avec une correction de pression et de température pour correspondre aux conditions expérimentales.

La mesure du signal au maximum de la raie permet donc de calculer la valeur de R , si on connaît la valeur de la puissance du laser et la concentration du gaz recherché. On utilise donc des mélanges de gaz certifiés pour étalonner le détecteur. Simultanément on mesure la température ambiante et la pression de gaz injecté dans la cuve.

En réalité, il peut arriver d'une part que le signal enregistré contienne un fond continu (par exemple échauffement des fenêtres de la cuve), d'autre part que la puissance du laser varie avec le nombre d'onde (c'est même inévitable). La raie se retrouve en fait sur un signal de fond non pas plat mais proportionnel à la puissance du laser. Pour calculer le maximum de la raie, en pratique, on prend de façon symétrique un point en dehors de l'absorption, de part et d'autre de la raie. On soustrait au signal maximum la moyenne de ces deux points. Cette méthode se justifie si la variation de puissance du laser est linéaire sur le domaine spectral balayé, ce qui est réalisé en pratique.

Cette méthode de calibration a été utilisée pour les résultats avec les diodes laser. Elle ne demande qu'un traitement extrêmement simple. A partir du signal maximum pour une concentration donnée, la limite de détection peut être déduite par une simple règle de trois, après une mesure du bruit ambiant.

8.3.2 Ajustement des spectres avec les QCLs

Les enregistrements effectués avec les QCLs ont été traités de manière différente. L'accord du laser dans le cas des QCLs cryogéniques est obtenu par une rampe de température. En conséquence, le domaine spectral balayé est beaucoup plus grand et couvre un certain nombre de raies d'absorption du gaz. Il a paru intéressant d'essayer d'ajuster ces spectres à des profils théoriques obtenus avec la base de données HITRAN. J'ai donc développé un programme sous MATLAB pour ajuster les spectres et calculer ou bien la réponse du détecteur quand la concentration est connue, ou bien la concentration des différentes espèces absorbantes visibles sur le spectre.

Linéarisation

La première étape est d'établir l'échelle en nombre d'onde, connaissant la variation de température ou de courant imposé au laser. Le programme utilise la position des maxima pour établir :

- d'une part la position absolue du spectre : on attribue aux maxima extrêmes du spectre la position des raies dans la base HITRAN, en tenant compte du déplacement des raies dû à la pression ;
- d'autre part le taux d'accord du laser : la variation de nombre d'onde est considérée comme linéaire.

Ceci constitue une approximation qui ne se justifie que parce que les spectres sont enregistrés à pression atmosphérique. Si le spectre contient un certain nombre de raies, l'écart obtenu sur la position des raies intermédiaires par rapport au spectre synthétique n'excède pas $7.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, ce qui est très faible par rapport à la largeur des raies à pression atmosphérique.

En pratique, il faudrait un étalon de longueur d'onde pour effectuer précisément cette linéarisation du signal. Mais il aurait alors fallu rajouter une voie supplémentaire sur le montage optique et perdre une partie de la puissance du faisceau. La mesure a néanmoins été effectuée dans un cas, avec le QCL sbcw14 (pour la mesure du NO) en plaçant l'étalon Fabry-Pérot après la cuve photoacoustique. Il est bien sûr alors impossible de faire du double passage dans la cuve. Les enregistrements ont montré dans tous les cas que l'approximation d'un comportement linéaire du balayage en nombre d'onde du laser est suffisante dans nos mesures.

Variation de puissance du laser

Le signal PA (équation 8.1) est proportionnel à la puissance du laser. Lorsqu'un grand domaine spectral est balayé, il est possible que la variation de puissance ne soit plus proportionnelle au courant. Il est donc nécessaire de prendre en compte la variation de la puissance incidente quand le laser est balayé en nombre d'onde.

Un wattmètre OPHIR de modèle AN/2 a donc été placé derrière la cuve pour enregistrer la puissance. La mesure est donnée avec une précision de 0,3% et une sortie numérique

sur 10bits permet de l'enregistrer en continu. Le spectre enregistré peut être divisé par la puissance enregistrée.

Un problème crucial peut survenir : comme les fenêtres de la cuve sont montées parallèlement (et qu'elles sont elles-mêmes à faces parallèles), il est très difficile d'éviter les réflexions multiples dans la cuve. Le choix de fenêtres parallèles avaient été faits pour des raisons techniques (la cuve a été entièrement montée au laboratoire). Pour éviter l'apparition de franges d'interférence, il est possible d'incliner légèrement la cuve par rapport à l'axe optique.

Les premiers spectres avec les DLs et avec le QCL ng159 ont été enregistrés sans contrôler en continu la puissance. Celle-ci est considérée comme linéaire dans le traitement. Pour les spectres enregistrés avec QCL, la pente de la puissance est ajustée dans les programmes de traitement, alors que la puissance réelle derrière la cuve avait été mesurée pour une ou plusieurs températures.

La figure 8.8 montre un enregistrement de la puissance à l'arrière de la cuve effectué avec une rampe de température. Des franges intenses apparaissent, mais comme la largeur de ces franges est grande (donc l'épaisseur de la couche où se produit l'interférence est faible), elles ne deviennent discernables que lors de grandes rampes. La largeur de ces franges est d'environ $1,1 \text{ cm}^{-1}$. Or des réflexions à l'intérieur des fenêtres de la cuve, en BaF_2 (indice 1,42 à $8 \mu\text{m}$, largeur 3mm), entraîneraient un espacement de franges théorique de :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2nd} \approx 1,17\text{cm}^{-1}$$

ce qui permet d'attribuer les franges observées à de telles réflexions.

Comme le faisceau des lasers utilisés (diodes et surtout QCLs) est divergent et qu'une seule lentille est utilisée, le diamètre du faisceau n'est pas négligeable, et l'angle d'incidence sur les fenêtres varie selon le point de la section du faisceau. Une faible inclinaison de la cuve ne suffit pas à faire disparaître les franges. Expérimentalement, il est apparu que les franges internes à la cuve sont rarement visibles mais même un réglage soigneux ne peut faire disparaître les franges dues aux interférences dans les fenêtres de la cuve.

Néanmoins, l'enregistrement de la puissance à l'arrière de la cuve ne permet pas de conclure sur les franges réelles qui se trouvent dans la cuve. En effet dans le cas d'un spectre direct, on peut tenter de soustraire les franges d'interférences du signal, puisque tous deux sont mesurés après la cuve. Mais le signal photoacoustique est généré dans la cuve, alors qu'il n'y a aucun moyen de mesurer la variation réelle de puissance dans la cuve. Les interférences observées après la cuve n'apparaissent quasiment jamais sur les spectres photoacoustiques, ce qui explique que tous ont été traités en ajustant une pente de puissance linéaire à partir de l'enregistrement de la puissance par le wattmètre. Cet ajustement est montré sur la figure 8.8; dans un premier temps Matlab calcule la droite qui correspond le mieux à la puissance réelle, puis la pente de cette droite est ajustée à nouveau pour ajuster au mieux le spectre photoacoustique. La correction est toujours faible, comme le montre la figure.

Cette méthode est certainement assez imprécise et il est peut-être possible de modéliser

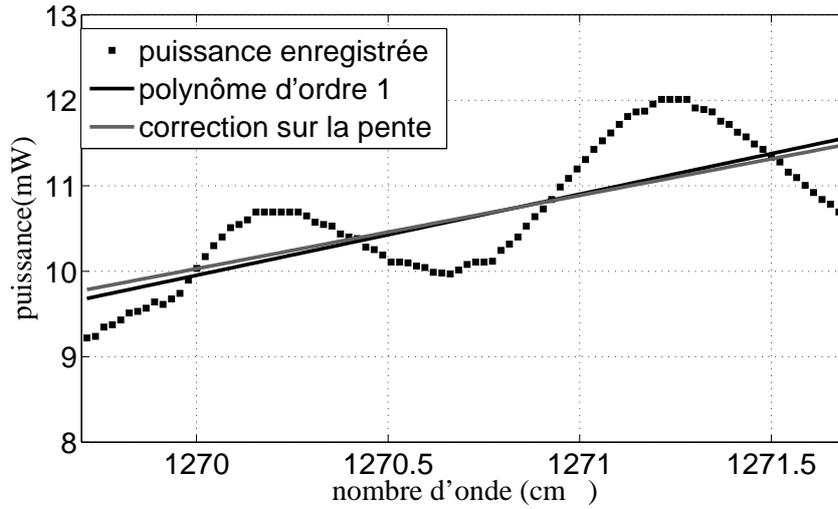


FIG. 8.8 – Ajustement de la puissance utilisée pour traiter les spectres photoacoustiques. Les points représentent la puissance enregistrée à l’arrière de la cuve. On distingue sur la gauche sur le flanc croissant de puissance une petite absorption due à la vapeur d’eau sur le parcours extérieur à la cuve.

la puissance réelle dans la cuve à partir de l’enregistrement à l’arrière de la cuve. La cuve peut en effet être représentée comme un multicouche optique avec en fait simplement cinq couches : air extérieur, fenêtre d’entrée de BaF₂, intérieur de la cuve, fenêtre de sortie de BaF₂, air extérieur.

Le schéma de principe d’un multicouche optique est montré sur la figure 8.9. Les couches sont situées dans un plan parallèle au plan xy . L’épaisseur de chaque couche est notée d_i et β_i est l’épaisseur optique de la couche i : $\beta_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i \cos(\theta_i) d_i$. Le problème est à une dimension, z .

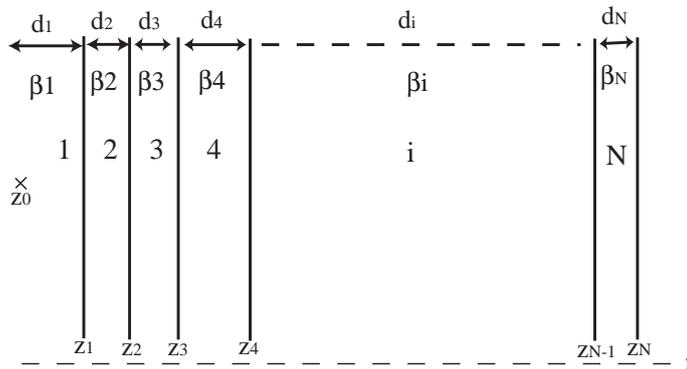


FIG. 8.9 – Schéma de principe d’un multicouche optique.

Le champ électrique \vec{E} peut se décomposer en une partie progressive $E^+(z)$ et une partie régressive $E^-(z)$. Le formalisme matriciel nous permet d’écrire :

$$\begin{pmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{pmatrix}_{z_{i-1}-} = \begin{pmatrix} \exp(-i\beta_i) & 0 \\ 0 & \exp(i\beta_i) \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{t_i} \begin{pmatrix} 1 & r_i \\ r_i & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{pmatrix}_{z_i+} \quad (8.3)$$

qui lie l'expression du champ \vec{E} juste après l'interface $i + 1$ à l'expression de \vec{E} juste après l'interface i . r_i et t_i sont les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude du champ sur l'interface i . Ils sont donnés par :

$$r_i = \frac{k_{iz} - k_{i+1z}}{k_{iz} + k_{i+1z}} \quad (8.4)$$

$$t_i = \frac{2k_{iz}}{k_{iz} + k_{i+1z}} \quad (8.5)$$

pour une onde TE (transverse électrique) et

$$r_i = \frac{\epsilon_{i+1}k_{iz} - \epsilon_i k_{i+1z}}{\epsilon_{i+1}k_{iz} + \epsilon_i k_{i+1z}} \quad (8.6)$$

$$t_i = \frac{2\sqrt{\epsilon_i \epsilon_{i+1}} k_{iz}}{\epsilon_{i+1}k_{iz} + \epsilon_i k_{i+1z}} \quad (8.7)$$

pour une onde transverse magnétique TM.

En partant de la dernière couche du multicouche, on peut écrire avec la relation (8.3) :

$$E^-(z_{N-1}) = \exp(2i\beta_N) r_N E^+(z_{N-1}) = \mathcal{R}_N E^+(z_{N-1})$$

Cette relation peut être écrite à chaque couche en partant de la couche $N - 1$ et en remontant vers la première couche :

$$E^-(z_{i-1}) = \mathcal{R}_i E^+(z_{i-1})$$

\mathcal{R} est le coefficient de réflexion généralisé défini en tout point ; il dépend de toutes les couches situées à droite du point où on se place. En introduisant cette relation dans l'équation (8.3), on obtient cette fois-ci une relation entre l'expression du champ dans la couche i et dans la couche $i - 1$.

$$E^+(z_i) = \frac{t_i \exp(i\beta_i)}{1 + r_i \mathcal{R}_{i+1}} E^+(z_{i-1}) \quad (8.8)$$

où

$$\mathcal{R}_i = \frac{r_i + \mathcal{R}_{i-1}}{1 + r_i \mathcal{R}_{i-1}} \exp(2i\beta_i)$$

Cette expression itérative permet de calculer le coefficient de réflexion généralisé \mathcal{R} en tout point à partir de l'expression dans la couche N . On peut ensuite calculer l'expression du champ électrique à la sortie du multicouche avec une itération de la même forme :

$$E(z_N) = E^+(z_N) = \mathcal{T} E^+(z_0) \quad (8.9)$$

où \mathcal{T} est le coefficient de transmission généralisé total pour le multicouche, donné par :

$$\mathcal{T} = \prod_{i=1}^N \frac{t_j}{1 + r_i \mathcal{R}_{i+1}} \exp(i\beta_i) \quad (8.10)$$

A partir de ces équations, il est possible de calculer le champ électrique en tout point du multicouche. L'algorithme que j'ai utilisé est une adaptation de l'algorithme développé dans [140] pour un multicouche quantique. D'abord tous les coefficients de réflexion généralisés \mathcal{R}_i sont calculés; puis en imposant l'amplitude du champ électrique en entrée $E^+(z_0)$ on peut calculer en tout point, et notamment de calculer la puissance à l'intérieur de la cuve et derrière la cuve.

Le résultat est montré sur la figure 8.10. On impose en entrée une puissance linéaire croissante avec le nombre d'onde (ce qui est observée en réalité). Le modèle reste extrêmement simpliste car le faisceau incident est perpendiculaire à la fenêtre d'entrée. Le résultat est donc uniquement qualitatif, mais il est intéressant de noter que la puissance observée en sortie de cuve n'a pas du tout la même forme que dans la cuve. On observe très nettement la superposition de deux systèmes de franges : les "petites" franges provenant des réflexions internes à la cuve et les "grandes" franges provenant de réflexions internes aux fenêtres. Or un réglage optique soigné permettrait de faire disparaître les "petites" franges (on ne les voit d'ailleurs pas sur la figure 8.8). Si on considère une "moyenne" de la puissance modélisée sur la figure 8.10, on voit qu'on a dans la cuve une droite et à l'arrière de la cuve une sinusoïde superposée à la rampe de puissance croissante due au laser. Or c'est exactement ce qu'on observe au wattmètre, et assimiler la puissance interne à la cuve à une droite permet de meilleurs ajustements des spectres photoacoustiques.

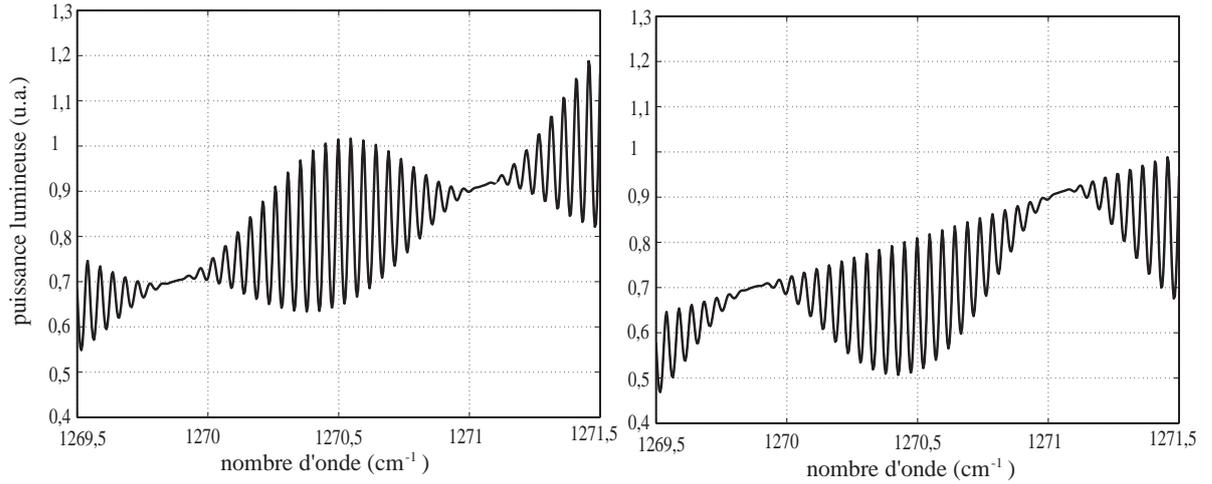


FIG. 8.10 – Modélisation des interférences à l'intérieur de la cuve -à gauche- et derrière la cuve -à droite-, par la modèle des multicouches optiques. Une simple rampe de puissance est imposée en entrée de la cuve.

Le but initial était de voir si on pouvait recalculer la puissance à l'intérieur de la cuve à par-

tir de l'enregistrement de la puissance à l'arrière. Le modèle proposé ici est le plus défavorable puisque le faisceau est entièrement perpendiculaire aux fenêtres. En fait le problème est plus complexe puisque le faisceau n'est pas en incidence normale et il est très divergent. Seule une petite partie du faisceau doit créer les interférences. De plus il est possible que l'état de surface des fenêtres de la cuve ne soit pas absolument parfait. Reproduire de façon satisfaisante les franges enregistrées à l'arrière s'avère très délicat et nécessiterait une étude plus approfondie.

La meilleure méthode pour résoudre ce problème est évidemment pratique : des fenêtres à l'angle de Brewster élimineraient totalement les interférences. A défaut, des pièces métalliques ont été construites pour adapter sur notre cuve des lames prismatiques de BaF_2 avec 1° d'écart entre les faces d'entrée et de sortie.

Pour tenter de résoudre le problème sur les enregistrements effectués, la puissance est donc ajustée à la meilleure droite correspondant à la puissance réelle derrière la cuve. La pente de cette droite est ensuite à nouveau ajustée dans le programme pour faire correspondre au mieux les spectres observés et calculés. Cette correction reste très faible (cf figure 8.8). Cela ne nuit pas à la mesure des gaz puisqu'elle est souvent faite par calibration.

Problème d'interférences avec d'autres molécules

Le deuxième problème essentiel des spectres photoacoustiques est l'interférence entre raies. Ce n'est pas un problème typique de la photoacoustique. Cependant la méthode photoacoustique présente l'avantage de fonctionner sans avoir besoin de descendre la pression dans la cuve. En contrepartie, les problèmes d'interférences sont accrus, puisque les raies sont plus larges. Le problème est surtout important pour les raies d'eau et, dans une moindre mesure, les raies de dioxyde de carbone. Il y a plusieurs moyens de s'affranchir de ces problèmes. Lorsque deux raies se chevauchent mais qu'elles sont suffisamment éloignées, un ajustement des deux concentrations est possible. Le problème avec la vapeur d'eau est que sa concentration atmosphérique est non seulement très forte mais très variable ; en particulier elle est très dépendante de la température ambiante. Une solution pratique reste d'utiliser un filtre pour l'eau (piège froid par exemple), mais cela alourdit le système. L'idéal est bien sûr d'utiliser à pression ambiante une zone spectrale exempte de raies intenses de l'eau.

Cependant, sur les domaines où émettent les lasers QCLs utilisés dans cette thèse se trouvent des absorptions de l'eau. Les mélanges de gaz qui servent à la calibration de la cuve sont des mélanges secs. La pureté du gaz tampon est certifiée : en particulier la concentration d'eau est de moins de 5ppm. C'est un point important pour faire des calibrations sans interférence de la vapeur d'eau, mais en réalité, il a été impossible de nettoyer la cuve suffisamment pour trouver des concentrations d'eau si faible. Une certaine contamination est restée au cours de toutes les mesures, quel que soit le soin mis à nettoyer et pomper la cuve. En réalité les raies d'eau sont toujours visibles sur les spectres enregistrés. Ceci correspond à une contamination en eau de la cuve. Quand la calibration est effectuée sur la cuve fermée, après repos du gaz dans la cuve, cette contamination apparaît comme forte et atteint plusieurs

milliers de ppm après quelques jours, même quand la cuve a été pompée plusieurs heures en turbo-pompe. Ceci se justifie par la surface interne importante. Lorsqu'une raie d'eau est présente sur le spectre, sa concentration est donc également ajustée par le programme. Les ailes lointaines des raies d'eau seront ajustées par la correction de pente sur la puissance du laser.

CHAPITRE 9

Détection photoacoustique du méthane (CH₄)

9.1 Cadre de l'étude

9.1.1 Intérêt de la détection du méthane

La détection du méthane a déjà conduit à un grand nombre d'études. Beaucoup de types de détection différents ont été essayés, et sont utilisés pour des détecteurs commerciaux ; un résumé de ces méthodes peut être trouvé dans la référence [141]. Les performances dépendent des méthodes et des applications prévues pour les détecteurs. Les méthodes spectroscopiques sont efficaces et déjà largement répandues, que ce soit dans l'infrarouge ou en spectroscopie Raman. Le méthane peut être mesuré par des capteurs électrochimiques, des capteurs à semi-conducteurs (la présence de méthane induit des réactions de surface qui modifie la résistance du matériau), ou par chromatographie en phase gazeuse. Mais les méthodes de détection spectrométriques présentent l'avantage par rapport aux autres d'être intrinsèquement sélectives, tout en ayant généralement des limites de détection excellentes.

Applications industrielles

Le méthane est l'un des principaux constituants du gaz de ville. Lorsque le premier détecteur photoacoustique a été développé au GSMA, il était prévu pour servir à la surveillance des fuites sur les réseaux de distribution de gaz.

Applications atmosphériques

Le méthane est un composant très important de l'atmosphère, bien que sa concentration soit relativement faible : 1,8 ppm environ. Cependant le méthane est un important gaz à effet

de serre, dont le potentiel est 25 fois supérieure à celui du CO_2 . Il est libéré dans l'atmosphère de façon naturelle, puisqu'il est émis par les plantes [142] et les océans. Mais sa concentration a plus que doublé depuis le début de l'ère industrielle, conséquence des émissions par les combustions, les transports, l'industrie pétrolière... Le réchauffement climatique empire la situation car le méthane s'échappe du permafrost en dégel. Les sols agricoles apparaissent comme moins capables de stocker le méthane qu'un sol non transformé [83].

La durée de vie du méthane dans l'atmosphère n'est pas très longue (une dizaine d'années). Mais le méthane est intéressant pour les études de la haute atmosphère (troposphère supérieure, stratosphère) car il sert de marqueur de la dynamique des masses d'air : de même que le N_2O , il est produit au sol et détruit en altitude. Il est donc mesuré par des satellites ou lors de campagnes de mesures par avion stratosphériques comme celles de l'*ER-2*, avec le spectromètre *ALIAS* [84], [64]. Le méthane joue également un rôle dans des réactions chimiques complexes de formation de l'ozone.

L'intérêt de la détection du méthane est donc grand. La mesure au sol peut permettre d'étudier les sources de méthane et d'estimer les flux de méthane par des mesures par *eddy-correlation* [143],[144]. Elle représente un intérêt majeur pour les atmosphéristes.

9.1.2 Bref rappel de la spectroscopie du CH_4

Bien que le méthane soit une molécule de petite taille, sa spectroscopie est complexe à cause de son haut degré de symétrie. La molécule de CH_4 est de symétrie tétraédrale, donc du groupe T_d . Une molécule de ce type possède quatre modes de vibration fondamentaux :

- un mode ν_1 complètement symétrique (symétrie A_1),
- un mode ν_2 doublement dégénéré (symétrie E),
- deux modes ν_3 et ν_4 triplement dégénérés (symétrie F2).

Seuls ces deux derniers modes sont actifs dans l'infrarouge et donnent deux bandes fondamentales très intenses, centrées respectivement à 3019 cm^{-1} et 1311 cm^{-1} . Les deux modes Raman sont centrés à 2916 et 1533 cm^{-1} ; on a donc approximativement $\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx 2\nu_4$. Il y a donc résonance entre les niveaux, donnant naissance à de multiples polyades. Le spectre calculé de la bande ν_4 montré sur la figure 9.1 correspond en fait à une dyade. La zone atteinte par les diodes laser émettant à $1,65 \mu\text{m}$ correspond à une tétrade.

A l'intérieur de ces polyades, la situation est encore plus complexe à cause de l'apparition de résonances de Coriolis.

9.2 Calibration en cuve fermée : comparaison entre diodes lasers et QCLs.

9.2.1 Résultats avec les diodes lasers

Les deux diodes lasers ont été brièvement présentées au chapitre 2. Toutes deux émettent dans la même région spectrale, et très exactement sur la même raie. L'accord de ces lasers est

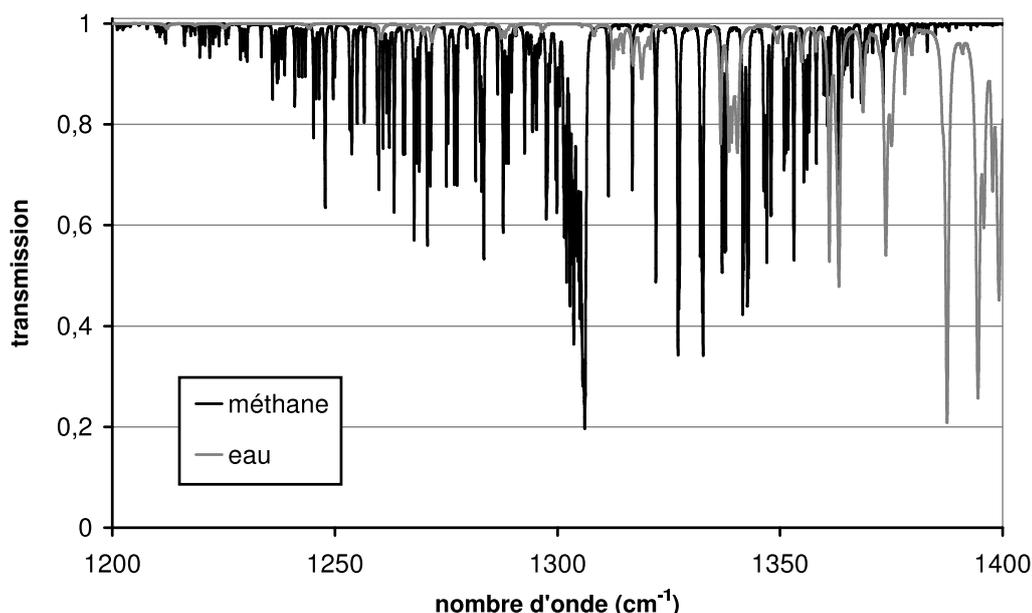


FIG. 9.1 – Spectre calculé de la bande ν_4 du méthane. Les conditions imposées sont 1000mbar et 1mm de parcours avec du méthane pur. Pour montrer l'absorption de l'eau dans la région, est dessiné en gris le spectre calculé de la vapeur d'eau pure sur 10mm avec 1000 mbar de pression.

déjà très bon : par exemple, les données constructeurs de la diode Sensor annonce un accord de 3 cm^{-1} à 20°C , pour une rampe totale de courant de 70 mA, et un accord de 10 cm^{-1} pour la plage de température accessible (de 15°C à 40°C). Les longueurs d'onde accessibles se situent entre 6040 et 6050 cm^{-1} . Ces raies appartiennent à la bande d'absorption $2\nu_3$ du méthane.

La figure 9.2 montre l'absorption du méthane dans cette zone. Il s'agit d'un spectre calculé avec 1% de méthane dans de l'air, sur 10 cm de parcours, à la pression atmosphérique et au niveau du sol. Ceci reproduit les conditions de fonctionnement normales du détecteur photoacoustique. On voit bien sur ce spectre que les raies de méthane sont régulièrement réparties, à 10 cm^{-1} les unes des autres. Ainsi, malgré l'accord des diodes, il n'est possible de mesurer qu'une seule raie. Il s'agit de la raie à 6047 cm^{-1} . C'est en fait un triplet non résolu de raies, d'intensité totale $3,14 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, et de largeur $\gamma_L = 0,066 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ (l'écart entre les maxima de chaque raie est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$). Le coefficient d'absorption au centre de cette raie peut être calculé par l'équation 8.2 :

$$K_\nu = \frac{S}{\pi \cdot \gamma_L} \mathcal{N} = 0,375 \text{ cm}^2/\text{atm}$$

où l'on retrouve les grandeurs définies au chapitre 3 : S l'intensité de raie, γ_L le coefficient d'élargissement et \mathcal{N} le nombre de Loschmidt à la température ambiante.

Un résultat expérimental avec la diode Sensor est montré sur la figure 9.3.

La diode Anritsu émet sur la même raie. Bien que le domaine spectral accessible soit

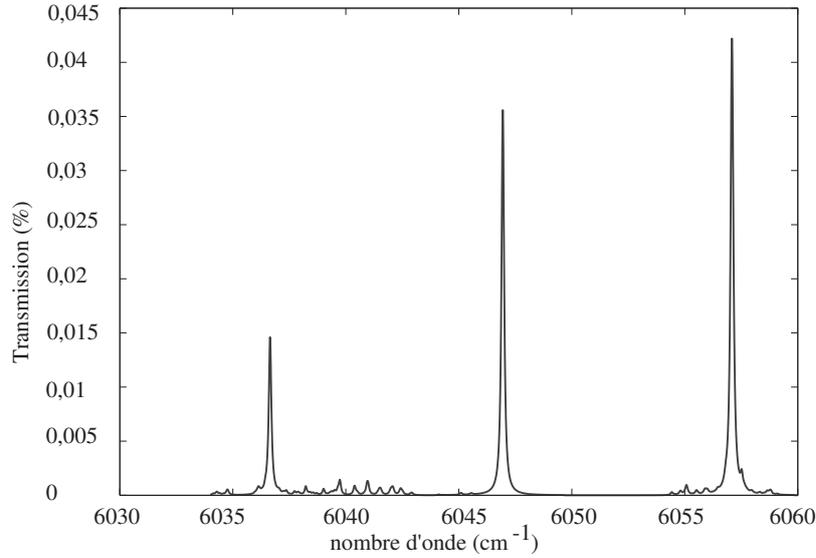


FIG. 9.2 – *Spectre synthétique d’absorption de 1% de méthane dans de l’air, à pression atmosphérique, correspondant au domaine spectral des diodes lasers Sensor et Anritsu.*

très légèrement décalé (on trouve la raie à une température plus élevée), seule cette raie est accessible. Mais ce travail était intéressant car la diode Anritsu est de technologie plus récente, et même à forte température, elle est plus puissante que la diode Sensor. Sa puissance (une dizaine de mW) est déjà très bonne car rares sont les diodes lasers dont la puissance dépasse quelques dizaines de mW. Cette diode permet donc d’améliorer la limite de détection du détecteur photoacoustique.

La calibration de la cuve photoacoustique avec ces diodes a été réalisée en utilisant des mélanges de 2,97%, 1019 ppm et 102 ppm de méthane dans de l’air synthétique. La méthode de calibration a été décrite au chapitre précédent. Seul le maximum de la raie et l’extérieur de la raie sont pris en compte pour calculer le signal. Les spectres réalisés ici sont systématiquement dans la configuration de double passage dans la cuve. Un exemple de spectre en fonction de chaque concentration est montré sur les figures (9.3) et (9.4).

Le signal mesuré suit bien une loi linéaire selon la concentration, et la droite du signal en fonction de la concentration peut être prolongée jusqu’à la limite de bruit dans la cuve. On obtient alors une limite de détection à un rapport signal sur bruit (RSB) de 1. Cette détection limite est de 1,25 ppm pour la diode Sensor et de 160 ppb pour la diode Anritsu. Comme la puissance de la diode Sensor est de 1,4mW sur le maximum de la raie et celle de la diode Anritsu de 11mW, ce résultat est parfaitement logique : le gain en puissance correspond au gain en limite de détection d’un facteur 7,8.

Cette calibration peut servir à déterminer la réponse de la cuve R . La puissance du laser sur la raie de méthane, mesurée sur un montage optique à part avec simplement le laser, une lentille et un wattmètre, est de 1,4mW pour le laser Sensor et de 11mW pour le laser Anritsu. Si on suppose que c’est bien la puissance utile pour le spectre photoacoustique, on

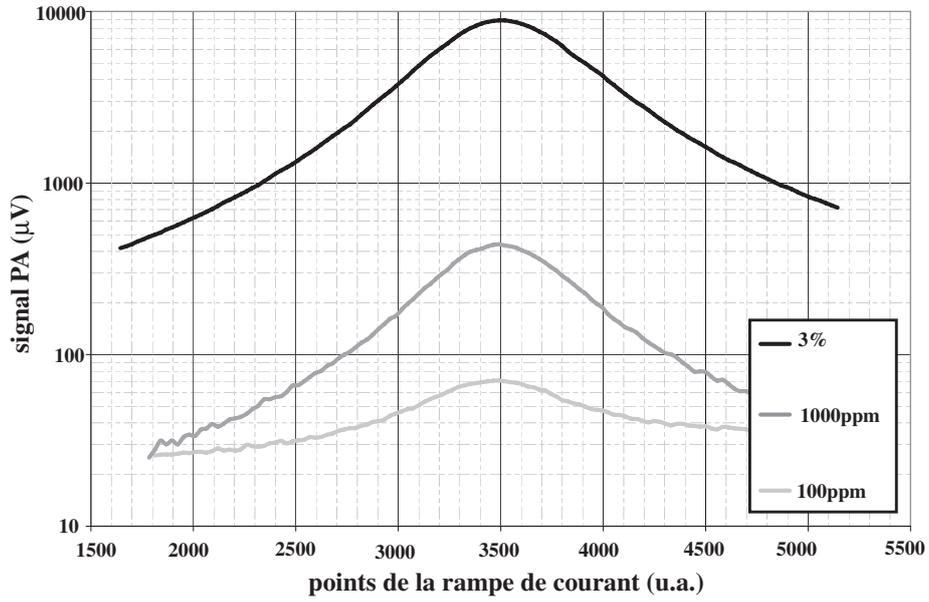


FIG. 9.3 – Spectres de méthane avec différentes concentrations de gaz pour calibrer la cuve, avec la diode laser Sensor.

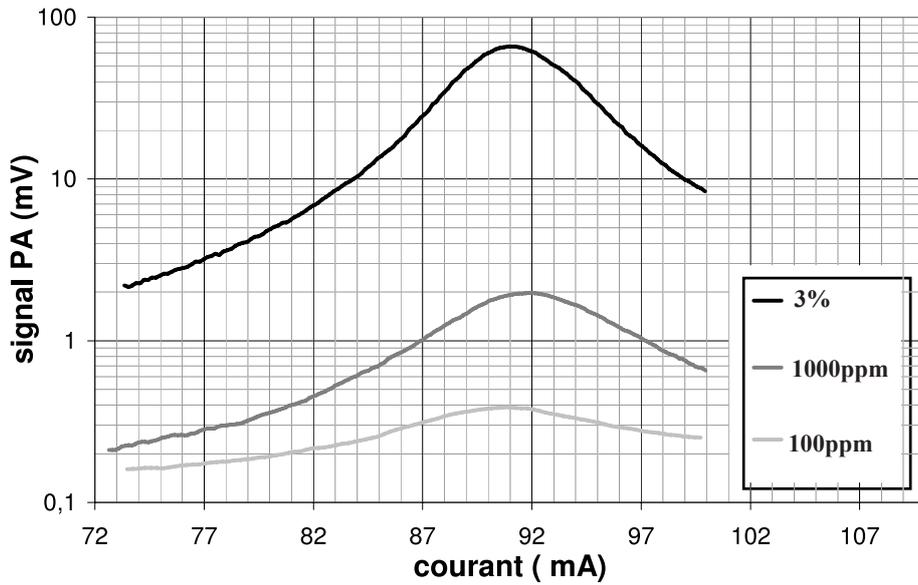


FIG. 9.4 – Spectres de méthane avec différentes concentrations de gaz pour calibrer la cuve, avec la diode laser Anritsu.

peut utiliser la formule (7.25) :

$$U = R \cdot W \cdot C \cdot K_\nu$$

Ainsi en représentant le signal en fonction de la concentration, on obtient une droite. Une régression par moindres carrés donne :

$$R = (1278 \pm 21) \text{V.W}^{-1} \cdot \text{cm}$$

pour le laser Sensor et

$$R = (1434 \pm 38) \text{V.W}^{-1} \cdot \text{cm}$$

Ces valeurs correspondent à la réponse de la cuve en double passage. L'incertitude sur ce calcul est faite selon la méthode d'incertitude sur les moindres carrés.

Les deux valeurs trouvées pour R présentent un écart de 12%. Ceci semble beaucoup, mais il faut bien voir que la mesure de la puissance est ici très imprécise, puisqu'elle a été faite non pas de façon systématique alors que le réglage optique est déjà fait, mais une fois pour caractériser le laser.

9.2.2 Résultats avec le QCL cryogénique

Le domaine spectral accessible avec le laser n59g11 recouvre six raies intenses de la bande ν_4 du méthane. La plus intense d'entre elles se situe à $1270,785 \text{ cm}^{-1}$. Les paramètres spectroscopiques de ces raies sont donnés dans le tableau 9.1 : positions, intensités, coefficient d'élargissement par l'air. La dernière colonne donne le coefficient d'absorption au centre de la raie calculé à une pression de 760 Torrs et une température de 296 K.

Sur ce domaine se trouvent également trois raies intenses de la bande ν_2 de la vapeur d'eau, à $1271,78782$, $1269,95724$ et $1268,3822 \text{ cm}^{-1}$ (d'intensité respective $1.876 \cdot 10^{-21}$, $9.359 \cdot 10^{-22}$ et $5.527 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$). En pratique deux des six raies de méthane (n°2 et n°6) sont donc inutilisables pour la mesure à pression atmosphérique, car trop proches des raies d'eau.

TAB. 9.1 – Liste des raies intenses de méthane sur le domaine du QCL cryogénique, avec les positions et les intensités de la base HITRAN 2004

raie	nombre d'onde cm^{-1}	intensité $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$	coef. d'élargissement $\text{cm}^{-1}/\text{atm.}$	K_ν cm^{-1}
1	1267,822341	$5,516 \cdot 10^{-20}$	0,0581	7,50
2	1268,367805	$3,308 \cdot 10^{-20}$	0,0638	4,09
3	1268,976271	$3,305 \cdot 10^{-20}$	0,0645	4,05
4	1270,785029	$5,604 \cdot 10^{-20}$	0,0602	7,35
5	1271,406896	$3,365 \cdot 10^{-20}$	0,0622	2,99
6	1271,589437	$2,249 \cdot 10^{-20}$	0,0594	4,27

La puissance du laser est la plus forte pour les plus forts nombres d'onde (atteints pour une température basse). Bien que la raie n°1 présente le plus fort coefficient d'absorption, c'est donc la raie n°4 qui s'avère la meilleure pour la détection du méthane avec ce laser. C'est cette raie qui doit être utilisée pour des mesures en conditions réelles.

La figure (9.5) montre un spectre enregistré avec une rampe de température de 60 K. Les conditions expérimentales sont : 10 K/min, temps d'intégration 30 ms/point, 730 Torr de gaz dans la cuve, 20°C. Le gaz est ici un mélange de gaz certifié Praxair de 1028 ppm de méthane dans de l'air sec et le parcours est de 10 cm (pas de miroir derrière la cuve). Les raies d'eau sont néanmoins visibles.

La figure du bas montre l'ajustement de ce spectre par le programme MATLAB. La puissance n'a pas été enregistrée en continu (nous ne disposions pas encore du matériel pour le faire). La rampe de puissance est donc ajustée par une rampe linéaire (cf chapitre précédent), et la variation totale de puissance calculée par le programme est de 12 mW entre le début et la fin du spectre. La concentration d'eau est également ajustée : la valeur calculée dans la cuve est supérieure à 5000 ppm.

La valeur de la réponse de la cuve pour ce spectre précisément est de 647 V.W⁻¹.cm selon le programme. Si on effectue le calcul avec la même méthode que pour les diodes lasers, sur la raie n°4, on trouve une valeur de 641 V.W⁻¹.cm Les résultats sont donc parfaitement cohérents, et semblent valider les deux méthodes. Cette correspondance entre les deux se vérifient généralement assez bien, avec quelques écarts qui peuvent être dus à un mauvais ajustement de certains spectres. Le calcul fait par régression linéaire par moindres carrés sur le signal en fonction de la concentration donne :

$$R = (649 \pm 4) \text{V.W}^{-1} \cdot \text{cm}$$

en simple passage et

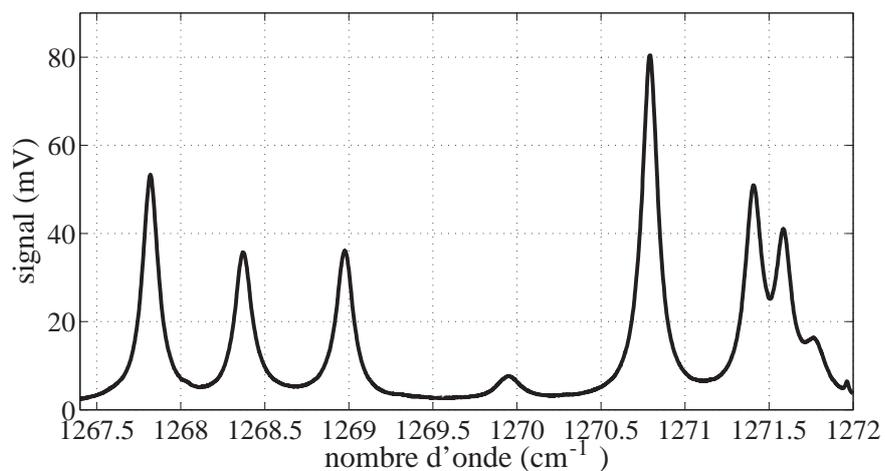
$$R = (1135 \pm 18) \text{V.W}^{-1} \cdot \text{cm}$$

an double passage.

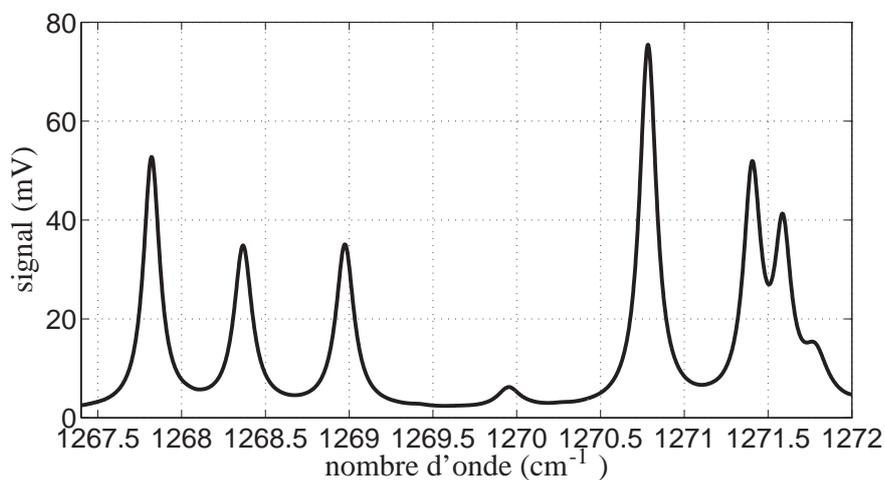
Ceci amène à une limite de détection de 3 ppb avec le miroir derrière la cuve et de 5 ppb sans le miroir. Cette limite de détection est très bonne. Elle est plus que suffisante pour mesurer le méthane ambiant et permet même d'essayer de le quantifier en continu. Ceci sera présenté dans la suite de ce travail.

9.2.3 Résultats avec le QCL RT

Le QCL RT émet de 1274 à 1283 cm⁻¹. Dans cette zone se trouvent quatre raies intenses de méthane, dont les paramètres spectroscopiques sont rappelés dans le tableau (9.2). Ces raies sont moins intenses que celles de la zone voisine. La raie n°1 a le plus fort coefficient d'absorption, mais dans ce cas, c'est aussi celle de plus faible nombre d'onde, c'est-à-dire que la puissance du laser sur cette raie est faible. La raie n°4 a donc été choisie pour les mesures réelles.



(A) *Spectre observé*



(B) *Spectre ajusté*

FIG. 9.5 – *Spectre de 1028 ppm de méthane enregistré en parcours simple avec le laser cryogénique. (A) spectre observé, (B) spectre ajusté. La rampe de puissance est ajustée par le programme. La réponse de la cuve et la concentration en eau sont également ajustées, respectivement à $647V.W^{-1}.cm$ et $5355 ppm$.*

TAB. 9.2 – *Liste des raies intenses de méthane sur le domaine du QCL RT, avec les positions et les intensités de la base HITRAN 2004.*

raie	nombre d'onde cm^{-1}	intensité $cm^{-1}/(molecule.cm^{-2})$	coef. d'élargissement $cm^{-1}/atm.$	K_p cm^{-1}
1	1275,041679	$3,689.10^{-20}$	0,0608	4,79
2	1275,386777	$2,457.10^{-20}$	0,0551	3,52
3	1276,844314	$3,731.10^{-20}$	0,0653	4,51
4	1277,473347	$3,739.10^{-20}$	0,0636	4,64

Les raies d'eau présentes dans cette région sont de faible intensité : le maximum est de $5,44.10^{-24} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$, soit 100 fois plus faible que les raies présentes sur le domaine d'émission du laser cryogénique. Il s'agit là en fait d'un doublet irrésolu à pression atmosphérique, situé à $1276,63 \text{ cm}^{-1}$ et dont l'intensité totale est de $7,26.10^{-24} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$. Entre 1274 et 1279 cm^{-1} , seule une raie de HDO a une intensité supérieure à $1.10^{-24} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$. L'absorption de l'eau forme donc un fond continu de faible amplitude, qui ne gêne pas la mesure d'autres espèces chimiques.

La figure (9.6) montre un spectre enregistré avec le QCL RT. Les raies n°1 et 2 n'ont pas été utilisées pour la calibration. Le laser est alimenté par des rampes de courant, qui permettent de balayer une à deux raies de gaz à pression atmosphérique. Les mesures ont été comme pour le laser cryogénique réalisées en simple et double passage. Mais dans le cas du simple passage, le wattmètre OPHIR était placé derrière la cuve, et la puissance enregistrée. Tous les spectres sont enregistrés avec un temps d'intégration de 1s.

Les raies de méthane dans cette zone sont moins intenses que sur le domaine voisin. De plus le laser RT est moins puissant : alors que la puissance utile du laser cryogénique sur la raie à $1270,78 \text{ cm}^{-1}$ était de 16mW, la puissance utile du laser RT sur la raie à $1277,45 \text{ cm}^{-1}$ est seulement de 4mW. L'amplitude de signal est donc inférieure, et la limite de détection est moins bonne.

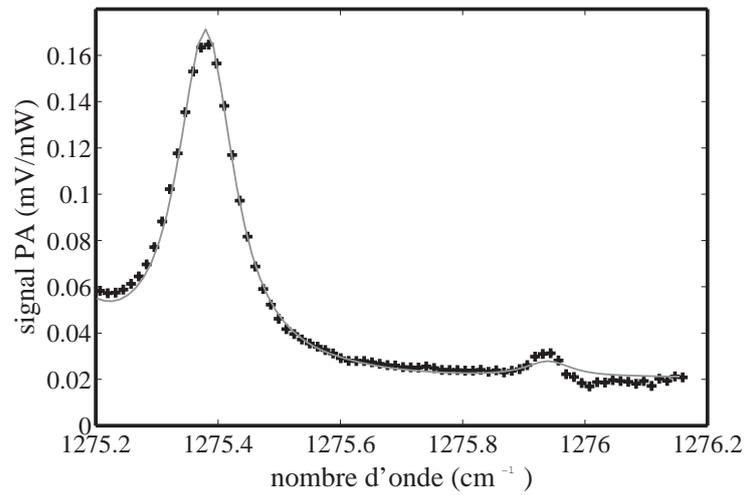
9.2.4 Calibration avec différentes méthodes de modulation

La modulation d'amplitude comme nous l'avons utilisée est la plus simple et la plus intuitive. Elle implique cependant l'utilisation d'un chopper, ce qui à terme pour un instrument de terrain, ne se justifie plus. D'autant plus que nous utilisons des lasers à semi-conducteurs, dont l'un des avantages est de pouvoir être modulé en courant rapidement. La modulation d'amplitude, on l'a vu, peut être obtenue par une modulation en courant entre le point de fonctionnement et un point en dessous du seuil du laser. Pourtant cette méthode présente un inconvénient : la longueur d'onde du laser varie aussi au cours de cette modulation, et on a une modulation de longueur d'onde résiduelle.

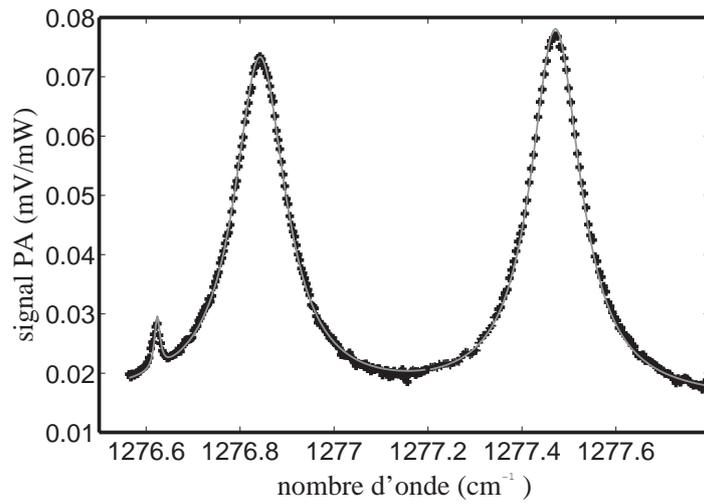
De nombreux auteurs ont préféré tester différents types de modulation.

Calibration en flux de gaz et en modulation d'amplitude laser

Dans le cas de ce laser, la calibration a été faite avec et sans flux de gaz. Les mesures en conditions réelles doivent en effet être faites en flux, mais la question se pose de savoir si le flux modifie le fonctionnement du détecteur photoacoustique. Celui-ci a été conçu en sorte que les mesures en flux soient réalisables, avec les robinets d'entrée et de sortie au milieu des capillaires. De cette façon, le flux doit s'établir de façon symétrique dans la cuve, et les fluctuations du signal acoustique ainsi générées doivent être en phase sur les microphones. Aucune modification importante de la réponse de la cuve n'est attendue lors des mesures en flux. En pratique, la symétrie de la circulation n'est pas parfaite.



(A) Raie 2 du QCL RT. Spectre enregistré avec 100 ppm de méthane.



(B) Raies 3 et 4 du QCL RT. Spectre correspondant à un flux de 21,7 ppm de méthane dans la cuve

FIG. 9.6 – Spectres enregistrés avec le QCL RT. Les croix correspondent aux points expérimentaux et le trait gris à l'ajustement réalisé par le programme spectrePA.

Une première calibration a donc été faite avec le protocole expérimental utilisé précédemment, puis un flux lent a été établi dans la cuve à partir des bouteilles de gaz certifié. Un rotamètre permet de mesurer le débit réel de gaz, et un manomètre type BARATRON est placé à l'entrée de la cuve pour vérifier la pression du gaz (760 Torr).

Les résultats sont bien apparus semblables dans les deux cas. En revanche il est nécessaire de choisir un débit de gaz lent dans la cuve, à cause de la très grande sensibilité des microphones B&K 4179. Un flux supérieur à 500mL/min entraîne une augmentation du bruit telle qu'il n'est plus possible de mesurer de faibles signaux. Pour que le fonctionnement des microphones reste correct, il faut en effet que le flux reste laminaire dans la cuve. Un flux entre 200 et 300mL/min a donc été maintenu. Mais il faut bien noter que le volume de la cuve photoacoustique est faible : 18 cm³. Avec un flux de 300mL/s, il ne faut donc que 4 s pour régénérer complètement le gaz présent dans la cuve. Le flux était stoppé entre chaque mélange de gaz. Il serait intéressant également de tester un système qui permettrait de voir en combien de temps la cuve répond réellement quand la concentration de gaz change, avec un débitmètre massique.

En revanche, la mesure en flux entraîne inévitablement une augmentation du bruit dans la cuve. En effet, en flux, la symétrie n'est plus parfaite. Le bruit est pris comme l'écart-type sur le signal résiduel en l'absence de faisceau lumineux traversant la cuve. Dans les meilleures conditions, avec le gaz au repos dans la cuve fermée et dans une salle de laboratoire calme, le bruit est de 0,4 μ V. Le bruit en flux est en moyenne de 0,78 μ V et pour l'estimation de la détection limite on a pris 0,8 μ V. Le flux n'introduit donc qu'une faible dégradation du signal acoustique.

Modulation de longueur d'onde

La modulation de longueur d'onde a été obtenue en remplaçant le chopper par une sinusoïde surimposée sur la rampe de courant. L'amplitude de la sinusoïde doit en principe être la plus faible possible si l'on veut que le signal soit réellement la dérivée de la raie d'absorption du gaz. Si l'on augmente l'amplitude de la sinusoïde, l'amplitude du signal enregistré va également augmenter, mais également la largeur. On peut définir un indice m pour caractériser le rapport entre la variation de longueur d'onde correspondant à l'amplitude de la sinusoïde de courant et la largeur de la raie balayée par le laser. Une valeur optimale de cet indice peut être trouvée [138]. Schilt a trouvé expérimentalement une valeur de $m=2$ comme étant la meilleur valeur.

La figure (9.7) montre trois exemples d'indices. Le spectre a été enregistré avec le mélange de méthane à 100 ppm au repos dans la cuve. Les trois amplitudes de modulation correspondent ici à des indices d'environ 0,5, 1 et 2. On voit bien que le signal augmente effectivement, et que cette augmentation n'est pas linéaire. Des amplitudes supérieures à 16 mA n'ont pas été testées, et nous n'avons pas vérifié si au delà le signal augmente encore. Mais l'élargissement de la raie devient tel que les raies de méthane risquent de se chevaucher ; or entre ces deux raies se trouve une raie de protoxyde d'azote qui sera visible dans les spectres

sur l'air. A cause de cela, la valeur de l'amplitude de modulation a été limitée à 4 mA.

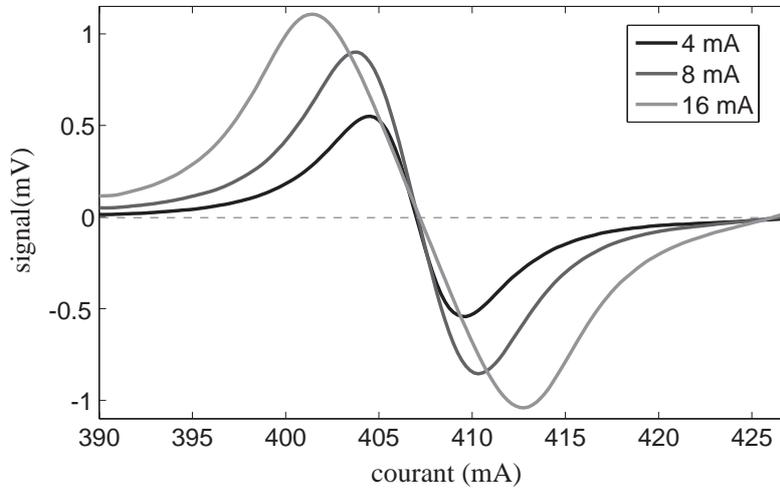


FIG. 9.7 – Spectres enregistrés en modulation de longueur d'onde avec différentes valeurs d'amplitude de la sinusoïde.

Modulation On/Off

La modulation *on-off* a été obtenue avec une simple modulation sinusoïdale. En théorie, une modulation en créneau devrait être utilisée. Mais comme on utilise un amplificateur à détection synchrone avec un filtre réglé à la fréquence de résonance de la cuve, toutes les harmoniques d'ordre supérieur du signal sont filtrées et il ne reste que le signal fondamental. Il revient donc au même d'utiliser une modulation sinusoïdale.

Le signal obtenu est montré sur la figure (9.8). On observe bien un signal constant et proportionnel à la concentration de gaz pour trois mélanges différents, de 10 à 100 ppm de méthane. Le temps d'intégration sur cet enregistrement est de 1s. Il n'est pas intéressant de chercher à diminuer le temps par point puisque le temps de réponse de la cuve est de 4s (temps de renouvellement du gaz dans la cuve).

9.2.5 Bilan sur la calibration du détecteur photoacoustique

En tout, huit raies de méthane ont été mesurées avec les deux lasers à cascade quantique. Le signal photoacoustique mesuré au maximum d'une raie est bien proportionnel à la concentration, comme le montre la figure 9.9. La raie utilisée pour le QCL cryogénique est la raie LN2 6 du tableau 9.3, et la raie utilisée avec le QCL RT est la raie RT 4. Le signal reporté ici correspond au signal moyen trouvé sur chaque mélange de gaz, avec une correction en pression et en température pour ramener tous les points à 296K et 1013,25mbar. La réponse obtenue apparaît linéaire sur quatre ordres de grandeurs. La pente de ces droites donne à chaque calibration la réponse du détecteur photoacoustique. Enfin, si l'on prolonge la droite

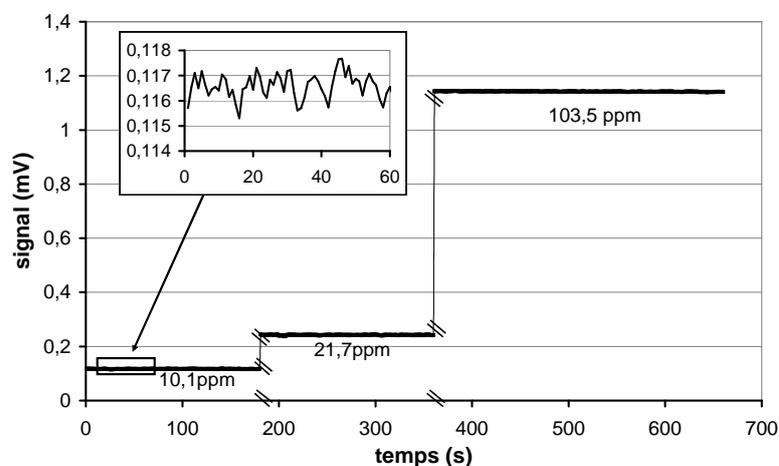


FIG. 9.8 – *Signal en modulation on-off avec un flux de mélange certifié. Le flux est arrêté entre chaque mélange.*

du signal jusqu'à la moyenne de bruit dans la cuve (prise comme $0,4 \mu\text{V}$), on obtient la limite de détection à un rapport signal sur bruit de 1. Les résultats sont résumés dans le tableau 9.3.

Sur la figure 9.9, les droites tracées en tirets représentent les expériences en double passage et les droites pleines celles obtenues en simple passage. Par exemple, la limite de détection obtenue en simple passage est de 5,5 ppb pour le QCL cryogénique sur la raie LN2 4 et de 30 ppb dans les mêmes conditions avec le QCL RT sur la raie RT 4. Sur ces mêmes raies en double passage, la limite de détection devient de 3 ppb et de 17 ppb respectivement.

Le tableau 9.3 montre les résultats de la calibration sur toutes les raies à chaque fois sans miroir. Les raies les plus intéressantes pour la détection sont évidemment celles qui présentent à la fois une forte intensité (ou plus exactement un fort coefficient d'absorption à température et pression ambiante) et sont atteintes avec une forte puissance par le laser. Enfin, il faut qu'aucune raie d'eau n'interfère. Les résultats pour la constante de la cuve R sont cohérents, avec cependant une assez grande dispersion. L'erreur expérimentale sur cette constante n'excède jamais 3% et elle se situe en général autour de 2%.

Il est intéressant de noter que la différence qui existent sur la réponse R de la cuve entre différentes calibrations avec différents lasers est supérieure à l'erreur calculée par la méthode des moindres carrés linéaires (donnée dans le tableau). Ceci signifie que la cuve nécessitait réellement une nouvelle calibration. La différence n'excède cependant pas 8% et se justifie par le réglage optique. On voit cependant que le comportement de la cuve est maintenant bien caractérisé et que la limite de détection peut être prédite à 10% près une fois données une

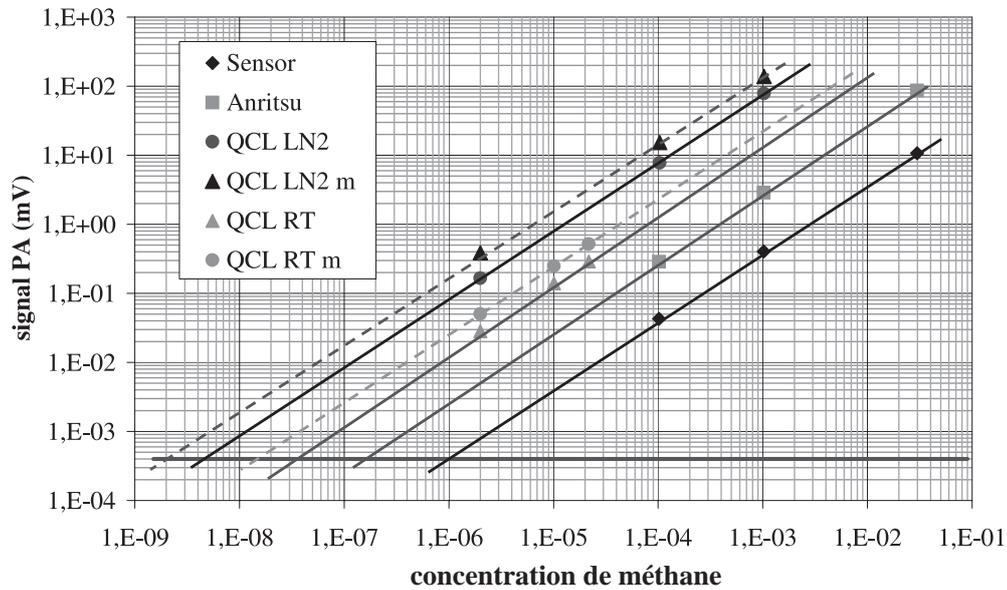


FIG. 9.9 – Signal photoacoustique en fonction de la concentration pour les différents lasers. La lettre m indique que la mesure est faite en double passage dans la cuve.

TAB. 9.3 – Bilan de la calibration pour les raies de méthane étudiées avec tous les lasers, c'est-à-dire les deux diodes et les QCLs. La première colonne donne la référence du laser et de la raie en utilisant la numérotation des tableaux précédents. Pour chaque raie sont donnés le coefficient d'absorption, la puissance incidente à la longueur d'onde correspondante et la limite de détection obtenue. L'avant-dernière colonne indique la présence ou l'absence de raie d'eau proche de la raie de méthane. La présence d'une raie d'eau signifie qu'en pratique cette raie de méthane n'est pas utilisable pour la détection du méthane dans l'air ambiant. Toutes les limites de détection sont obtenues en statique et en simple passage.

Raie	nombre d'onde (cm ⁻¹)	coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	puissance utile (mW)	limite de détection (ppb)	présence d'eau	réponse de la cuve
DL S	6046,95	0,375	1,4	≈1300	non	681 (±2%)
DL A	6046,95	0,375	11	160	non	704 (±3%)
LN2 1	1267,82	7,50	22 ,1	4	non	-
LN2 2	1268,38	4,09	24	7	oui	-
LN2 3	1268,98	4,05	26	7	oui	-
LN2 4	1270,78	7,35	32	3	non	649 (±1%)
LN2 5	1271,41	4,27	34,1	5	oui	-
LN2 6	1271,59	2,99	34,7	7	oui	-
RT 3	1276,84	4,51	8	19	non	648
RT 4	1277,47	4,64	8,2	17	non	711 (±2%)

raie et une puissance incidente sur cette raie. Pour des mesures de quantité de gaz cependant, il reste nécessaire de calibrer la cuve.

La relation (7.24) doit permettre de calculer une réponse théorique de la cuve. On a vu que la sensibilité des microphones est de 100mV/Pa plus un gain de 20dB, soit une réponse $R_m = 100 * 10\text{mV/Pa} = 1\text{V/Pa}$. La réponse théorique de notre cuve est donc de :

$$R = R_m R_c = R_m \frac{(\gamma - 1) \cdot L \cdot Q}{\omega_{res} V_{cuve}} = 1 \cdot \frac{0,4 \cdot 0,1 \cdot 6,5}{2\pi 315 \cdot 9 \cdot 10^{-6}} = 14,60\text{V} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m} = 1460\text{V} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{cm}$$

à comparer à la valeur de $700\text{V} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{cm}$ trouvée expérimentalement (l'ordre de grandeur est bon, mais on a une dégradation d'un facteur 2).

La limite de détection est directement fonction de la puissance du laser et sa longueur d'onde d'émission via la section efficace de la raie d'absorption atteinte. Mais les performances d'un détecteur photoacoustiques sont caractérisées par une autre grandeur physique qui permet de comparer différents spectromètres entre eux, indépendamment de la source utilisée. On utilise pour cela la sensibilité ultime ([145]), définie directement comme le produit de la puissance W par le coefficient d'absorption α minimum, égal encore au bruit pris comme l'écart-type du signal en l'absence d'absorption divisé par la réponse de la cuve :

$$\Lambda = W \alpha_{min} = \frac{\sqrt{U_n^2}}{R} \quad (9.1)$$

Dans notre cas, avec un bruit de $0,4\mu\text{V}$ pour une seconde d'intégration et une réponse moyenne d'environ $700 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{cm}$ en simple passage, on trouve :

$$\Lambda = 5,71 \cdot 10^{-10} \text{W} \cdot \text{cm}^{-1}$$

sans flux et

$$\Lambda = 1,14 \cdot 10^{-9} \text{W} \cdot \text{cm}^{-1}$$

en flux. Ceci correspond à une absorbance minimale de $1,43 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ pour la raie 4 du laser RT et de $3,57 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ pour la raie 4 du QCL cryogénique.

Les expériences ont donc montré un signal linéaire en fonction de la concentration et pour déduire la limite de détection on prolonge la droite obtenue jusqu'à la limite de bruit. Aucune mesure n'a été faite pour des concentrations inférieures à 2 ppm de méthane. Cependant certaines études ont montré que des problèmes peuvent apparaître pour la mesure du méthane [146]. Toute l'étude théorique du signal photoacoustique du chapitre 7 se fonde en effet sur le postulat que les fréquences de modulation utilisées sont assez faibles pour que la période de l'onde acoustique soit beaucoup plus longue que le temps de relaxation V-T des molécules excitées par le faisceau du laser. Ce n'est plus le cas par exemple pour la méthode du quartz résonant *QEPAS* [133].

Mais les schémas de désexcitation peuvent être complexes. En particulier, dans le cas du méthane, le quantum de vibration ν_4 est proche du niveau vibrationnel de l'oxygène. De plus les différents niveaux vibrationnels du méthane ont en résonance entre eux puisqu'ils forment des polyades. La relaxation d'une molécule de méthane excitée peut donc se faire par transfert V-V d'un quantum ν_4 vers un état vibrationnel excité de O_2 . Cette relaxation V-V est très rapide (de l'ordre de la nanoseconde). Mais la relaxation de l'oxygène est très lente : $\tau_{O_2-O_2} = 1/63s$. Ceci est évidemment plus lent que la période acoustique à la résonance de notre cuve. Le phénomène est cependant plus complexe car la présence d'eau favorise la relaxation de l'oxygène.

L'étude de Schilt [146] a montré ainsi que la calibration de son système photoacoustique résonant à 1kHz était profondément modifiée selon que la gaz tampon était de l'air synthétique sec ou de l'air humidifié avec 1% d'humidité. Dans l'air sec, la réponse de la cuve cesse d'être linéaire car la relaxation du méthane se fait par transfert CH_4-CH_4 si la concentration est suffisante, puis elle passe par l'oxygène et se ralentit considérablement, donnant lieu à une variation parabolique du signal avec la concentration.

Une telle réponse n'a pas été observée dans notre cas. Mais, d'une part, les concentrations utilisées n'étaient pas inférieures au ppm, d'autre part la calibration n'a jamais été faite dans un gaz réellement sec puisqu'une contamination en eau apparaît sur tous les spectres. Néanmoins il serait intéressant de vérifier si le problème apparaît à des concentrations de méthane très faibles, en utilisant un débitmètre massique. Une étude de la phase du signal serait intéressante.

9.3 Mesures d'air ambiant

Les limites de détection obtenues sont amplement suffisantes pour mesurer le méthane ambiant. L'établissement du flux dans la cuve permet de faire des mesures sur l'air du laboratoire.

9.3.1 Comparaison des deux QCLs

Lorsque l'on mesure la concentration de gaz atmosphériques, on se heurte au problème de la vapeur d'eau ambiante. Sa concentration est forte et de plus très variable, alors que la concentration de méthane est faible. Des spectres synthétiques peuvent être calculés à partir de la base de données HITRAN et des concentrations ambiantes moyennes au niveau du sol.

La figure (9.10) montre un tel spectre calculé dans les conditions expérimentales du détecteur photoacoustique, c'est-à-dire 1013,25 mbar, 296 K et 10 cm de parcours optique. Les concentrations choisies sont de 1% d'eau, 1,8 ppm de méthane et 320 ppb de protoxyde d'azote. On voit bien que seules les raies d'eau sont visibles à cette échelle. L'encadré en haut à gauche montre donc un zoom sur la raie la plus intense de cette zone spectrale. Cette raie est tout à fait visible, mais elle se situe dans les ailes des deux raies d'eau de part et d'autre. On ne sort d'ailleurs jamais des ailes des raies d'absorption de l'eau. Pour mesurer le méthane, il

est donc nécessaire de connaître la concentration en vapeur d'eau. Celle-ci peut être calculée en enregistrant les raies d'eau (mais il faut un changement de calibre de l'amplificateur à détection synchrone pour avoir un enregistrement précis de la raie de méthane). Nous avons également mesurer l'humidité ambiante avec une sonde VAISALA, en même temps que la température, ce qui nous permet de calculer la concentration de vapeur d'eau. C'est cette valeur qui est introduite dans le programme.

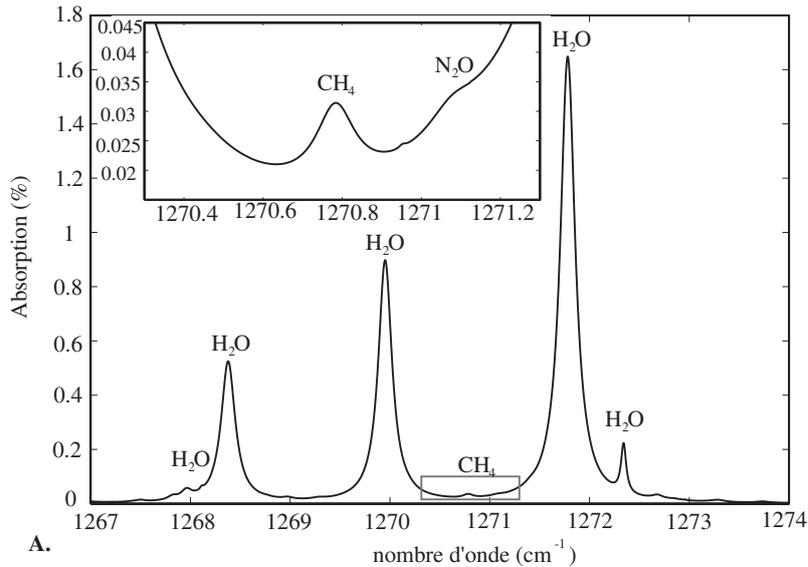


FIG. 9.10 – Spectre synthétique d'absorption dans l'air ambiant, à pression atmosphérique

Le laser RT a été spécialement choisi pour s'affranchir de ce problème. L'absorption théorique calculée à partir des paramètres d'HITRAN est montrée sur la figure (9.11). Le calcul est fait avec les mêmes concentrations de gaz que sur la figure (9.10). La seule raie d'eau sur le domaine 1274-1279 cm^{-1} est le doublet à 1276,63 cm^{-1} . Ce doublet se distingue par son étroitesse spectrale, même à pression atmosphérique ¹. Cette largeur très fine de la raie permet de ne pas avoir de chevauchement avec les raies de méthane.

Sur ce spectre se distinguent clairement les raies de méthane et de N_2O ambiant. Ainsi l'absence d'absorption de la vapeur d'eau permet de mesurer non seulement le méthane, mais aussi le protoxyde d'azote. Mais on voit également qu'il peut y avoir chevauchement entre raies de CH_4 et de N_2O : ainsi la raie n°2 ne peut pas être utilisée à cause du N_2O .

La calibration de l'instrument n'a pas été faite pour la détection du N_2O . Mais une limite de détection peut être estimée avec les paramètres HITRAN et la puissance du laser.

On obtient une limite sans flux de 7 ppb et en double passage, et 12 ppb en simple passage, à 1s d'intégration par point. Ceci signifie que la limite de détection est un peu insuffisante

¹Le coefficient d'élargissement de cette raie est de 0,0065 $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$. Cette valeur est due au nombre quantique rotationnel de la raie, ici $J=15$, associé à des nombres K_a et K_c très faibles. Dans ce cas le mouvement de la molécule est une rotation selon l'axe de symétrie de la molécule et il faut une forte énergie pour faire basculer la molécule selon une autre rotation. La largeur de la raie reste donc très étroite.

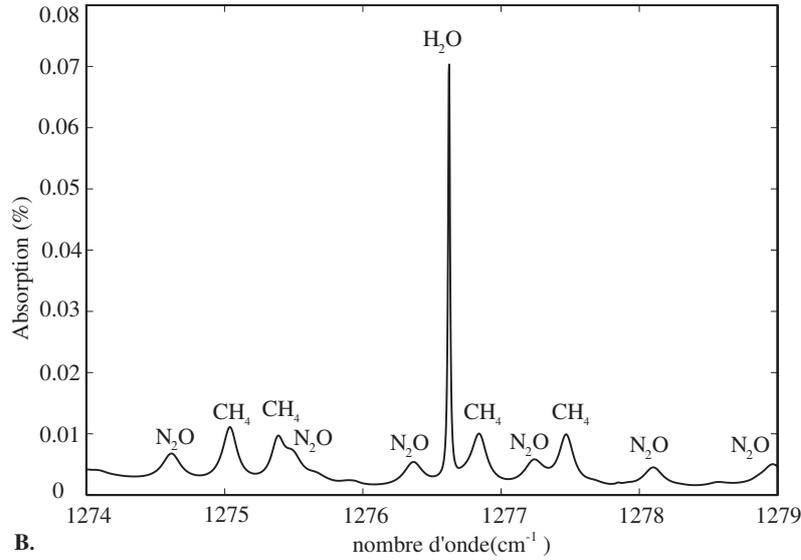


FIG. 9.11 – Spectre synthétique d'absorption dans l'air ambiant, à pression atmosphérique, avec le QCL RT.

pour mesurer réellement le protoxyde d'azote ambiant. Néanmoins les enregistrements ont été effectués pour le mesurer. Pour une mesure réelle, sans modification de l'appareil, il faudrait augmenter la constante de temps.

9.3.2 Méthode d'ajustement

Une fois la calibration faite, il est possible de mesurer les concentrations de gaz correspondant à des spectres enregistrés. La valeur de la réponse R est alors fixée à celle trouvée lors de la calibration.

Le programme MATLAB que j'ai développé a été adapté pour ajuster les concentrations de méthane, de vapeur d'eau ou de protoxyde d'azote, ou de plusieurs de ces molécules à la fois. On choisit les concentrations à ajuster dans une interface graphique (développée sur MATLAB 5). Les valeurs des concentrations pour les molécules qui ne sont pas ajustées sont fixées à 1,8 ppm pour le méthane et 320 ppb pour le N_2O . Pour l'eau, l'humidité ambiante donnée par la sonde et la température doivent être données et la valeur correspondante de la concentration de vapeur d'eau est calculée et sert à l'ajustement. De même que précédemment, l'ajustement se fait par un algorithme de Levenberg-Marquardt.

L'interface graphique de ce programme est présentée sur la figure 9.12. La partie à gauche permet de choisir le fichier et le type d'ajustement à faire : on peut définir la concentration (comme sur cet exemple) et la réponse de la cuve sera ajustée. Si la concentration n'est pas définie, elle sera ajustée en prenant la réponse donnée dans le programme et déterminée par les calibrations précédentes. On doit préciser le type de modulation utilisée et les conditions expérimentales : pression, température, humidité ambiante (pour ajuster correctement

l'influence de la vapeur d'eau ambiante). On voit aussi en bas que par défaut le programme choisit d'ajuster le méthane et le protoxyde d'azote (on peut choisir n'importe quelle combinaison des trois gaz). V_r est simplement un paramètre de l'ajustement, en l'occurrence il intervient dans le pointé des raies et doit être choisi selon le nombre de points dessinant le profil de la raie.

Le résultat de l'ajustement est montré sur la figure 9.12. Les croix correspondent au spectre expérimental, le trait continu au profil lorentzien ajusté sur l'expérience. Le résidu est montré en bas à la même échelle.

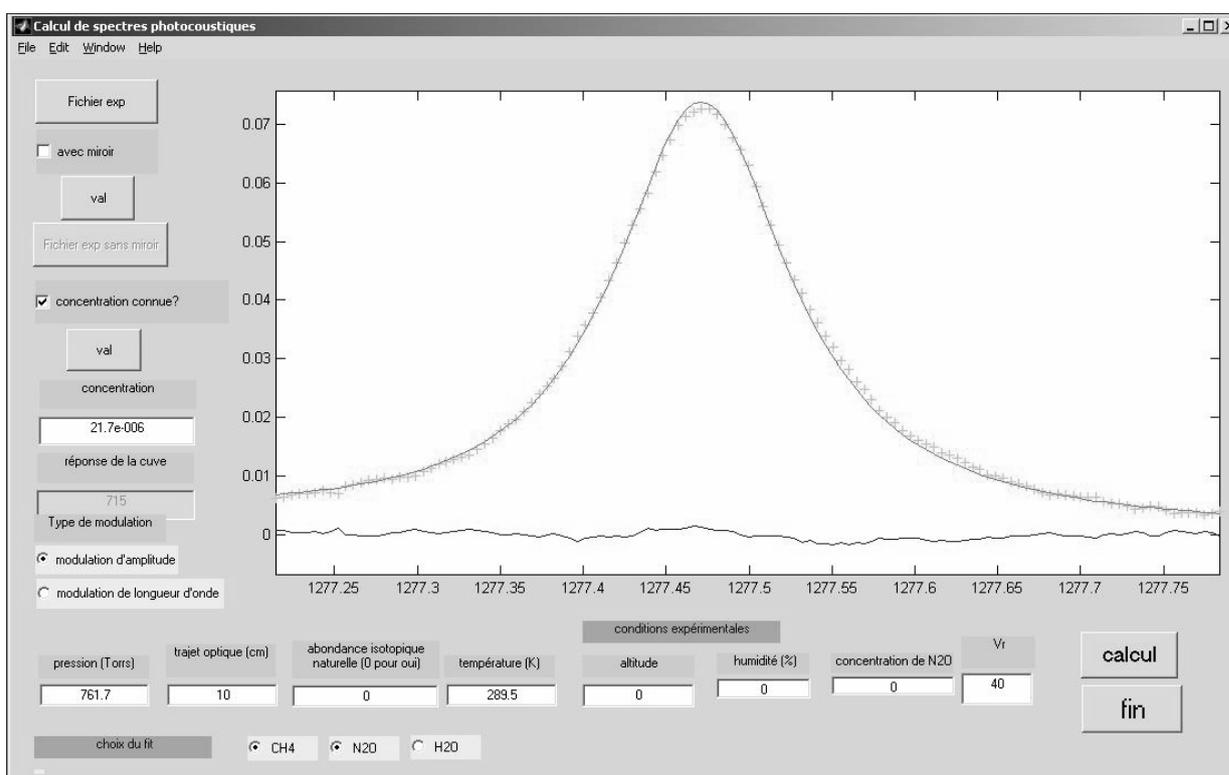


FIG. 9.12 – Interface graphique du programme de traitement des spectres photoacoustiques. Le détail est donné dans le texte.

9.3.3 Résultats avec le QCL cryogénique

Le spectre ci-dessous (figure 9.13) montre un spectre d'air ambiant mesuré avec le QCL cryogénique. Les deux raies d'eau les plus intenses sont visibles, et entre ces deux raies on devine la raie de méthane. Pour une mesure précise de la raie de méthane il faut limiter l'enregistrement à un petit domaine spectral qui n'inclut pas les raies d'eau. En effet l'amplificateur à détection synchrone utilisé (EGG type 5316) est numérique; le signal en sortie est codé sur 10 bits et avec le calibre adapté à l'amplitude des raies d'eau on perd énormément sur la précision de la raie de méthane. Sur cet ajustement d'ailleurs, la concentration de méthane

n'est pas ajustée.

Les mesures ont été effectuées lors d'une période hivernale sèche. L'humidité donnée par la sonde VAISALA est de 27 à 32%, soit une concentration de vapeur d'eau d'environ 7900 ppm. Différents débits (de 0 à 1,6L/min) ont été testés pour vérifier que le signal ne varie pas avec le débit. Ce test a été effectué sur la vapeur d'eau et démontre que même avec de faibles flux le problème de désorption de l'eau disparaît. L'ajustement de la concentration d'eau donne des résultats tout à fait cohérents avec la valeur de la sonde d'humidité. En revanche, dès que l'on arrête le flux dans la cuve, l'eau se met à désorber et le signal est rapidement très supérieur à celui de l'humidité ambiante.

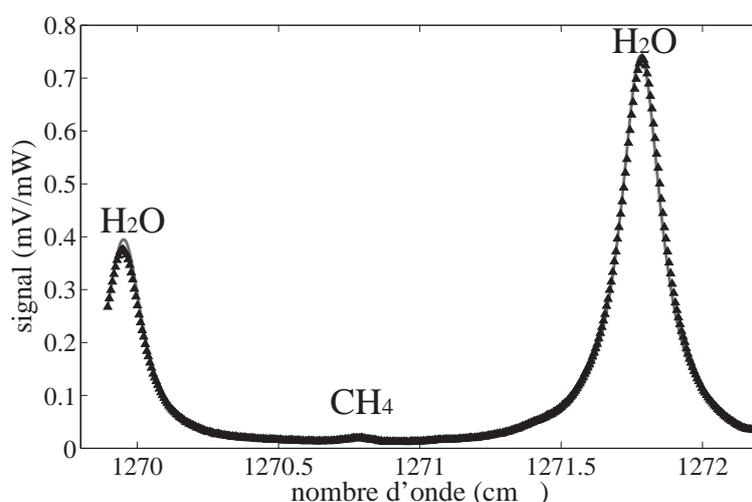


FIG. 9.13 – Spectre expérimental avec un flux d'air ambiant. Le temps d'intégration est de 300ms par point. Seul un point sur quatre est représenté pour laisser voir le signal ajusté, en trait gris continu.

La figure (9.14) montre le spectre expérimental correspondant à la raie de méthane. La petite raie dans le flanc de la raie d'eau à $1271,1 \text{ cm}^{-1}$ est une raie de N_2O . Elle est toujours clairement visible sur les spectres mais la concentration ne peut pas être ajustée.

9.3.4 Résultats avec le QCL RT

Bien que la détection limite soit plus faible avec ce laser, il est tout à fait possible de mesurer la concentration de méthane ambiant. A la différence du précédent, plusieurs raies peuvent être mesurées : au cours des expériences, les deux raies de méthane (3 et 4) vers 1277 cm^{-1} , les raies P9 et P10 du N_2O et le doublet de vapeur d'eau ont été enregistrés.

Les spectres expérimentaux sont visibles sur les figures suivantes. Tous les spectres ont été enregistrés avec une seconde d'intégration par point. Les rampes de courant font en général 40 à 50mA. On peut ajuster la concentration de méthane, de protoxyde d'azote ou de plusieurs de ces molécules à la fois, les autres concentrations étant fixées par l'utilisateur.

La figure (9.15) montre un enregistrement de la raie P9 du N_2O et de la raie n°4 du

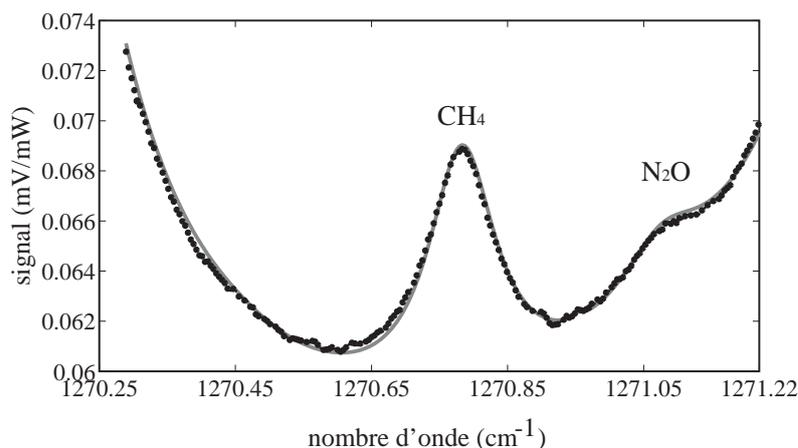


FIG. 9.14 – Spectre expérimental avec un flux d'air ambiant. Le temps d'intégration est de 1s par point.

CH₄. A pression atmosphérique ces deux raies se chevauchent. Il est malgré tout possible d'ajuster les concentrations des deux gaz. Les résultats sont donnés dans la légende et sont tout à fait plausibles pour de l'air. Il s'agit en l'occurrence d'air extérieur. Pour pouvoir tester la sensibilité de l'appareil, une comparaison a en effet été tentée entre un flux de l'air du laboratoire et de l'air pris juste à l'extérieur du bâtiment par un tuyau souple passé par la fenêtre. Des concentrations légèrement plus faibles ont été trouvées aussi bien pour le méthane que pour le protoxyde d'azote. La concentration de méthane était en moyenne de 1,88 ppm dans le laboratoire et de 1,83 ppm à l'extérieur.

Il faut cependant noter la présence à proximité de la raie P9 de la raie de faible intensité de HDO. Cette raie est distante de seulement 0,035 cm⁻¹ de la raie P9. Elle ne peut donc commencer à être résolue que pour des pressions inférieures à 100 mbar. L'eau est prise en compte dans les calculs, la concentration étant par défaut celle donnée par la sonde VAISALA. Une erreur de 10% sur la concentration d'eau entraîne une erreur de 2% sur le calcul de la concentration de N₂O. La raie P9 n'est donc pas la meilleure pour mesurer la concentration de N₂O. En revanche, une erreur de 10% sur l'eau n'entraîne qu'une variation de 0,4% sur le calcul de la concentration de méthane, ce qui est en dessous de l'erreur expérimentale.

La figure (9.16) montre un enregistrement de la raie P10 du N₂O. La concentration calculée est ici de 302 ppb. Cette valeur est plus faible que la valeur trouvée sur la raie P9. Cependant les spectres enregistrés avec cette raie sont en simple passage (soit avec une limite de détection de 24ppb puisqu'en flux). On est largement dans l'erreur expérimentale, et cette valeur est cohérente. Cette raie est également proche d'une raie d'isotope de l'eau H₂ ¹⁷O, mais elle est située à 0,2 cm⁻¹ de celle-ci et l'intensité de cette raie est quatre fois plus faible que celle de la raie de HDO à 1277,27 cm⁻¹. Une erreur de 10% sur la concentration d'eau n'entraîne donc qu'une erreur de 3 ppb sur le calcul de la concentration de N₂O.

La figure (9.17) montre la raie n°3 du méthane à 1276,84 cm⁻¹. Le spectre est là encore enregistré avec un passage simple dans la cuve, et la valeur de la concentration ajustée est

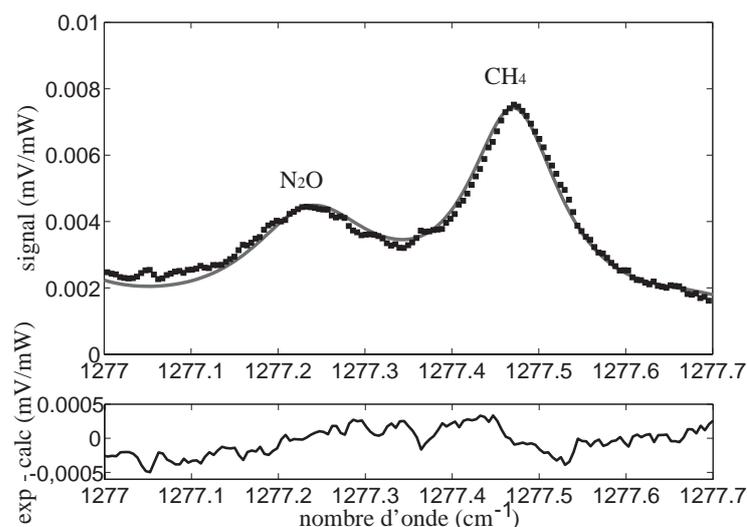


FIG. 9.15 – Spectre expérimental avec un flux d'air ambiant, et double passage. Se trouvent de gauche à droite la raie P9 du N_2O et une raie de méthane. Les concentrations des deux molécules sont ajustées, ici à $1,827 \pm 0,017$ ppm pour le méthane et 314 ± 7 ppb pour le N_2O . Ces résultats sont cohérents.

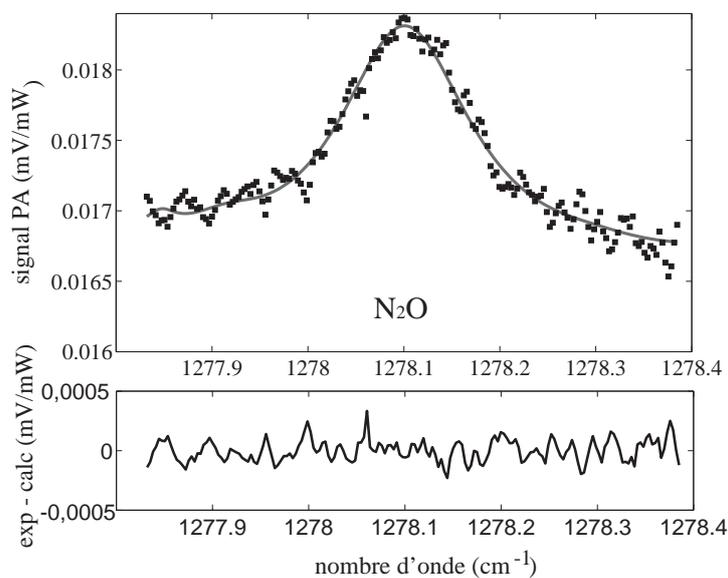


FIG. 9.16 – Spectre expérimental avec un flux d'air ambiant, et simple passage. La concentration de N_2O ajustée est de 302 ppb.

cohérente.

Enfin la figure (9.18) montre le doublet d'eau. Le spectre expérimental est tout à fait cohérent avec le spectre théorique, même si l'ajustement est moins bon. La valeur de la réponse de la cuve est celle calculée pour la raie 3. La raie d'eau était enregistrée en même temps que la raie de méthane, mais il est nécessaire de couper le spectre en deux pour pouvoir

le traiter. Ceci pourrait s'expliquer en particulier par un problème de la valeur du coefficient d'élargissement donné par HITRAN sur cette raie (la largeur de raie n'est pas ajustée).

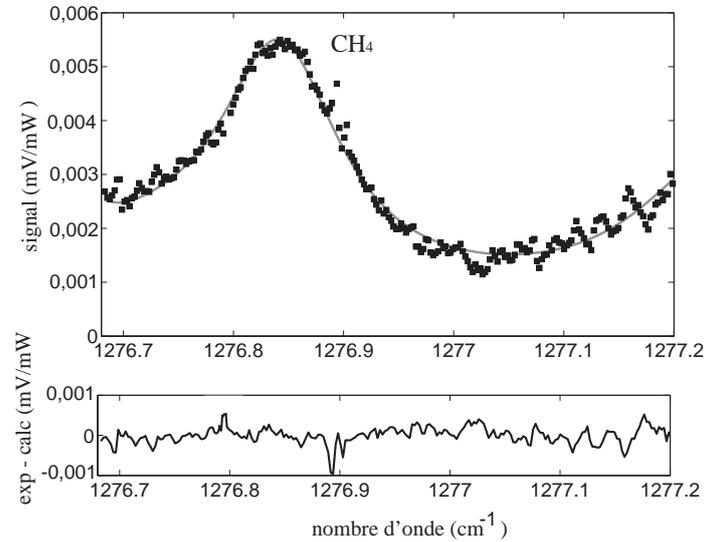


FIG. 9.17 – Spectre expérimental avec un flux d'air ambiant, et simple passage. La concentration de CH_4 ajustée est de 1,87 ppm.

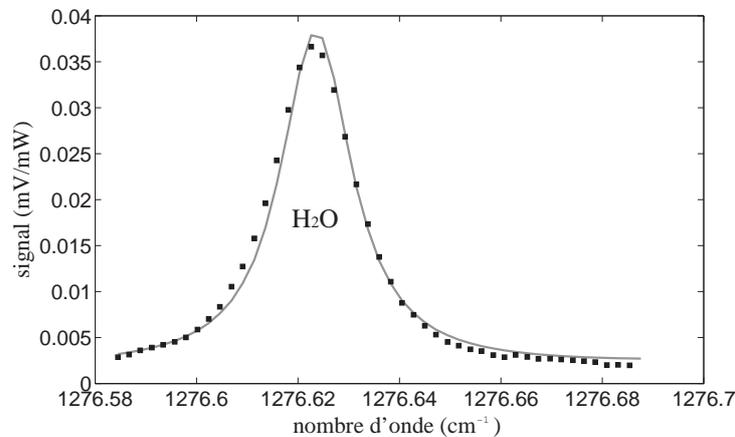


FIG. 9.18 – Spectre expérimental avec un flux d'air ambiant, et simple passage de la raie d'eau. La concentration est difficile à ajuster sur ce type de raie de très faible largeur, car elles sont en particulier très sensibles à la température.

Les valeurs trouvées lors des ajustements des spectres d'air ambiant sont en général cohérentes. En ce qui concerne le N_2O , la limite de détection est malheureusement un peu élevée encore pour des mesures *in situ*.

Un problème reste essentiellement à résoudre, celui des franges d'interférence dues aux fenêtres de la cuve. Ce problème est crucial surtout quand le miroir est en place car il est alors très difficile de les éviter et il est impossible de connaître leur intensité. Ceci risque

d'entraîner un biais systématique sur les calculs de concentration. C'est à cause de cela qu'un grand nombre de spectres enregistrés sur l'air ont été réalisés en simple passage dans la cuve, sans miroir.

Ce problème pourra se résoudre expérimentalement, en réalisant une cuve avec des fenêtres à l'angle de Brewster ou en plaçant des lames prismatiques de BaF₂ à la place de fenêtres à faces parallèles.

La méconnaissance de la concentration réelle d'eau au moment de la mesure peut entraîner un autre biais sur la mesure. Ceci ne joue réellement que sur la raie P9 du N₂O. La raie P10 peut très bien être utilisée pour les mesures, et les raies de méthane ne sont pas perturbées par les absorptions faibles des isotopes de l'eau sur toute la gamme spectrale du QCL RT.

9.4 Comparaison de notre méthode avec les résultats de la littérature

Un grand nombre de techniques ont déjà été proposées pour la mesure du méthane et du protoxyde d'azote. Les techniques spectroscopiques, intrinsèquement sélectives, permettent d'atteindre une très haute sensibilité. Différentes régions spectrales, on l'a vu, peuvent être utilisées. La bande ν_3 a par exemple été choisie par Lancaster et al. [147] qui ont réalisé un spectromètre avec une source DFG émettant à 3,3 μm et une cuve multipassage de 80m. Leur limite de détection est de 0,8 ppb ; avec d'autres sources lasers dans la même région, ils ont pu quantifier le méthane ambiant avec une précision de 14 ppb [148].

De nombreuses études portent également sur l'utilisation de QCLs, puisque ceux-ci sont particulièrement intéressants pour la région de 8 μm . Le premier travail effectué dans cette région spectrale avec QCL est celui de Namjou et al. en 1998 [149] qui a atteint une limite de détection de 250 ppb pour le N₂O avec un mètre de parcours optique et un QCL RT pulsé. En 2000, Kosterev et al. [150] atteignit une limite de détection de 2,5 ppb pour le méthane et 1 ppb pour le protoxyde d'azote avec un QCL quasi-CW et une cuve multipassage (parcours optique 100 m). Les QCLs CW RT ne sont disponibles que depuis récemment (2006 pour la commercialisation). Ils ont immédiatement été appliqués à la détection de trace de gaz et Nelson et al. ont pu obtenir une limite de détection de 4ppb pour le méthane et 0,7 ppb pour le N₂O avec une cuve multi-passage de 56m de long et 1s de temps d'intégration [151].

Les résultats obtenus avec le détecteur PA du GSMA et les deux QCLs émettant sur la bande ν_4 du méthane sont comparables en sensibilité à ceux obtenus avec des cuves multipassage dont le parcours optique est de l'ordre de la centaine de mètres. La méthode photoacoustique présente l'avantage de sa simplicité de mise en œuvre par rapport aux schémas multi-passage et du faible volume de cuve exigé. Mais elle nécessite des sources d'une certaine puissance (qui explique la moins bonne limite de détection obtenue avec le QCL RT dans notre étude). La détection du méthane a aussi été testée en PA. Des sources proche infrarouge (DL) amènent à des limites de détection de l'ordre du ppm au légèrement inférieure au ppm [110]. Avec un QCL émettent également dans la région de 8 μm et son micro-résonateur à

quartz, Kosterev [133] a obtenu en PA une limite de détection de 4 ppb pour le N₂O.

9.5 Conclusion

Le détecteur photoacoustique utilisé avec des QCLs aux environs de 7,9 μ m a donc montré de bonnes performances pour la mesure du méthane ambiant. Le QCL cryogénique, puissant et émettant sur une raie forte, permet d'atteindre une excellente détection limite. Le QCL RT, moins puissant, est un peu moins performant de ce point de vue. Cependant le fait que la molécule H₂O n'absorbe quasiment pas sur son domaine d'émission est un avantage non négligeable qui permet de mesurer non seulement le méthane mais aussi le protoxyde d'azote. La détection limite pour celui-ci devrait encore être un peu améliorée pour des mesures de terrain. La solution serait un laser plus puissant émettant dans la même région (ce qui en soi n'a rien d'impossible : des lasers RT existent qui émettent plus de 100 mW en continu). Ce laser est aussi plus pratique pour des mesures de terrain, ne nécessitant pas l'utilisation d'azote liquide.

Des applications nombreuses existent pour ce type de détecteur. Par exemple, une entreprise nous a contacté pour étudier notre détecteur dans le but de mesurer la concentration de méthane au-dessus de centre d'enfouissement de déchets dans lesquels le CH₄, produit de décomposition, est récupéré.

Ces travaux ont été présentés dans deux publications, d'une part sur la comparaison entre résultats avec les diodes lasers et le QCL cryogénique, d'autre part sur les mesures avec les deux QCLs et la mesure de concentrations dans l'air ambiant.

A. Gassel, V. Zéninari, L. Joly, B. Parvitte, D. Courtois, G. Durry, New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor : A comparison between near-IR diode laser and quantum cascade laser. *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 1021–1028, 2006.

A. Gassel, V. Zéninari, B. Parvitte, L. Joly, D. Courtois. Optimization of a compact photoacoustic quantum cascade laser spectrometer for atmospheric flux measurements : application to the detection of methane and nitrous oxide. accepté par *Applied Physics B*.

CHAPITRE 10

Détection photoacoustique du monoxyde d'azote (NO)

10.1 Applications de la détection du NO

10.1.1 Applications atmosphériques

L'étude de la concentration de NO présente un grand intérêt atmosphérique. Le NO joue en effet un rôle prépondérant dans le cycle de l'ozone, d'où la nécessité de connaître sa répartition à la fois dans la haute atmosphère et au niveau du sol. Il est également impliqué dans l'apparition des pluies acides. Le NO et le NO₂ sont émis lors des combustions à haute température, et sont donc deux polluants très importants. Les principales sources de NO_x sont les usines et surtout les transports, d'où des panaches de pollution au dessus des villes. Ainsi la concentration ambiante de NO est-elle très variable selon le lieu (cf le tableau 10.1).

TAB. 10.1 – Niveaux de concentration (ppb) du NO dans divers types d'atmosphère ([152])

Polluant	zone non polluée	Rurale	Pollution moyenne	Pollution forte
NO (ppb)	< 0.05	0.05–20	20–1000	100–2000

Le NO est une molécule chimique active qui réagit avec l'ozone selon les réactions :



Dans la stratosphère, le NO est formé par action des radiations UV solaires sur le NO₂, d'où un cycle jour/nuit. La découverte du trou dans la couche d'ozone a conduit les scientifiques à s'intéresser depuis longtemps au NO stratosphérique. Au niveau du sol, le NO participe à un cycle de réactions plus complexes qui amènent à la formation de O₃ dans des

conditions météorologiques particulières (fort ensoleillement et absence de vent). Or si le NO n'est pas une des molécules polluantes les plus nocives, les produits de ces réactions (ozone et dioxyde d'azote, acide nitrique) sont des gaz irritants pour l'homme. L'étude de la pollution troposphérique s'intéresse donc aussi au NO [152],[153]. La limite de détection doit être inférieure à 1 ppb, voire moins si l'on veut réaliser des mesures dans des zones non polluées.

10.1.2 Mesures de pollution dans les émissions des combustions

Comme les principales sources de NO sont les échappements des voitures et les combustions des énergies fossiles dans les usines, des normes plus strictes ont été mises en place et des efforts faits par les industriels pour réduire les émissions. Ceci nécessite l'utilisation de détecteurs capables de travailler en sortie de combustions, dans des conditions très particulières : températures élevées (jusqu'à 1000K au moins), mais les limites de détection peuvent n'être que de l'ordre du ppm ([154], [155]). En revanche des problèmes spécifiques apparaissent dans ce type de mesures à cause de l'émission des gaz à haute température et de la présence de nombreuses espèces chimiques interférant ([54]).

Un autre exemple de mesure de concentration de NO est celui de la fumée de cigarettes. Baren [156] a mis au point un spectromètre capable de mesurer différentes espèces chimiques dont le NO à la fois dans le jet direct de la cigarette et dans les rejets latéraux. Les mesures de NO effectuées sont typiquement de l'ordre de 100 à 200ppm.

10.1.3 Détection d'explosifs

La détection des matériaux énergétiques (TNT, RDX, ...) est un problème d'actualité. De grosses quantités peuvent être repérées par imagerie par rayons X : c'est essentiellement la méthode utilisée dans les aéroports. Il serait donc intéressant d'utiliser des méthodes spectroscopiques pour détecter la présence d'explosifs. De nombreuses études y ont été consacrées. Le gros problème de détecter les explosifs en phase vapeur est que, à l'exception des explosifs basés sur les peroxydes, la tension de vapeur des explosifs les plus courants est très faible. D'où l'idée de mesurer non pas directement les molécules d'explosifs, mais les molécules provenant de leur décomposition.

Dans cette optique deux produits de décomposition sont très intéressants : le NO et le NO₂. De nombreuses études ont été consacrées à la détection de ces deux molécules. Mais la détection des explosifs est un problème complexe pour un certain nombre de raisons techniques : collecte des échantillons, dissociation des molécules énergétiques en produits de décomposition mesurables et nécessité de remplir des exigences de temps de réponse (20 s pour la mesure dans les aéroports, [157]). Des sondes destinées à détecter la contamination en explosifs dans les sols ont été proposées avec détection spectroscopiques du NO après dissociation soit thermique([158]), soit par photofragmentation avec un laser UV ([159]).

La quantification du rapport NO/NO₂ serait caractéristique de chaque explosif et permettrait également de différencier les matériaux énergétiques d'autres sources possibles de NO. Différentes méthodes ont été proposées par Pastel et Sausa ([160], [161]). Ils ont d'abord

tenté de détecter ces deux molécules avec un laser visible à 454nm. Ceci leur a permis une mesure photoacoustique de NO₂ avec une limite de détection de 400ppb. La mesure du NO se faisait par résonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) : une molécule de NO absorbe un photon et passe dans un état excité, puis après absorption d'un deuxième photon il y a formation de NO⁺. On détecte donc les ions avec de petites électrodes présentes dans la cuve. La sensibilité de la méthode à cette longueur d'onde est 160ppb. Uniquement par REMPI pour NO et NO₂, mais avec un faisceau laser à 226,3nm (obtenu par génération du second harmonique à partir du laser précédent), ils parviennent à une limite de détection de 10ppb pour le NO₂ à 450,5nm et 2ppb pour le NO à 226,3nm [161].

Un brevet fut d'ailleurs déposé par Sausa en 2000 pour la détection photoacoustique de ces deux molécules [162]. Ces études de méthodes très sensibles se limitent pour l'instant à de la détection par échantillonnage. Plus récemment, des études ont été réalisées pour la détection des explosifs à distance ([163]).

Une étude plus complète du problème de la détection des explosifs peut être trouvée dans la référence [164].

10.1.4 Applications en agriculture

Le NO est aussi une molécule très importante dans les agrosociétés. En agriculture le NO peut servir de marqueur de mûrissement des fruits ([165]). L'intérêt est que lors de mesures effectuées après la cueillette, la présence de concentrations « fortes » de NO témoignent que les fruits (en l'occurrence avocats et fraises) ne sont pas mûrs.

10.1.5 Applications médicales

Néanmoins, une des applications les plus prometteuses de la détection du NO est la recherche médicale. Le NO est impliqué dans de nombreux processus physiologiques, et le prix NOBEL de médecine a été attribué en 1998 à Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro et Ferid Murad pour leur découverte du rôle du NO dans le système cardiovasculaire. Le NO joue également un rôle dans les dysfonctionnements érectiles et dans les inflammations respiratoires. En particulier on peut détecter les inflammations des voies respiratoires inférieures comme l'asthme par des mesures de la concentration de NO dans l'air exhalé.

Le NO est utile donc dans des diagnostics médicaux non invasifs [166]. La concentration normale de NO dans l'air exhalé par la bouche est de 5 à 20 ppb. Chez des personnes asthmatiques, cette concentration devient plus forte : de 20 à 80 ppb en moyenne, mais certaines personnes ont montré des concentrations supérieures à 100 ppb. Or le diagnostic de l'asthme n'est pas toujours évident, les symptômes pouvant être variés. La mesure du NO peut donc servir de test. De plus, une fois l'asthme identifié, les mesures peuvent servir à suivre l'efficacité des traitements, car la concentration de NO doit diminuer. La sensibilité des mesures doit donc être de l'ordre du ppb. Dans ce but différentes méthodes spectroscopiques ont aussi été testées ([166]-[171]...).

10.2 Bref rappel sur la spectroscopie du NO

Le monoxyde d'azote est une molécule diatomique. Elle ne présente donc qu'une bande vibrationnelle fondamentale, centrée à $1875,9 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande est montrée sur la figure (10.1).

Parmi les molécules diatomiques, la configuration du NO est particulière. L'état électronique fondamental est $^2\Pi$. Le NO est donc en réalité une toupie symétrique. Le nombre quantique caractérisant la projection du moment angulaire électronique sur l'axe est Λ (définie plus exactement comme la valeur absolue du nombre quantique M_L) et dans l'état fondamental $\Lambda = 1$.

Les nombres quantiques caractérisant l'état électronique du NO sont Λ et le nombre quantique de spin électronique. Si on note S le nombre quantique de spin électronique total, la projection de S sur l'axe internucléaire peut prendre $2S+1$ valeurs de $-S$ à S . On note ce nombre quantique Σ . Le moment angulaire électronique total est donc $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$.

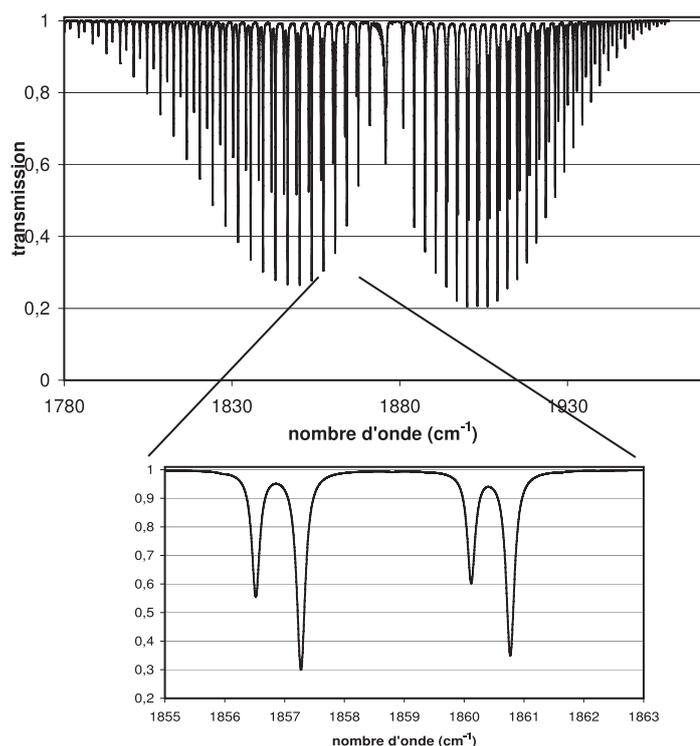


FIG. 10.1 – Spectre synthétique montrant la bande fondamentale du NO. L'encadré en dessous montre un zoom sur la zone accessible avec le QCL (cf paragraphe suivant). Les conditions imposées sont : 1mm de parcours, 1000mbars, NO pur.

La multiplicité de l'état électronique fondamental est 2 car $S = \frac{1}{2}$. Du fait du spin l'état fondamental est donc un doublet $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ et $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$. Les règles de transition imposent que $\Delta\Sigma = 0$; il y a donc dédoublement des raies selon la valeur de $\Omega = \frac{1}{2}$ ou $\Omega = \frac{3}{2}$. Ce dédoublement

apparaît clairement sur le spectre théorique de la bande ν_1 (figure 10.1).

Le fait que $\Lambda \neq 0$ a deux conséquences : d'abord il justifie la présence d'une branche Q de faible intensité sur le spectre 10.1. Ensuite il est à l'origine d'un dédoublement des raies de type Λ . Sur un spectre à pression atmosphérique comme celui présenté ci-dessous, ce dédoublement n'est pas visible. A pression plus basse on observerait que le dédoublement Λ est plus important pour les états $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ que pour les états $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$.

Le spectre du bas sur la figure (10.1) montre la partie de la bande fondamentale couverte par le laser QCL sbcw14. De droite à gauche se trouvent les raies $P(4.5)_{\frac{1}{2}}$, $P(4.5)_{\frac{3}{2}}$, $P(5.5)_{\frac{1}{2}}$ et $P(5.5)_{\frac{3}{2}}$. Comme toujours, le choix de ce laser a obéi à un certain nombre de critères : raies intenses du gaz à mesurer, absence ou au moins nombre limité de raies interférentes et bien sûr disponibilité du laser sur le marché...

10.3 Résultats

10.3.1 Domaine spectral accessible

Le laser sbcw14 nécessite un refroidissement par azote liquide. Il fonctionne en théorie jusqu'à 210K maximum, mais nous ne l'avons jamais poussé jusque là. La raison essentielle est que la puissance de ce laser est faible : au maximum 9mW à 85K, et pour la photoacoustique au moins il n'est pas intéressant de monter trop haut la température. Le courant d'injection de ce laser est élevé (jusqu'à 800mA). La zone spectrale couverte s'étend de 1855 à 1862 cm^{-1} .

La figure (10.2) montre à la fois un spectre théorique et un spectre expérimental de cette zone. Le spectre expérimental a été enregistré avec un mélange de N_2 et de 100ppm de NO. Pour la calibration en effet, les mélanges utilisés étaient des mélanges certifiés de PRAXAIR, de 102 ; 10,7 et 1,2ppm de NO avec du diazote pour gaz tampon. Le diazote pur possède des propriétés physiques très proches de l'air (masse, viscosité, etc...) et la résonance de la cuve photoacoustique n'est pas sensiblement modifiée lorsque l'on utilise du N_2 pur.

Sur la figure (10.2) sont visibles les deux doublets, les doublets $P(4,5)$ et $P(5,5)$ de la bande ν_1 du NO. Comme il s'agit d'un résultat expérimental, des raies d'eau provenant de la contamination de la cuve sont également visibles, à 1858,52 ; 1859,71 ; 1860,92 et 1861,53 cm^{-1} . Cette dernière raie présente des caractéristiques proches de la raie d'eau à 1276,67 cm^{-1} sur le domaine du QCL RT : fort nombre quantique rotationnel, très faible élargissement collisionnel. L'accord entre spectre théorique et expérimental est bon, sauf pour la raie d'eau centrale (à 1259,71 cm^{-1}) qui est à la fois décalée et plus large qu'attendu.

10.3.2 Calibration

La raie choisie pour la calibration est la raie intense du doublet $P(5.5)$. La puissance du laser est de seulement 1,4mW (après chopper) sur cette raie. La raison de ce choix est la présence non seulement d'une raie d'eau proche de la raie intense du doublet $P(4.5)$, mais aussi d'une raie de CO_2 , dont il est tout à fait impossible de s'affranchir lors de mesures d'air ambiant.

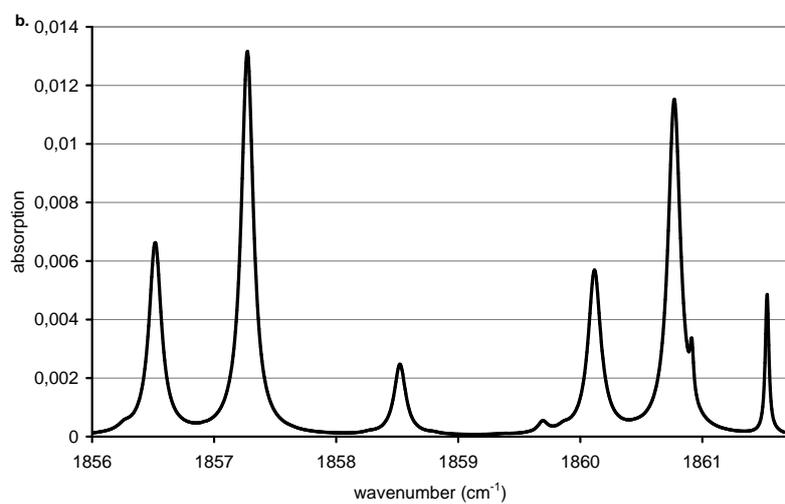
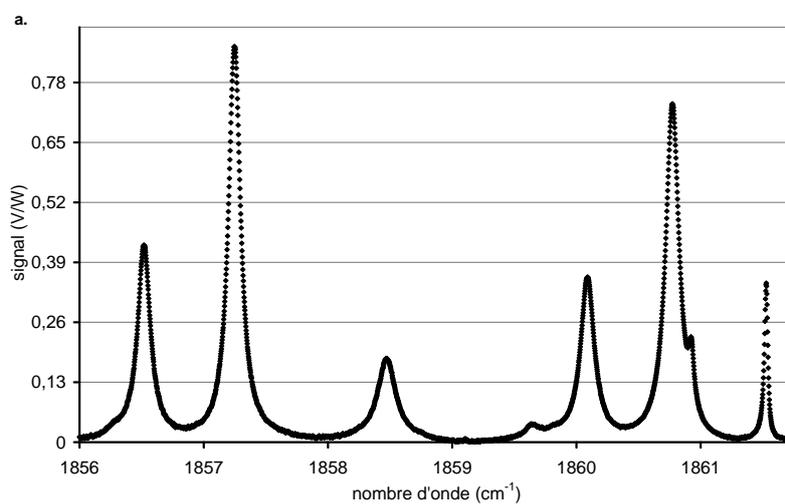


FIG. 10.2 – Spectres expérimentaux et synthétiques de 100 ppm de NO dans du N₂, avec une faible contamination en eau. Le spectre expérimental est obtenu avec une rampe de température de 100 à 150K, à un courant de 780mA.

Le doublet P(5.5) est montré sur la figure (10.3). Ce spectre expérimental a été mesuré selon la procédure utilisée pour le méthane. La rampe de puissance est mesurée, puis un miroir est placée derrière la cuve. Le spectre enregistré est divisé par la puissance, puis ajusté par un profil de Lorentz. La réponse de la cuve dans ce cas est faible : $630 \text{ V.W}^{-1}.\text{cm}$ à pression atmosphérique, mais elle reste cohérente avec les valeurs trouvées lors de la calibration avec le méthane.

La figure (10.4) montre le signal obtenu en fonction de la concentration, en double passage. Les mesures ont été faites en statique. Les résultats de la calibration sont donnés dans le tableau (10.2). Pour la raie intense du doublet P(5.5) choisie pour la calibration, une limite de détection à un RSB de 1 et avec un temps d'intégration de 1s est de 20ppb. Ce n'est qu'un résultat préliminaire, puisque la calibration a été faite cuve fermée, mais il est déjà encourageant. Cette limite de détection relativement "élevée" s'explique surtout par la faible puissance du laser (de l'ordre du milliwatts). Se procurer un QCL 10 à 20 plus puissant ne pose pas de problème particulier.

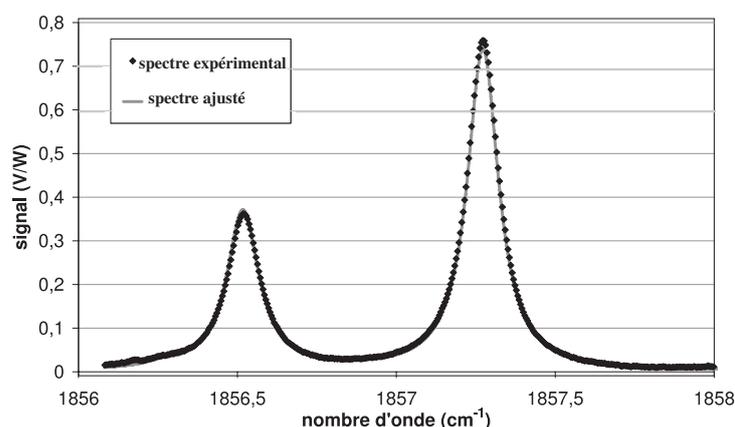


FIG. 10.3 – Spectre du doublet P(5.5) enregistré avec 100ppm de NO.

TAB. 10.2 – Bilan de la calibration pour les raies de NO. Toutes les limites de détection sont obtenues en statique et en double passage.

Raie	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité	γ_L (cm ⁻¹)	K_ν (cm ⁻¹)	puissance utile (mW)	limite de détection (ppb)
P(5.5) X3/2	1856,52	$5,37.10^{-20}$	0,0608	6,98	1,3	40
P(5.5) X1/2	1857,27	$9,79.10^{-20}$	0,0580	13,35	1,4	20
P(4.5) X3/2	1860,12	437.10^{-20}	0,0618	5,57	1,9	34
P(4.5) X1/2	1860,77	$8,75.10^{-20}$	0,0593	11,65	2,0	16

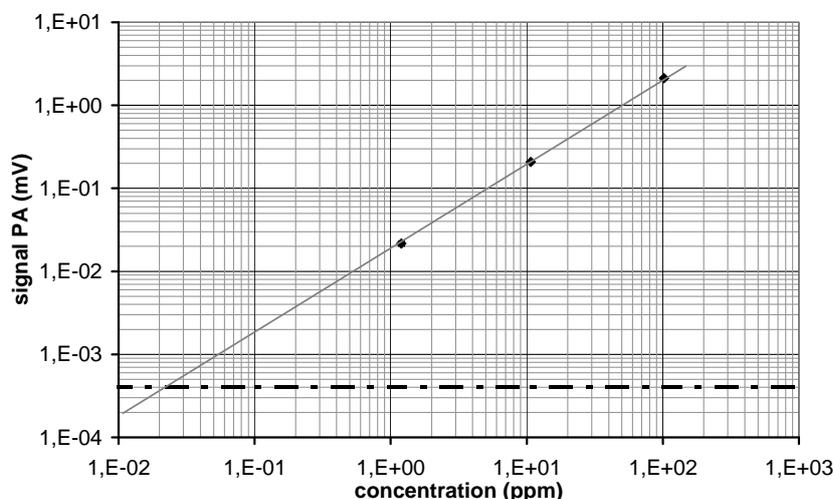


FIG. 10.4 – *Signal photoacoustique du NO en double passage en fonction de la concentration.*

10.3.3 Discussion des résultats

Seule la calibration du système a été effectuée. Une réponse R de $1195 \pm 7V \cdot W^{-1} \cdot cm$ a été trouvée en double passage. Cette réponse est en accord avec les calibrations précédentes obtenues avec le méthane.

Néanmoins la détection du NO pose des problèmes spécifiques. D'abord, à l'inverse du méthane, le monoxyde d'azote est une molécule légèrement polaire. Ainsi se pose le problème d'adsorption des molécules dans la cuve. Le pompage de la cuve a été effectué avec beaucoup de soins, néanmoins, en cuve fermée, au bout de quelques expériences, une contamination de la cuve est apparue avec une très lente augmentation du signal photoacoustique lié à la désorption des molécules. Ceci a surtout été sensible pour la calibration avec le mélange de 1,2ppm de NO et de N_2 .

Les mesures de NO doivent absolument être faites en flux. Les problèmes de désorption sont surtout importants pour la vapeur d'eau et même un faible flux permet de s'affranchir de la désorption des parois, sans avoir besoin de nettoyer particulièrement la cuve. Mais le cas du NO est un peu différent car les concentrations à mesurer sont beaucoup plus faibles. D'autres études devraient être effectuées pour vérifier la justesse des résultats en flux.

La limite de détection obtenue est bonne, mais encore un peu insuffisante pour des applications réelles. Seules de fortes pollutions pourraient être mesurées. Pour toutes les applications envisagées (médicales, contrôle de pollutions ou détection d'explosifs), une limite de détection de 1 ppb est requise. D'autre part se pose comme toujours le problème des interférences des molécules de forte concentration atmosphérique : l'eau, bien sûr, et le dioxyde de carbone.

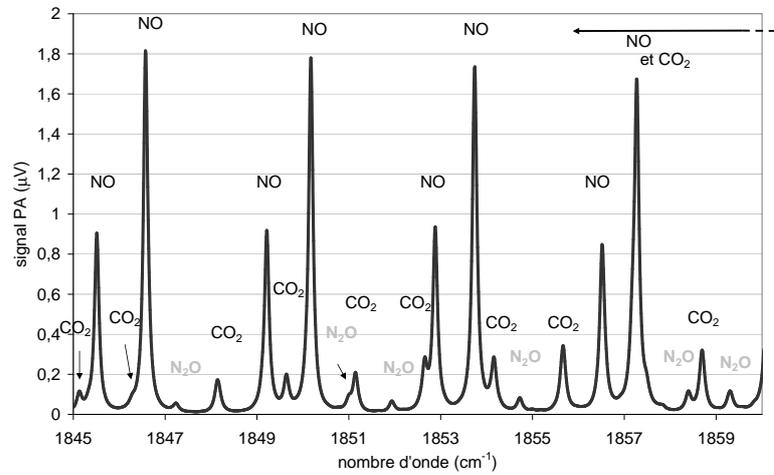


FIG. 10.5 – Simulation calculée avec les paramètres d'HITRAN pour des mesures sur l'air ambiant. Les concentrations sont de 5 ppb de NO, 310 ppb de N₂O et 375 ppm de CO₂.

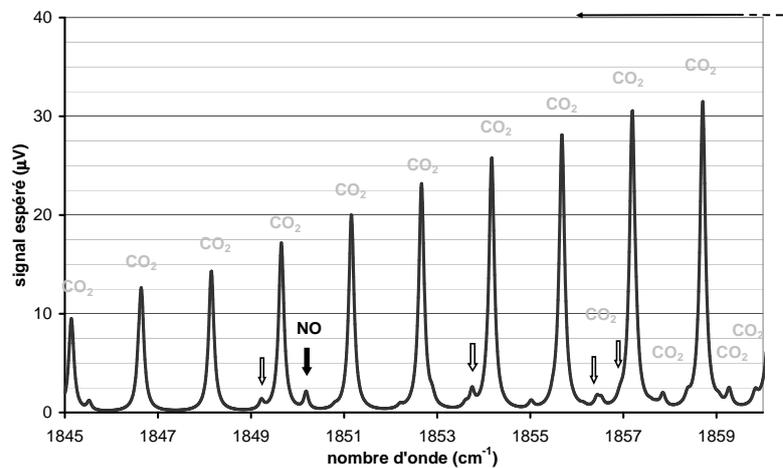


FIG. 10.6 – Simulation calculée avec les paramètres d'HITRAN pour des mesures sur l'air exhalé par un être humain. Les concentrations sont de 5 ppb de NO, 310 ppb de N₂O et 4% de CO₂ (valeur moyenne cohérente avec ce qu'on peut trouver dans l'air exhalé [172]). Les flèches indiquent la présence des raies de NO. Le domaine de notre QCL est indiquée par la flèche horizontale en haut à droite, et une flèche noire indique la raie de NO qui pourrait être utilisée pour un détecteur de NO à fin médicale.

La vapeur d'eau absorbe de façon trop importante sur ce domaine pour qu'il soit possible de mesurer le NO sans un dispositif de filtrage de la vapeur d'eau. Ce problème a été rencontré par tous ceux qui veulent mesurer le NO et une solution existe : il est possible d'utiliser des filtres du type membranes NAFION.

Les figures (10.5) et (10.6) montrent des spectres calculés pour projeter ce que pourrait donner notre détecteur photoacoustique en conditions réelles. La puissance du laser est assumée être 10mW (ce n'est pas le cas de notre QCL, mais c'est une valeur tout à fait raisonnable pour un QCL), et la réponse est celle calculée lors de la calibration. La figure (10.5) montre le cas de l'air ambiant. Les molécules absorbant dans la région sont le protoxyde d'azote et le dioxyde de carbone. La concentration de NO est ici de 5 ppb. Les raies de CO₂ sont faibles (environ $5.10^{-25} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$), et la concentration ambiante de N₂O aussi. Les raies de NO se détachent très clairement sur les autres absorptions. Cependant une petite raie de CO₂ se trouve confondue avec la raie de NO.

En revanche, le CO₂ est extrêmement gênant pour des mesures médicales. L'air exhalé par un être humain est très riche en CO₂ (4%). Il devient tout à fait impossible d'utiliser notre QCL pour de telles mesures. La raie P(7.5) cependant pourrait parfaitement convenir, comme le montre la flèche noire épaisse sur la figure (10.6). C'est parfaitement envisageable car la zone spectrale autour de $5\mu\text{m}$ est parfaitement desservie par les QCLs commerciaux (en particulier aujourd'hui par des lasers RT).

10.4 Comparaison de notre méthode avec les résultats de la littérature

L'une des méthodes les plus utilisée actuellement pour la mesure du NO est la chimiluminescence qui utilise la réaction (10.1) en présence d'ozone pour quantifier le NO de manière sélective. Le NO₂ est formé dans un état excité et il se désexcite en émettant un photon. Le nombre de photons émis est proportionnel à la concentration de NO si l'ozone est en excès. La sensibilité de la plupart des détecteurs actuels est de l'ordre du ppb en un temps de mesure de l'ordre de 0,2 s mais pour les mesures en campagne (où la concentration est inférieure au ppb) certains détecteurs par chimiluminescence peuvent atteindre une limite de détection de l'ordre de 30ppt [152]. C'est donc une méthode très performante, mais qui présente quelques limitations : interférence possible de l'ammoniac par exemple, ou encore atténuation du signal obtenu en présence d'eau.

Des méthodes spectroscopiques ont cependant été utilisées depuis longtemps. La détection du NO peut se faire dans différents domaines spectraux. Le début du moyen infrarouge, zone des absorptions harmoniques plus faibles) peut également être utilisé avec des diodes lasers à antimonide ([173]). Enfin le NO absorbe très fortement dans le domaine ultraviolet. La bande fondamentale ν_1 est intéressante parce qu'elle est très intense. Elle a pu être utilisée très tôt grâce aux lasers à gaz par exemple ([174]). Dès 1971, Kreuzer et Patel proposèrent

une méthode de détection photoacoustique avec un laser spin-flip Raman émettant dans le domaine spectral 1788 à 1843 cm^{-1} avec une puissance utile de 15mW. La détection limite atteinte était de 10ppb avec un RSB de 1 et 1s d'intégration par point [175]. Ceci leur permit de mesurer une concentration ambiante de 100 ppb dans le laboratoire et de 2ppm dans une zone routière polluée. La poursuite de ces travaux leur permit des campagnes de mesures dans la stratosphère ([176], [117]), et une amélioration de la sensibilité du détecteur jusqu'à 0,1ppb (à une pression de 20 Torr, le détecteur devant fonctionner dans la haute atmosphère) [177]. Les diodes à sels de plomb ([166]) puis les QCLs ont permis d'atteindre ce domaine spectral de façon continûment accordables sur quelques nombres d'onde.

Du fait de l'intérêt que présente la détection du monoxyde d'azote, de nombreuses techniques de spectroscopie ont été testées. Des spectromètres utilisant des cellules multi-passage ([166], [167], avec respectivement 21,5 et 6 ppb de détection limite), des méthodes de *cavity-ringdown spectroscopy* ([55] 0,7 ppb de détection limite), de *off-axis CRDS* ([62] 2 ppb de détection limite, [178]) ont été aussi testés. Les performances de tels instruments sont très bonnes et atteignent aujourd'hui des limites de détection inférieures au ppb [63].

Une autre méthode performante de détecter le NO est d'utiliser ses propriétés paramagnétiques ([168]). Une méthode fut proposée par Ganser [169] : quand on soumet le NO à un champ magnétique et qu'il y a absorption d'une longueur d'onde d'un faisceau lumineux polarisé, la polarisation de la lumière tourne d'un angle fonction de l'absorption. Cette méthode, appelée effet Faraday, est intéressante car elle exclut absolument toute interaction avec d'autres molécules. Les limites de détection trouvées dans ces études sont respectivement de 2 et 41 ppb.

On le voit, les méthodes spectroscopiques pour la détection du NO ne manquent pas, et ce sujet est toujours d'actualité. Les performances démontrées par les différents auteurs cités ci-dessus sont bonnes, toujours de l'ordre de la dizaine de ppb, du ppb voire inférieur au ppb. Une détection de l'ordre du ppb est nécessaire pour les applications réelles. Nos résultats sont dans le même ordre de grandeur, mais une amélioration d'un facteur 10 serait nécessaire pour mesures *in situ*. Un laser de puissance 10mW environ, émettant sur la raie P(7.5) et fonctionnant à température ambiante permettrait avec le détecteur photoacoustique d'atteindre une limite de détection tout-à-fait suffisante.

10.5 Conclusion

La détection du NO est donc possible avec le spectromètre photoacoustique et un QCL émettant entre 1856 et 1862 cm^{-1} . La calibration du système a montré une limite de détection de 16 ppb sur la raie P(4.5) et 20 ppb sur la raie P(5.5). Une étude plus approfondie du système pourrait être intéressante pour la réalisation du flux dans la cuve afin de résoudre les problèmes d'adsorption du NO. Néanmoins, les mesures sur l'air ne sont envisageables qu'avec un filtrage de la vapeur d'eau. A cause de ces problèmes, aucune mesure réelle (sur

l'air) n'a été tentée. La détection limite est amplement suffisante pour détecter des pollutions de NO. Pour améliorer le système sans changer le laser, il faudrait envisager d'augmenter la sensibilité du système, par exemple avec un système multi-passage dans notre cuve.

Le résultat est déjà bon, mais n'est pas tout-à-fait suffisant pour les applications envisagées. Ceci est essentiellement lié à la faible puissance de ce laser. De plus les raies atteintes ne sont pas exemptes d'interférence, en particulier par de faibles raies de CO₂. L'utilisation d'un QCL plus puissant à 1850 cm⁻¹ permettrait de faire des mesures *in situ*.

Cependant cette étude a permis de vérifier que le fonctionnement du détecteur photoacoustique suit une fois de plus celui attendu par les précédentes calibrations. Il apparaît donc comme un détecteur fiable, dont le comportement est prévisible. Avec sa grande simplicité de mise en œuvre, il se présente donc comme une méthode intéressante pour la détection des gaz dans des conditions réelles. Selon le laser utilisé, un très grand nombre de gaz peuvent être détectés et le fonctionnement de la cuve photoacoustique a été démontré aussi bien dans l'infrarouge proche que dans l'infrarouge moyen, avec deux types de lasers. La calibration a donné des résultats comparables pour deux gaz, le méthane et l'oxyde nitrique, et au moins quatre molécules différentes ont pu être mesurées avec les trois QCLs dont nous disposions, avec des limites de détection tout à fait de l'ordre de grandeur des limites attendues.

Le travail sur la détection du monoxyde d'azote a fait l'objet d'une publication :

A. Grossel, V. Zéninari, L. Joly, B. Parvitte, G. Durry, D. Courtois. Photoacoustic detection of nitric oxide with a Helmholtz resonant quantum cascade laser sensor. *Infrared Physics & Technology*, 51, 95-101, 2006.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de l'équipe Spectroscopie Laser Infrarouge du GSMA sur l'exploitation des lasers à semi-conducteur pour la détection de gaz en trace. Mon travail s'articule selon deux axes :

- la mesure des paramètres spectroscopiques de raies d'absorption de molécules d'intérêt atmosphérique,
- la détection de traces de gaz par méthode photoacoustique avec des lasers à cascade quantique (QCLs).

Les mesures de paramètres spectroscopiques avec des lasers à semi-conducteurs du type diodes ou lasers à cascade quantique permettent de répondre à des besoins précis de caractérisation des paramètres de raies. Ces paramètres sont ensuite utilisés lors d'inversion des données de spectromètres mesurant les concentrations dans l'atmosphère *in situ* ou à distance. Ainsi j'ai étudié deux régions spectrales où absorbe le CO₂ dans l'infrarouge : autour de 2 μm pour une comparaison avec des mesures effectuées avec le spectromètre à Transformée de Fourier de Reims, et autour de 2,6 μm pour vérifier les paramètres d'absorption d'une raie utilisée par le LIDAR du LMD de Palaiseau. Dans un but semblable j'ai mesuré avec un QCL les paramètres de cinq raies de la bande ν_1 du N₂O, centrées autour de la raie P9. Cette raie est utilisée par l'instrument SPIRALE du LPCE pour des mesures de profils atmosphériques lors de campagne ballon. La grande qualité spectrale de l'émission des QCLs et le large domaine de longueur d'onde accessible avec ces lasers (en particulier le domaine de l'infrarouge moyen, domaine des bandes fondamentales d'absorption de la plupart des composés atmosphériques) permettent de réaliser ce genre de mesure avec une très grande précision. On peut ainsi vérifier de façon ciblée les paramètres de raies pour l'inversion des spectres d'absorption des molécules.

L'autre partie de mon travail a été consacrée à la détection de traces de gaz avec des QCLs. Le premier point lors de la réalisation d'un spectromètre est le choix de la source lu-

mineuse. Le choix s'est porté vers les QCLs pour leurs qualités de finesse de raies, d'émission dans l'infrarouge moyen et de puissance. Il s'agit alors de sélectionner une zone spectrale qui permette le meilleur compromis entre intensité de raie, puissance du laser et absence d'interférence d'autres molécules que la molécule à détecter. Trois QCLs ont ainsi été achetés durant ma thèse à Alpes Laser pour la détection d'une part du méthane, d'autre part du monoxyde d'azote. Tous trois émettent en mode continu ; les deux premiers QCLs fonctionnaient à la température de l'azote liquide et ont donc nécessité le montage d'un cryostat au laboratoire. Le troisième QCL travaille à température ambiante et est régulé en température par un Peltier commercial. L'évolution de la technologie QCL est très rapide : les QCLs fonctionnant en mode continu (CW) à température ambiante (RT) ne sont accessibles que depuis peu (2005-2006). Les zones d'émission choisies étaient de 1855 à 1863 cm^{-1} pour le NO, et de 1266 à 1273 cm^{-1} et de 1274 à 1282 cm^{-1} pour le méthane. Dans le cas du méthane, le premier QCL permettait d'atteindre des transitions plus intenses mais non exempts d'absorption par l'eau, et j'ai donc choisi, quand des lasers RT sont devenus accessibles, un nouveau laser émettant sur une zone voisine mais où les interférences de la vapeur d'eau sont limitées. Le choix du laser est dicté en effet par l'application (dans notre cas, les mesures au niveau du sol sur l'air ambiant souffrent de la très forte concentration d'eau).

Le couplage de ces QCLs avec la cuve photoacoustique développée précédemment par Virginie Zéninari m'a permis de réaliser un spectromètre pour la détection de gaz au niveau du sol. Le premier travail est de calibrer ce système. Les limites de détection obtenues ont été de :

- 3 et 17 ppb pour le méthane respectivement avec le QCL cryogénique et le QCL RT. émettant près de $7,8\mu\text{m}$ (la perte en limite de détection avec le QCL RT s'explique par une puissance plus faible du laser),

- 20 ppb de NO avec le QCL cryogénique émettant près de $5,4\mu\text{m}$.

Les limites de détection obtenues sont encourageantes et dans le cas du méthane elles sont amplement suffisantes pour détecter le méthane présent dans l'air ambiant (1,8 ppm). Nous avons donc pu utiliser le système une fois calibré pour des mesures réelles au laboratoire (le système n'étant pas encore portable). J'ai pour cela réalisé un montage de flux sur le système photoacoustique et caractérisé sa réponse. Ceci a permis la détection multi-gaz (méthane, protoxyde d'azote et vapeur d'eau) de concentrations ambiantes dans l'air du laboratoire (respectivement de 1,8 ppm, 320 ppb et plusieurs milliers de ppm).

PERSPECTIVES

La première étape d'un travail à venir serait de rendre le détecteur PA portable pour pouvoir faire des mesures *in situ*. Ce détecteur a en effet été conçu pour travailler sur le terrain dans des conditions difficiles et il a montré en laboratoire une bonne capacité à éliminer les bruits acoustiques ambiants grâce à la mesure différentielle. L'utilisation de QCL RT rend cette adaptation possible car la cuve photoacoustique en elle-même est compacte. Un travail

technique reste à effectuer pour pouvoir réellement faire des mesures de terrain.

Les deux QCLs à 7,8 μm permettent d'ores et déjà une détection multi-gaz, avec un domaine d'accord qui n'est pas très étendu (un peu moins d'une dizaine de cm^{-1} pour chaque). Sur la même zone spectrale on trouve des absorptions d'une autre molécule intéressante à détecter : H_2S . Un travail préliminaire a été effectué pour la détection du H_2S avec le système photoacoustique. Les raies d'absorption étant relativement faibles ($10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$), la limite de détection attendue est de l'ordre du ppm.

D'autre part l'équipe Spectroscopie Laser Infrarouge commence en ce moment à étudier la mise en œuvre des QCLs pulsés (thèse de Bruno Grouiez). La détection PA pourrait être utilisée avec une source pulsée. L'intérêt est que les QCLs pulsés sont plus accessibles et moins chers que les QCLs continus. L'une des caractéristiques des lasers pulsés est leur moins bonne qualité spectrale, mais ceci joue peu en photoacoustique puisque les spectres sont enregistrés à forte pression.

A plus long terme, l'évolution des QCLs vers des sources toujours plus puissantes devraient permettre d'améliorer encore la limite de détection obtenue. Des lasers émettant plus de 100mW en continu sont maintenant commercialisés. Une autre solution pour augmenter encore la sensibilité du système, déjà très bonne, serait d'utiliser une cuve PA avec un schéma multipassage. Cette piste mériterait d'être approfondie.

Le développement des QCLs, très fort ces dernières années, se poursuit et les performances de ces sources augmentent. L'utilisation d'un laser QCL en cavité externe serait intéressante pour détecter en même temps un grand nombre d'espèces atmosphériques et aussi pouvoir mesurer des molécules plus lourdes dont le spectre ne comporte pas de structures fines. Une des limitations actuelles des QCLs accessibles commercialement est leur accord relativement faible. Il est bien sûr possible de mesurer une absorption large avec un QCL, mais on perd l'avantage de l'accordabilité de la source.

Ces quelques pistes ouvrent déjà des possibilités pour la poursuite de ces études. Ce travail vient s'ajouter à celui de Virginie Zéninari dans le domaine de la détection photoacoustique et ouvre des possibilités d'exploitation de ce spectromètre dans l'industrie ou la recherche.

Ce travail a donné lieu à la publication de six articles dans des revues internationales à comité de lecture. Cette thèse m'a ouvert des perspectives intéressantes pour la recherche dans le domaine de l'atmosphère. Je suis maintenant en poste d'ATER au LPCE et je travaille sur l'analyse des mesures atmosphériques de composés minoritaires par spectromètre embarqué sous ballon et à l'étude de mécanismes chimiques, dynamiques et micro-physiques.

ANNEXES

ANNEXE A

Equation d'onde en photoacoustique

On a vu que le comportement du gaz dans la cuve était régi par les équations de Navier Stokes, qui, en négligeant les pertes, ont la forme :

- l'équation de conservation de la masse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{A.1})$$

- l'équation de conservation de la quantité de mouvement

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} P = 0 \quad (\text{A.2})$$

Une onde acoustique en milieu libre est un phénomène adiabatique. Néanmoins si on prend en compte les pertes, une variation d'entropie apparaît. Les pertes peuvent être de deux types : visqueuses et thermiques. Le terme de viscosité a été pris en compte dans (7.2). Une autre source de perte d'énergie acoustique dans le gaz est la conduction thermique. Les molécules chauffées diffusent vers les parties plus froides, produisant un flux :

$$\vec{J}_h = -K \vec{\nabla} T$$

où K est la conductivité thermique du gaz.

Les équations de la thermodynamique permettent de calculer les pertes d'énergie. Considérons un volume unité de gaz d'énergie interne U . La conduction thermique apporte une variation d'énergie $-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_h$; de même la viscosité du gaz génère une quantité de chaleur D telle que :

$$D = \sum_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} D_{ij}$$

U est également diminuée par la variation de volume d'une quantité $-PdV = -P \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$. On obtient donc en notant E l'énergie interne par unité de masse :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{dU}{dt} = \frac{1}{\rho} [\text{div}(K \overrightarrow{\text{grad}}T) + D - P \text{div} \vec{u}] \quad (\text{A.3})$$

Dans un milieu confiné, du fait des pertes, le processus n'est plus exactement réversible et on doit tenir compte d'une variation d'entropie. Notons S l'entropie par unité de masse du gaz. Alors

$$dU = \rho T dS - P \text{div} \vec{u}$$

d'où

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - \frac{1}{\rho} P \text{div} \vec{u}$$

Ceci permet d'écrire :

$$\rho \frac{dS}{dt} = \frac{D}{T} + \frac{1}{T} \text{div}(K \overrightarrow{\text{grad}}T) = \frac{D}{T} + \frac{K}{T^2} |\overrightarrow{\text{grad}}T|^2 + \text{div} \left(\frac{K}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) \right) \quad (\text{A.4})$$

Dans cette équation les deux premiers termes du membre de droite sont du second ordre ; en négligeant tous les termes d'ordre supérieur à un on ne gardera donc que le terme final.

Lors du passage d'une onde acoustique, il y a variation de la température du gaz, de sa densité, de sa pression, de la vitesse des molécules, et de l'entropie par unité de masse. On définit donc :

- la variation de masse volumique $\rho \rightarrow \rho_0 + \delta$
- la variation de pression $P \rightarrow P_0 + p$
- la variation de température $T \rightarrow T_0 + \tau$
- la variation d'entropie $S \rightarrow S_0 + \sigma$

On suppose que le gaz est au repos donc \vec{u} est la vitesse des molécules associée au passage de l'onde. Les trois composantes de \vec{u} et les grandeurs ci-dessus représentent donc sept variables, et les équations de Navier Stokes nous fournissent quatre relations. On peut ensuite utiliser des relations données par la thermodynamique. On utilise pour cela certaines grandeurs caractéristiques du gaz :

- la capacité calorifique par unité de masse à pression constante C_p ,
- la compressibilité adiabatique

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S$$

- le coefficient d'expansion thermique

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

On peut aussi définir le taux de variation de pression à volume constant

$$\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T} = \frac{\beta}{\gamma \cdot \kappa_S} \quad (\text{A.5})$$

où $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \gamma \cdot \kappa_S$ et $\gamma = \frac{C_P}{C_v}$ est le rapport des coefficients calorifiques à pression et volume constants.

On a également la relation :

$$\gamma - 1 = \frac{T \cdot \beta^2}{\kappa_S \cdot C_P \cdot \rho} \quad (\text{A.6})$$

On considère que ces quantités sont constantes lors du passage de l'onde acoustique. On cherche alors à établir l'équation d'état du gaz. Les variations de masse volumique δ et d'entropie σ générées par le passage de l'onde acoustique peuvent être développées en s'aidant des expressions de β et κ_T :

$$\delta = \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T p + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \tau = \gamma \rho_0 \kappa_S (p - \alpha \tau) \quad (\text{A.7})$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T p + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \tau = \frac{C_P}{T_0} \left(\tau - \frac{\gamma - 1}{\alpha \gamma} p \right) \quad (\text{A.8})$$

En négligeant les termes d'ordre supérieurs à un, l'équation (A.4) devient :

$$T \frac{\partial \sigma}{\partial t} = K \nabla^2 \tau$$

Dans le cas de la photoacoustique, de la chaleur est générée par l'absorption du faisceau lumineux. Cette chaleur peut être appelée $\epsilon(t)$ (par unité de masse) et dans ce cas elle intervient aussi dans la variation d'entropie.

$$T \frac{\partial \sigma}{\partial t} = K \nabla^2 \tau + \epsilon(t) \quad (\text{A.9})$$

Si on néglige toutes les pertes, aussi bien visqueuses que thermiques, on peut alors écrire :

$$\epsilon(t) = T_0 \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{C_P}{T_0} \frac{\partial T}{\partial t} \left(\tau - \frac{\gamma - 1}{\alpha \gamma} p \right) + C_P \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{\alpha \gamma} \frac{\partial p}{\partial t} \right)$$

où σ a été remplacé par son expression (A.8).

On se limite encore aux termes du premier ordre donc on peut négliger la première parenthèse du membre de droite. L'équation devient :

$$\epsilon(t) = \frac{C_P}{\alpha} \left[\frac{\partial(\tau \alpha - p)}{\partial t} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial p}{\partial t} \right]$$

ou encore

$$\frac{\partial(\tau \alpha - p)}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\alpha \epsilon}{C_P} \quad (\text{A.10})$$

Remplaçons ρ par $\rho + \delta$ avec l'aide de l'équation (A.7) dans l'équation de conservation de la masse (7.1). En utilisant (A.10), on a :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = \gamma \rho_0 \kappa_S \frac{\partial(p - \alpha \tau)}{\partial t} = \gamma \rho_0 \kappa_S \left(\frac{1}{\gamma} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\alpha \epsilon}{C_P} \right) + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = 0$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\rho_0 \kappa_S \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho_0 \vec{u}) = \frac{\alpha \gamma \rho \kappa_S}{C_P} \epsilon$$

Remplaçons maintenant $\epsilon(t)$ par l'énergie par unité de volume $H = \rho \epsilon$. Avec la relation (A.5), le dernier terme devient :

$$\frac{\alpha \gamma \rho \kappa_S}{C_P} \epsilon = \frac{\beta}{C_P} H$$

En utilisant la relation (A.6), on peut établir que :

$$\frac{\beta}{C_P} = (\gamma - 1) \rho_0 \frac{\kappa_S}{\beta} \frac{1}{T}$$

On peut donc remplacer $\frac{\beta}{C_P}$ dans l'équation précédente, et on obtient :

$$\rho_0 \kappa_S \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = -(\gamma - 1) \frac{\rho_0 \kappa_S}{\beta T} \quad (\text{A.11})$$

On a aussi l'équation de conservation de la quantité de mouvement 7.3 :

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} = -\vec{\nabla} P$$

En faisant la différence de la dérivée partielle de (A.11) par rapport au temps et de la divergence de (7.3), on obtient :

$$\nabla^2 p - \rho \kappa_S \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = (\gamma - 1) \rho \frac{\kappa_S}{\beta T} \frac{\partial H}{\partial t}$$

On reconnaît dans cette équation une équation d'onde avec un terme source. La vitesse de cette onde acoustique est donnée par :

$$c^2 = \frac{1}{\rho \kappa_S}$$

Si on considère un gaz parfait, on a l'équation d'état :

$$PV = nRT \text{ ou } \rho = \frac{PM}{RT}$$

et

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \text{ et } \kappa_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\gamma P}$$

On retrouve la formule de la vitesse de l'onde acoustique pour un gaz parfait :

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (\text{A.12})$$

Et l'on retrouve bien la forme de l'équation d'onde donnée au chapitre 7 :

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{(\gamma - 1)}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (\text{A.13})$$

qui est l'équation fondamentale de l'onde photoacoustique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. FAIST, F. CAPASSO, D.L. SIVCO, C. SIRTORI, A.L. HUTCHINSON et A.C. CHO : Quantum cascade laser. *Science*, 264:553–556, 1994.
- [2] Lilian JOLY : *Spectrometrie infrarouge et applications*. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, 2005.
- [3] L.S. ROTHMAN, A. JACQUEMART, A. BARBE, D. BENNER, M. BIRK, L.R. BROWNE, M.R. CARLEER, C. CHACKERIAN, Jr. CHANCE, L. COUDERT, V. DANA, V.M. DEVI, J.-M. FLAUD, R.R. GAMACHE, A. GOLDMAN, J.-M. HARTMANN, K.W. JUCKS, A.G. MAKI, J.-Y. MANDINI, S.T. MASSIE, Y. ORPHAL, A. PERRIN, C.P. RINSLAND, M.A.H. SMITH, J. TENNYSON, R.N. TOLCHENOV, R.A. TOTH, J. VANDER AUWERA, P. VARANASI et G. WAGNER : The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96:139–204, 2004.
- [4] B.E.A. SALEH et M.C. TEICH : *Fundamentals of photonics*. 1991.
- [5] C.K.N. PATEL : Continuous-wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂. *Physical Review*, 136:1187–1194, 1964.
- [6] P. REPOND et M.W. SIGRIST : Photoacoustic spectroscopy on trace gases with continuously tunable CO₂ laser. *Applied Optics*, 35(21):4065–4085, 1996.
- [7] J. FAIST, F. CAPASSO, C. SIRTORI, D.L. SIVCO et A.Y. CHO : Quantum cascade lasers. *Semiconductor and semimetals*, -:1–83, 2000.
- [8] R.F. KAZARINOV et R.A. SURIS : Possibility of the amplification of electromagnetic waves in a semiconductor superlattice. *Sov. Phys. Semicond.*, 5:707, 1971.
- [9] O. MALIS, L.N. PFEIFFER, K.W. WEST, A.M. SERGENT et C. GMACHL : Mid-infrared hole intersubband electroluminescence in carbon-doped GaAs/AlGaAs quantum cascade structures. *Applied Physics Letters*, 88:081117, 2006.
- [10] R.Q. YANG : Infrared laser based on intersubband transitions in quantum wells. *Superlattice Microstructures*, 17:77, 1995.

- [11] F.K. TITTEL, D. RICHTER et A. FRIED : *Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy*, chapitre 11, pages 445–510. Springer-Verlag, 2003.
- [12] J. FAIST, F. CAPASSO, C. SIRTORI, D.L. SIVCO, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO : Vertical transition quantum cascade laser with Bragg confined excited state. *Applied Physics Letters*, 66:538–540, 1995.
- [13] J. FAIST, F. CAPASSO, C. SIRTORI, D.L. SIVCO, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO : Continuous-wave operation of a vertical transition quantum cascade laser above T=80K. *Applied Physics Letters*, 67:3057–3059, 1995.
- [14] C. SIRTORI, J. FAIST, F. CAPASSO, D.L. SIVCO, A.L. HUTCHINSON et A. Y. CHO : Long wavelength vertical transition quantum cascade lasers operating CW at 110 K. *Superlattices and Microstructures*, 19:357–363, 1996.
- [15] A. MÜLLER, M. BECK, J. FAIST, U. OESTERLE et M. ILEGEMS : Electrically tunable, room-temperature quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 75:1509–1511, 1999.
- [16] M. BECK, J. FAIST, U. OESTERLE, M. ILEGEMS, E. GINI et H. MELCHIOR : Buried heterostructure quantum cascade lasers with a large optical cavity waveguide. *IEEE photonics Technology Letters*, 12:1450–1452, 2000.
- [17] D. HOFSTETTER, M. BECK, T. AELLEN, J. FAIST, U. OESTERLE, M. ILEGEMS, E. GINI et H. MELCHIOR : Continuous wave operation of a 9.3 μm quantum cascade laser on a peltier cooler. *Applied Physics Letters*, 78:1964–1966, 2001.
- [18] M. BECK, D. HOFSTETTER, T. AELLEN, J. FAIST, U. OESTERLE, M. ILEGEMS, E. GINI et H. MELCHIOR : Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature. *Science*, 259:301–305, 2002.
- [19] D. HOFSTETTER et J. FAIST : *High performance quantum cascade lasers and their applications*, chapitre 2, pages 61–96. Springer-Verlag, 2003.
- [20] J. FAIST, M. BECK et T. AELLEN : Quantum-cascade lasers based on a bound-to-continuum transition. *Applied Physics Letters*, 78:147–149, 2001.
- [21] G. GRYNBERG, A. ASPECT et C. FABRE : *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*. ellipses, 1997.
- [22] C.H. HENRY : Theory of the linewidth of semiconductors lasers. *IEEE Journal of quantum Electronics*, 18:259, 1982.
- [23] R. MAULINI : *Broadly tunable mid-infrared quantum cascade lasers for spectroscopic applications*. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, novembre 2006.
- [24] S. BLASER, L. DIEHL, M. BECK, J. FAIST, U. OESTERLE, J. XU, S. BARBIERI et F. BELTRAM : Characterization and modeling of quantum cascade lasers based on a photon-assisted tunneling transition. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, 37:448–455, 2001.

- [25] T. AELLEN, R. MAULINI, R. TERAZZI, N. HOYLER, M. GIOVANNINI, J. FAIST, S. BLASER et L. HVOZDARA : Direct measurement of the linewidth enhancement factor by optical heterodyning of an amplitude-modulated quantum cascade laser. *Applied Physics Letters*, 89:091121, 2006.
- [26] D. WEIDMANN, L. JOLY, V. PARPILLON, D. COURTOIS, Y. BONETTI, T. AELLEN, M. BECK, J. FAIST et D. HOFSTETTER : Free-running 9.1 μm distributed-feedback quantum cascade laser linewidth measurement by heterodyning with a c^{18}O_2 laser. *Optics letters*, 28:704–706, 2003.
- [27] D.D. NELSON, J.B. MCMANUS, S.C. HERNDON, J.H. SHORTER, M.S. ZAHNISER, S. BLASER et J. FAIST : Characterization of a near-room temperature, continuous-wave quantum cascade laser for long-term, unattended monitoring of nitric oxide in the atmosphere. *Optics Letters*, 31:2012, 2006.
- [28] T. L. MYERS, R. M. WILLIAMS, M. S. TAUBMAN, C. GMACHL, F. CAPASSO, D. L. SIVCO, J. N. BAILLARGEON et A. Y. CHO : Free-running frequency stability of mid-infrared quantum cascade lasers. *OPTICS LETTERS*, 27:170–172, 2002.
- [29] M.S. TAUBMAN, T.L. MYERS, B.D. CANNON, R.M. WILLIAMS, F. CAPASSO, C. GMACHL, D.L. SIVCO et A.Y. CHO : Frequency stabilization of quantum-cascade lasers by use of optical cavities. *OPTICS LETTERS*, 2002:2164–2166, 27.
- [30] C. SIRTORI, P. KRUCK, S. BARBIERI, P. COLLOT, J. NAGLE, M. BECK, J. FAIST et U. OESTERLE : Gaas/alxga12xas quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 73:3486–3488, 1998.
- [31] R. KÖHLER, A. TREDICUCCI, F. BELTRAM, H.E. BEERE, E.H. LINFIELD, A.G. DAVIES, D.A. RITCHIE, R.C. LOTTI et F. ROSSI : Terahertz semiconductor-heterostructure laser. *Nature*, 417:156–159, 2002.
- [32] L. AJILI, G. SCALARI, J. FAIST, H. BEERE, E. LINFIELD et Giles Davies RITCHIE : High power quantum cascade lasers operating at $\lambda = 87$ and 130 μm . *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 85:3986–3988, 2004.
- [33] L.A. DUNBAR, V. MOREAU, R. FERRINI, R. HOUDRE, L. SIRIGU, G. SCALARI, M. GIOVANNINI, N. HOYLER et J. FAIST : Design, fabrication and optical characterisation of quantum cascade lasers at terahertz frequencies using photonic crystal reflectors. *OPTICS EXPRESS*, 13:8960–8968, 2005.
- [34] L. AJILI, G. SCALARI, N. HOYLER, M. GIOVANNINI et J. FAIST : Ingaasñalinas/inp terahertz quantum cascade laser. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 87:141107, 2005.
- [35] G. SCALARI, L. SIRIGU, R. TERAZZI, C. WALTHER, M.I. AMANTI, M. GIOVANNINI, N. HOYLER et J. FAIST : Multi-wavelength operation and vertical emission in thz quantum-cascade lasers. *Journal of Applied Physics*, 101:–, 2007.
- [36] S. DHILLON, C. SIRTORI, J. ALTON, S. BARBIERI, H.E. BEERE, E.H. LINFIELD, D.A. RITCHIE, M. CALLIGARO et A. DE ROSSI : Buried heterostructure 2.9 thz quantum

cascade lasers operating up to 77k in continuous wave using two-dimensional surface plasmon confinement. *Lasers and Electro-Optics Society, The 17th Annual Meeting of the IEEE*, 2:549–550, 2004.

- [37] J. FAIST, F. CAPASSO, D.L. SIVCO, A.L. HUTCHINSON, S.G. CHU et A.Y. CHO : Short wavelength $\lambda = 3.4 \mu\text{m}$ quantum cascade laser based on strained compensated ingaas/alinas. *Applied Physics Letters*, 72:680–682, 1998.
- [38] Y. X. DANG et W. J. FAN : Design of $\text{inga}_{1-x}\text{as}_{1-y}\text{ny}/\text{alas}$ quantum cascade structures for $3.4 \mu\text{m}$ intersubband emission. *Journal of Applied Physics*, 101:084504, 2007.
- [39] D.G REVIN, J. W. COCKBURN, M.J. STEER, R.J. AIREY, M. HOPKINSON, A.B. KRY-SAL, R. WILSON et S. MENZEL : Ingaas/alassb/inp quantum cascade lasers operating at wavelengths close to $3 \mu\text{m}$. *Applied Physics Letters*, 90:90–92, 2007.
- [40] J. DEVENSON, R. TEISSIER, O. CATHABARD et A.N. BARANOVA : Inas/alasb quantum cascade lasers emitting below $3 \mu\text{m}$. *Applied Physics letters*, 90:111118, 2007.
- [41] H. KOGELNIK et C.V. SHANK : Stimulated emission in a periodic structure. *Applied Physics Letters*, 18:152–154, 1971.
- [42] J. FAIST, C. GMACHL, F. CAPASSO, C. SIRTORI, D.L. SIVCO et J.N. BAILLARGEON : Distributed feedback quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 70:2670–2672, 1997.
- [43] T. AELLEN, S. BLASER, M. BECK, D. HOFSTETTER, J. FAIST et E. GINI : Continuous-wave distributed-feedback quantum-cascade lasers on a peltier cooler. *Applied Physics Letters*, 83:1929–1931, 2003.
- [44] A. WITTMANN, M. GIOVANNINI, J. FAIST, L. HVOZDARA, S. BLASER, D. HOFSTETTER et E. GINI : Room temperature, continuous wave operation of distributed feedback quantum cascade lasers with widely spaced operation frequencies. *Applied Physics letters*, 89:141116, 2006.
- [45] A. TREDICUCCI, C. GMACHL, F. CAPASSO, D.L. SIVCO, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO : A multiwavelength semiconductor laser. *Nature*, 396:350–354, 1998.
- [46] C. GMACHL, D.L. SIVCO, J.B. BAILLARGEON, A.L. HUTCHINSON, F. CAPASSO et A.Y. CHO : Quantum cascade lasers with a heterogeneous cascade : Two-wavelength operation. *Applied Physics Letters*, 79:572–574, 2001.
- [47] G. SCALARI, M. GRAF, D. HOFSTETTER, J. FAIST, H. BEERE et D. RICHTIE : A thz quantum cascade detector in a strong perpendicular magnetic field. *Semiconductor Science and Technology*, 21:1743–1746, 2006.
- [48] C. GMACHL, D. L. SIVCO, R. COLOMBELLI, F. CAPASSO et A. Y. CHO : Ultra-broadband semiconductor laser. *Nature*, 415:883–887, 2002.
- [49] W. H. NG, E. A. ZIBIK, M. R. SOULBY, L. R. WILSON, J. W. COCKBURN, H. Y. LIU, M. J. STEER et M. HOPKINSON : Broadband quantum cascade laser emitting from 7.7 to $8.4 \mu\text{m}$ operating up to 340 k. *Journal of Applied Physics*, 101:046103, 2007.

- [50] R. MAULINI, M. BECK et J. FAIST : Broadband tuning of external cavity boun-to-continuum quantum-cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 84:1659–1661, 2004.
- [51] R. MAULINI, A. MOHAN, M. GIOVANNINI et J. FAIST : Exernal cavity quantum cascade laser tunable from 8.2 to 10.4 μm using a gain element with heterogenous cascade. *Applied Physics Letters*, 88:1–3, 2006.
- [52] D. HOFSTETTER, M. BECK et J. FAIST : Quantum-cascade-laser structures as photo-detectors. *Applied Physics Letters*, 81:2683–2685, 2002.
- [53] L. HVOZDARA, C. GIANORDOLI, G. STRASSER, G. SCHRENK, K. UNTERRAINER, E. GORNIK, Ch. S. S. S. MURTHY, M. KRAFT, V. PUSTOGOW et V. MIZAICO : Gaas/algaas quantum cascade laser : a source for gas absorption spectroscopy. *Physica E*, 7:37–39, 2000.
- [54] G. WYSOCKI, A.A. KOSTEREV et F.K. TITTEL : Spectroscopic trace-gas sensor with a rapidly scanned wavelength of a pulsed quantum cascade laser for in situ nitric oxide monitoring of industrial exhaust systems. *Applied Physcs B*, 80:617–625, 2005.
- [55] A.A. KOSTEREV et F.K. TITTEL : Chemical sensors based on quantum cascade lasers. *IEEE Journal of quantum electronics*, 38(6), 2002.
- [56] J.U. WHITE : Long optical paths of large aperture. *J.O.S.A.*, 32:285–288, 1942.
- [57] D. HERRIOTT, H. KOGELNIK et R. KOMPFER : Off-axis paths in spherical mirror interferometer. *Applied Optics*, 3(4):523–526, 1964.
- [58] D. WEIDMANN, A.A. KOSTEREV, C. ROLLER, R.F. CURL, M.P. FRASER et F.K. TITTEL : Monitoring of ethylene by a pulsed quantum cascade laser. *Applied Optics*, 43:3329–3335, 2004.
- [59] B.W.M. MOESKOPS, H. NAUS, M. CRITESCU et F.J.M. HARREN : Quantum cascade laser-based carbon monoxide detection on a second time scale from human breath. *Applied Physics B.*, 82:649–654, 2006.
- [60] M.T. McCULLOCH, N. LANGFORD et G. DUXBURY : Real-time trace-level detection of carbon dioxide and ethylene in car exhaust gases. *Applied Optics*, 44:2887–2895, 2005.
- [61] B.A. PALDUS, C.C. HARB, T.G. SPENCE, R.N. ZARE, C. GMACHL, F. CAPPASSO, D.L. SIVCO, J.N. BAILLARGEON, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO : Cavity ringdown spectroscopy using mid-infrared quantum-cascade lasers. *Optics Letters*, 25:666–668, 2000.
- [62] Y.A. BAKHIRKIN, A.A. KOSTEREV, C. ROLLER, R.F. CURL et F.K. TITTEL : Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection. *Applied Optics*, 43(11):2257–66, 2004.
- [63] Y.A. BAKHIRKIN, A.A. KOSTEREV, R.F. CURL, F.K. TITTEL, D.A. YAREKHA, L. HVOZDARA, M. GIOVANNINI et J. FAIST : Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using cw thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy. *Applied Physics B.*, 82:149–154, 2006.

- [64] C.R. WEBSTER, G.J. FLESCH, D.C. SCOTT, J.E. SWANSON, R.D MAY, W.S. WOODWARD, C. GMACHL, F. CAPASSO, D.L. SIVCO, J.N. BAILLARGEON, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO : Quantum-cascade laser measurements of stratospheric methane and nitrous oxide. *Applied Optics*, 40(3):321–326, 2001.
- [65] R. PROVENCAL, M. GUPTA, T.G. OWANO, D.S. BAER, K.N. RICCI, A. O'KEEFE et J.R. PODOLSKE : Cavity-enhanced quantum-cascade laser-based instrument for carbon monoxide measurements. *Applied Optics*, 44:6712–6717, 2005.
- [66] N. JACQUINET-HUSSON, E. ARIE, J. BALLARD, A. BARBE, G. BJORAKER, B. BONNET, L.R. BROWN, C. CAMY-PEYRET, J.P. CHAMPION, A. CHEDIN, A. CHURSIN, C. CLERBAUX, G. DUXBURY, J.M. FLAUD, N. FOURRIE, A. FAYT, R. GRANER, G. and Gamache, A. GOLDMAN, V. GOLOVKO, G. GUELACHVILI, J.M. HARTMANN, J.C. HILICO, J. HILLMAN et G. LEFEVRE : The 1997 spectroscopic geisa databank. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 62:205–254, 1999.
- [67] L.S. ROTHMAN, C.P. RINSLAND, A. GOLDMAN, S.T. MASSIE, E.D.P. EDWARDS, E. J.-M. FLAUD, A. PERRIN, C. CAMY-PEYRET, V. DANA, J.-Y. MANDIN, J. SCHROEDER, A. MCCANN, R.R. GAMACHE, R.B. WATTSON, K. YOSHNO, K.V. CHANCE, K.W. JUCKS, L.R. BROWN, E.V. NEMTCHINOV et P. VARANASI : The HITRAN molecular spectroscopic database and hawks (hitran atmospheric workstation) : 1996 edition. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60(5), 1998.
- [68] C.J. TSAO et Jr B. CURNUTTE : Linewidths of pressure-broadened spectral lines. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 2:41–91, 1962.
- [69] R.A. TOTH, L.R. BROWN, M.A.H. SMITH, V. MALATHY DEVI, D.C. BENNER et M. DULICK : Air-broadening of H₂O as a function of temperature : 696–2163 cm⁻¹. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 101:339–366, 2006.
- [70] E.E. WHITING : An empirical approximation of the Voigt profile. *Journal of Quantitative spectroscopy and Radiative Transfer*, 8:1379–1384, 1968.
- [71] J.J. OLIVERO et R.L. LONGBOTHUM : Empirical fits to the Voigt line width : a brief review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 17:233–236, 1977.
- [72] J. HUMLICEK : Optimized computation of the Voigt and complex probability functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 27:437–444, 1982.
- [73] R.H. DICKE : The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines. *Physical Review*, 89:472–473, 1953.
- [74] L. GALATRY : Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines. *Physical Review*, 122:1218–1223, 1961.
- [75] S.G. RAUTIAN et I.L. SOBELMAN : Effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines. *Soviet Physics Uspekhi*, 9:701–716, 1967.
- [76] P.L. VARGHESE et R.K. HANSON : Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution. *Applied Optics*, 23(14):2376–2385, 1984.

- [77] F. HERBERT : Spectrum line profiles : a generalized Voigt function including collisional narrowing. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 14:943–951, 1974.
- [78] G. DURRY, N. AMAROCHE, V. ZÉNINARI, B. PARVITTE, T. LEBARBU et J. OVARLEZ : In situ sensing of the middle atmosphere with balloonborne near-infrared laser diodes. *Spectrochimica Acta Part A*, 60:3371–3379, 2004.
- [79] G. HERZBERG : *Molecular Spectra and Molecular structure : II Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1950.
- [80] S.A. TASHKUN, V.I. PEREVALOV, J.L. TEFFO, A.D. BYKOV et N.N. LAVRENTIEVA : CDSC-296, the carbon dioxide spectroscopic databank : version for atmospheric applications. *In XIV symposium on high resolution molecular spectroscopy, Krasnoyarsk, July 6-11 2003*.
- [81] F.P.J. VALERO, C.B. SUAREZ et R.W. BOESE : Absolute intensities and pressure broadening coefficients measured at different temperatures for the $201_{II} \leftarrow 000$ band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ at 4978 cm^{-1} . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 23:337, 1980.
- [82] R.A. . TOOTH, L.R. BROWN, C.E. MILLER, V. MALATHI DEVI et D.C. BENNER : Line strengths of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$: $4550\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, ? :221, 2006.
- [83] P. BOECKX et O. VAN CLEEMPUT : Estimates of N_2O and CH_4 fluxes from agricultural lands in various regions in Europe. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 60:35–47, 2001.
- [84] C.R. WEBSTER, R.D. MAY, C.A. TIMBLE, R.G. CHAVE et J. KENDALL : Aircraft (ER-2) laser infrared absorption spectrometer (ALIAS) for in-situ stratospheric measurements of HCl , N_2O , CH_4 , NO_2 , and HNO_3 . *Applied Optics*, 33(3):454–472, 1994.
- [85] G. MOREAU, C. ROBERT, V. CATOIRE, M. CHARTIER, C. CAMY-PEYRET, N. HURET, M. PIRRE, L. POMATHIOD et G. CHALUMEAU : SPIRALE : a multispecies in situ balloonborne instrument with six tunable diode laser spectrometers. *Applied Optics*, 44:5972–5989, 2005.
- [86] N. HURET, M. PIRRE, A. HAUCHECORNE, C. ROBERT et V. CATOIRE : On the vertical structure of the stratosphere at midlatitudes during the first stage of the polar vortex formation and in the polar region in the presence of a large mesospheric descent. *Journal of geophysical research*, 111:D06111, 2006.
- [87] P. VARANASI et S. CHUDAMANI : Tunable diode laser measurements of the line widths in the ν_1 -fundamental band of $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ at atmospheric temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 41:351–357, 1989.
- [88] P. VARANASI et S. CHUDAMANI : Line strength measurements in the ν_1 -fundamental band of $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ using a tunable diode laser. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 41:359–362, 1989.

- [89] D. COURTOIS, A. DELAHAIGUE, C. THIÉBEAUX, H. LE CORRE et J.C. MOUANDA : Adjustable-temperature and multi-path optical cell for ozone spectroscopy. *Journal of Physics E. : Scientific Instruments*, 21:863–865, 1988.
- [90] B. PARVITTE, V. ZÉNINARI, I. POUCHET et G. DURRY : Diode laser spectroscopy of H₂O in the 7165-7185cm⁻¹ range for atmospheric applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 75:493–505, 2002.
- [91] J. FISCHER, R.R. GAMACHE, A. GOLDMAN, L.S. ROTHMAN et A. PERRIN : Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 82:401–412, 2003.
- [92] P.R. REVINGTON : *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. McGraw-Hill book company, New York, 1969.
- [93] A. LEVY, N. LACOME et G. GUELACHVILI : Measurements of N₂O Line strengths from High-Resolution Fourier Transform Spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 103:160–175, 1984.
- [94] N. LACOME, A. LEVY et G. GUELACHVILI : Fourier transform measurement of self-, N₂-, and O₂-broadening of N₂O lines : temperature dependence of linewidths. *Applied Optics*, 23(3):425–435, 1984.
- [95] R.A. TOTH : Line strengths of N₂O in the 1120-1440-cm⁻¹ region. *Applied Optics*, 23(11):1825–1834, 1984.
- [96] R.A. TOTH : Line strengths (900-3600 cm⁻¹), self-broadened linewidths and frequency shifts (1800-2360 cm⁻¹) of N₂O. *Applied Optics*, 32(36):7326–7365, 1993.
- [97] R.A. TOTH : N₂- and air-broadened linewidths and frequency-shifts of N₂O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 66:285–304, 2000.
- [98] V. NEMTCHINOV, C. SUN et P. VARANASI : Measurements of line intensities and line widths in the ν_3 band of nitrous oxide at atmospheric temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 83:267–284, 2004.
- [99] T. TANAKA, H. NAKAJIMA, T. YOKOTA et Y. SASANO : Absorption line parameter measurements of N₂O band near 8 μ m. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 228:213–215, 2004.
- [100] D.C. REUTER et J.M. SIROTA : Temperature dependent foreign gas broadening coefficients of the R(42) and P(13) lines in the ν_1 band of N₂O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 54:957–960, 1995.
- [101] G. BIRNBAUM : Microwave pressure broadening and its application to intermolecular forces. *Advances in Chemical Physics : Intermolecular Forces*, 12:487 – 548, 1967.
- [102] P. MORSE et K.U. INGARD : *Theoretical Acoustics*. McGraw-Hill, New York, 1986.
- [103] A. ROSENCWAIG : *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1980.

- [104] M.W. SIGRIST : *Air Monitoring by Spectroscopic techniques*, volume 127. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [105] V. ZÉNINARI : *Détection photoacoustique : application a l'étude de composés gazeux d'intérêt atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, 1998.
- [106] A. MIKLOS, P. HESS et Z. BOZOKI : Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Review of scientific instruments*, 72:1937–1955, 2001.
- [107] S. BERNEGGER et M.W. SIGRIST : Longitudinal resonant spectrophone for CO-laser photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B*, 44:125–132, 1987.
- [108] M.W. SIGRIST : Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary). *Review of Scientific Instruments*, 74:486–490, 2003.
- [109] M. SZAKALL, H. HUSZAR, Z. BOZOKI et G. SZABO : On the pressure dependent sensitivity of a photoacoustic water vapor detector using active laser modulation control. *Infrared Physics and Technology*, 48:192–210, 2006.
- [110] J.P. BESSON, S. SCHILT et L. THÉVENAZ : Sub-ppm multi-gas photoacoustic sensor. *Spectrochimica Acta Part A*, 63:899–904, 2006.
- [111] V. SLEZAK, G. SANTIAGO et A. PEURIOT : Photoacoustic detection of NO₂ traces with CW and pulsed green lasers. *Optics and Lasers in Engineering*, 40:33–41, 2003.
- [112] A. THÖNY et M.W. SIGRIST : New developments in CO₂ laser photoacoustic monitoring of trace gases. *Infrared Physics and Technology*, 36:585–615, 1994.
- [113] S. SCHILT, L. THÉVENAZ, M. NIKLÈS, L. EMMENEGGER et C. HÜGLIN : Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications. *Spectrochimica Acta Part A*, 60:3259–3268, 2004.
- [114] M. WOLFF et Harde H. : Photoacoustic spectrometer based on a DFB-diode laser. *Infrared Physics and Technology*, 41:283–286, 2000.
- [115] M. NÄGELE et M.W. SIGRIST : Mobile lasers spectrometer with novel resonant multi-pass photoacoustic cell for trace-gas sensing. *Applied Physics B.*, 70:895–901, 2000.
- [116] M.A. GONDAL, A. DASTAGEER et M.H. SHWEHDI : Photoacoustic spectrometry for trace gas analysis and leak detection using different cell geometries. *Talanta*, 62:131–141, 2004.
- [117] C.K.N. PATEL, E.G. BURKHARDT et C.A. LAMBERT : Spectroscopic measurements of stratospheric nitric oxide and water vapor. *Science*, 184:1174–6, 1974.
- [118] C. FISCHER, M. SIGRIST, Q. YU et M. SEITER : Photoacoustic monitoring of trace gases by use of a diode-based difference frequency laser source. *Optics Letters*, 26:1609–1611, 2001.
- [119] F. KÜHNEMANN, K. SCHNEIDER, A. HECKER, A. MARTIS, W. URBAN, S. SCHILLER et J. MLYNEK : Photoacoustic trace-gas detection using a cw single-frequency parametric oscillator. *Applied Physics B*, 66:741–745, 1998.

- [120] C. FISCHER, R. BARTLOME et M.W. SIGRIST : The potential of mid-infrared photoacoustic spectroscopy for the detection of various doping agents used by athletes. *Applied Physics B*, 85:289–294, 2006.
- [121] M. ANGELMAHR, A. MIKLOS et P. HESS : Photoacoustic spectroscopy of formaldehyde with tunable laser radiation at the part per billion level. *Applied Physics B*, 85:285–288, 2006.
- [122] B.A. PALDUS, T.G. SPENCE, R.N. ZARE, J. OOMENS, J.M. HARREN, D.H. PARKER, C. GMACHL, F. CAPPASSO, D.L. SIVCO, J.N. BAILLARGEON, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO : Photoacoustic spectroscopy using quantum-cascade lasers. *Optics Letters*, 24:178–180, 1999.
- [123] A. ELIA, P.M. LUGARA et C. GIANCASPRO : Photoacoustic detection of nitric oxide by use of a quantum-cascade laser. *Optics Letters*, 30(9), 2005.
- [124] J.P. LIMA, H. VARGAS, A. MIKLOS, M. ANGELMAHR et P. HESS : Photoacoustic detection of NO₂ and N₂O using quantum cascade lasers. *Applied Physics B*, 85:279–284, 2006.
- [125] M. NÄGELE, D. HOFSTETTER, J. FAIST et M.W. SIGRIST : Low power quantum cascade laser photoacoustic spectrometer for trace-gas monitoring. *Analytical Sciences*, 17:497–499, 2001.
- [126] D. HOFSTETTER, M. BECK, J. FAIST, M. NÄGELE et M. SIGRIST : Photoacoustic spectroscopy with quantum cascade distributed-feedback lasers. *Optics Letters*, 26(12): 887–889, 2001.
- [127] J.M. REY, D. MARINOV, D.E. VOGLER et M.W. SIGRIST : Investigation and optimisation of a multipass resonant photoacoustic cell at high absorption levels. *Applied Physics B*, 80:261–266, 2005.
- [128] S. BARBIERI, J.P. PELLAUX, E. STUDEMANN et D. ROSSET : Gas detection with quantum cascade lasers : an adapted photoacoustic sensor based on Helmholtz resonance. *Review of Scientific Instruments*, 75:2458–2461, 2002.
- [129] J. KAUPPINEN, K. WILCKEN, I. KAUPPINEN et V. KOSKINEN : High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection. *Microchemical Journal*, 76(1):151–159, 2004.
- [130] T. LAURILA, H. CATTANEO, T. PÖYHÖNEN, V. KOSKINEN, J. KAUPPINEN et R. HERNBERG : Cantilever-based photoacoustic detection of carbon dioxide using a fiber-amplified diode laser. *Applied Physics B*, 83:285–288, 2006.
- [131] A.A. KOSTEREV, T.S. MOSELY et F.K. TITTEL : Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based detection of HCN. *Applied Physics B*, 85:295–300, 2006.
- [132] A.A. KOSTEREV, Y.A. BAKHIRKIN, F.K. TITTEL, S. BLASER, Y. BONETTI et L. HVOZDARA : Photoacoustic phase shift as a chemically selective spectroscopic parameter. *Applied Physics B*, 78:673–676, 2004.

- [133] A.A. KOSTEREV, Y.A. BAKHIRKIN et F.K. TITTEL : Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region. *Applied Physics B*, 80:133–138, 2005.
- [134] M.D. WOJCIK, M.C. PHILIPS, B.D. CANNON et M.S. TAUBMAN : Gas-phase photoacoustic sensor at $8.41\mu\text{m}$ using quartz tuning forks and amplitude-modulated quantum cascade lasers. *Applied Physics B*, 85:307–313, 2006.
- [135] P.L. MEYER et M.W. SIGRIST : Atmospheric pollution monitoring using CO_2 laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. *Review of Scientific Instruments*, 61:1779–1807, 1990.
- [136] V. ZÉNINARI, B. PARVITTE, D. COURTOIS, V.A. KAPITANOV et Y.N. PONOMAREV : Methane detection on the sub-ppm level with a near-infrared diode laser photoacoustic sensor. *Infrared Physics & Technology*, 44:253–261, 2003.
- [137] V.A. KAPITANOV, Y.N. PONOMAREV, I.S. TYRYSHKIN et A.P. ROSTOV : Two-channel opto-acoustic diode laser spectrometer and fine structure of methane absorption spectra in $6070\text{--}6180\text{cm}^{-1}$ region. *Spectrochimica Acta Part A*, 66:811–818, 2007.
- [138] S. SCHILT et L. THÉVENAZ : Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy : Theoretical description and experimental results. *Infrared Physics and Technology*, 48(2):154–162, 2006.
- [139] A. MIKLOS, Z. BOZOKI, Y. JIANG et M. FEHER : Experimental and theoretical investigation of photoacoustic signal generation by wavelength modulated diode lasers. *Applied Physics B*, 58:483–492, 1994.
- [140] Ph. GROSSEL et F. DEPASSE : Two-dimensional wave packets through a one-dimensional quantum barrier. *European Journal of Physics*, 26:175–182, 2004.
- [141] N.S. LAWRENCE : Analytical detection methodologies for methane and related hydrocarbons. *Talanta*, 69:385–392, 2006.
- [142] F. KEPPLER, J.G. HAMILTON, M. BRASS et T. RÖCKMANN : Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. *Nature*, 439:187–191, 2006.
- [143] R. KORMANN, H. MULLER et P. WERLE : Eddy flux measurements of methane over the fen "Murnauer Moos", $11^\circ 11'E$, $47^\circ 39'N$, using a fast tunable diode laser spectrometer. *Atmospheric Environment*, 35:2533–2544, 2001.
- [144] P. WERLE et R. KORMANN : Fast chemical sensor for eddy-correlation measurements of methane emissions from rice paddy fields. *Applied Optics*, 40(6):846–858, 2001.
- [145] V.P. ZHAROV et V.S. LETOKHOV : *Laser optoacoustic spectroscopy*, volume 37. Springer-Verlag, 1986.
- [146] S. SCHILT, J.P. BESSON et L. THEVENAZ : Near-infrared laser photoacoustic detection of methane : the impact of molecular relaxation. *Applied Physics B*, 82:319–329, 2006.
- [147] D.G. LANCASTER, D. RICHTER, R.F. CURL, F.K. TITTEL, L. GOLDBERG et J. KOPLOW : High power continuous wave mid-infrared radiation generated by difference

- frequency mixing of diode-laser-seeded fiber amplifiers and its application to dual-beam spectroscopy. *Optics Lettes*, 24(23):1744–1746, 1999.
- [148] D.G. LANCASTER, R. WEIDNER, D. RICHTER, F.K. TITTEL et J. LIMPET : Compact CH_4 sensor based on difference frequency mixing of diode lasers in quasi-phaseshifted $LiNbO_3$. *Optics Communications*, 175, 2000.
- [149] K. NAMJOU, S. CAI, E.A. WHITTAKER, J. FAIST, C. GMACHL, F. CAPASSO, D.L. SIVCO et A.Y. CHO : Sensitive absorption spectroscopy with a room temperature distributed feedback quantum cascade laser. *Optics Letters*, 23(3):219–221, 1998.
- [150] A.A. KOSTEREV, R.F. CURL, F.K. TITTEL, C. GMACHL, F. CAPASSO, D.L. SIVCO, J.N. BAILLARGEON, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO : Effective utilization of quantum-cascade distributed feedback lasers in absorption spectroscopy. *Applied Optics*, 39(24): 4425–4430, 2000.
- [151] D.N. NELSON, B. MCMANUS, S. URBANSKI, S. HERNDON et M.S. ZAHNISER : High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors. *Spectrochimica Acta Part A*, 60:3325–3335, 2004.
- [152] P.E. PERROS et T. MARION : Les indicateurs de la pollution photochimique. la mesure des composés azotés. *Analisis magazine*, 26:43–47, 1998.
- [153] J.P. NICHOLSON, K.J. WESTON et D. FOWLER : Modelling horizontal and vertical concentration profiles of ozone and oxides of nitrogen within high-latitude urban areas. *Atmospheric environment*, 35:2009–2032, 2001.
- [154] S.F. HANNA, R. BARRON-JIMENEZ, T.N. ANDERSON, R.P. LUCHT, J.A. CATON et T. WALTHER : Diode laser based UV absorption sensor for nitric oxide. *Applied Physics B*, 75:113–117, 2002.
- [155] T.N. ANDERSON, R. BARRON-JIMENEZ, J.A. CATON, R.P. LUCHT, S. ROY, M.S. BROWN, J.R. GORD, I. CRITCHLEY et L. FLAMAND : Diode-laser-based sensor measurements of nitric oxide and carbon monoxide in combustion exhaust streams. *Proceedings of the third Joint meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute*, 2003.
- [156] R.E. BAREN, M.E. PARRISH, K.H. SHAFER, C.N. HARWARD, Q. SHI, D.D. NELSON, J.B. MCMANUS et M.S. ZAHNISER : Quad quantum cascade laser spectrometer with dual gas cells for the simultaneous analysis of mainstream and sidestream cigarette smoke. *Spectrochimica Acta Part A*, 60:3437–47, 2004.
- [157] M.W. TODD, R.A. PROVENCAL, T.G. OWANO, B.A. PALDUS, A. KACHANOV, K.L. VODOPYANOV, M. HUNTER, S.L. COY, J.I. STEINFELD et J.T. ARNOLD : Application of mid-infrared cavity-ringdown spectroscopy to trace explosives vapor detection using a broadly tunable (6–8 μm) optical parametric oscillator. *Applied Physics B*, 75:367–376, 2002.
- [158] J. Wormhoudt et AL. : Tunable infrared laser detection of pyrolysis products of explosives in soils. *Applied Optics*, 35:3992–3997, 1996.

- [159] D. WU, J.P. SINGH, F.Y. YUEH et D.L. MONTS : 2,4,6-trinitrotoluene detection by laser-photofragmentation-laser-induced fluorescence. *Applied Optics*, 35:3998–4003, 1996.
- [160] R.L. PASTEL et R.C. SAUSA : Detection of NO and NO₂ by (2 + 2) resonance-enhanced multiphoton ionization and photoacoustic spectroscopy near 454 nm. *Applied Optics*, 35:4046–52, 1996.
- [161] R.L. PASTEL et R.C. SAUSA : Spectral differentiation of trace concentrations of NO₂ from NO by laser photofragmentation with fragment ionization at 226 and 452 nm : quantitative analysis of NO-NO₂ mixtures. *Applied Optics*, 35:2487–95, 1999.
- [162] R.C. SAUSA : United states patent : laser based photoacoustic sensor and method for trace detection and differentiation of atmospheric NO and NO₂, 2000.
- [163] C. BAUER, P. GEISER, J. BURGMEIER, G. HOLL et W. SCHADE : Pulsed laser surface fragmentation and mid-infrared laser spectroscopy for remote detection of explosives. *Applied Physics B*, 85:251–256, 2006.
- [164] J.F. STEINFELD et J. WORMHOUDT : Explosives detection : a challenge for physical chemistry. *Annual review of chemistry*, 49:203–232, 1998.
- [165] Y.Y. LESHEM et Y. PINCHASOV : Non-invasive photoacoustic spectroscopic determination of relative endogenous nitric oxide and ethylene content stoichiometry during the ripening of strawberries *fragaria anannassa* (duch.) and *avocados persea americana* (mill.). *Journal of experimental botany*, 51(349):1471–73, 2000.
- [166] C. ROLLER, K. NAMJOU, J.D. JEFFERS, M. CAMP, A. MOCK, P.J. MCCANN et J. GREGO : Nitric oxide breath testing by tunable-diode laser absorption spectroscopy : application in monitoring respiratory inflammation. *Applied Optics*, 41(28):6018–29, 2002.
- [167] L. MENZEL, A.A. KOSTEREV, R.F. CURL, F.K. TITTEL, C. GMACHL, F. CAPASSO, D.L. SIVCO, J.N. BAILLARGEON, A.L. HUTCHINSON, A.Y. CHO et W. URBAN : Spectroscopic detection of biological NO with a quantum cascade laser. *Applied Physics B*, 72:859–63, 2001.
- [168] A. HORSTMANN, L. MENZEL, R. GÄBLER, A. JENTSCH, W. URBAN et J. LEHMANN : Release of nitric oxide from novel diazeniumdiolates monitored by laser magnetic resonance spectroscopy. *Nitric Oxide : biology and chemistry*, 6:135–41, 2002.
- [169] H. GANSER, W. URBAN et J.M. BROWN : The sensitive detection of NO by faraday modulation spectroscopy with a quantum cascade laser. *Molecular Physics B*, 101(4-5):545–550, 2003.
- [170] M.R. MCCURDY, Y.A. BAKHIRKIN et F.K. TITTEL : Quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy of exhaled nitric oxide. *Applied Physics B*, 85:445–452, 2006.
- [171] J.B. McMANUS, D.D. NESLON, S.C. HERNDON, J.H. SHORTER, M.S. ZAHNISER, S. BLASER, L. HVOZDARA, A. MULLER, M. GIOVANNI et J. FAIST : Comparison of

cw and pulsed operation with a te-cooled quantum cascade infrared laser for detection of nitric oxide at 1900cm⁻¹. *Applied Physics B*, 85:235–241, 2006.

- [172] K.N NAMJOU, C.B. ROLLER, T.E. REICH, J.D. JEFFERS, G.L. McMILLEN, P.J. McCANN et M.A. CAMP : Determination of exhaled nitric oxide distributions in a diverse sample population using tunable diode laser absorption spectroscopy. *Applied Physics B*, 85:427–435, 2006.
- [173] D. OH et A.C. STANTON : Measurements of nitric oxide with an antimonide diode laser. *Applied Optics*, 36:3294–3297, 1997.
- [174] C.Jr CHAKERIAN et M.F. WEISBACH : Amplified laser absorption : detection of nitric oxide. *Journal of the Optical Society of America*, 63:343–5, 1973.
- [175] KREUZER et PATEL : Nitric oxide air pollution : detection by optoacoustic spectroscopy. *Science*, 173:45–47, 1971.
- [176] E.G. BURKHARDT, C.A. LAMBERT et C.K.N. PATEL : Stratospheric nitric oxide : measurements during daytime and sunset. *Science*, 188:1111–3, 1975.
- [177] C.K.N. PATEL et R.J. KERL : A new optoacoustic cell with improved performance. *Applied Physics Letters*, 30(11):578–579, 1977.
- [178] M.L. SILVA, D.M. SONNENFROH, D.I. ROSEN, M.G. ALLEN et A. O’KEEFE : Integrated cavity output spectroscopy measurements of nitric oxide levels in breath with a pulsed room-temperature quantum cascade laser. *Applied Physics B*, 81:705–710, 2005.