



**HAL**  
open science

# ÉTUDE DE SPECTROSCOPIE LINÉAIRE ET NON-LINÉAIRE D'AÉROSOLS ATMOSPHÉRIQUES

Jérôme Kasparian

► **To cite this version:**

Jérôme Kasparian. ÉTUDE DE SPECTROSCOPIE LINÉAIRE ET NON-LINÉAIRE D'AÉROSOLS ATMOSPHÉRIQUES. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1997. Français. NNT : . tel-00011446

**HAL Id: tel-00011446**

**<https://theses.hal.science/tel-00011446>**

Submitted on 23 Jan 2006

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

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

N° d'ordre : 132-97

Année 1997

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention

du DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

par

M. Jérôme Kasparian

soutenue le 10 juin 1997

ÉTUDE DE SPECTROSCOPIE LINÉAIRE  
ET NON-LINÉAIRE D'AÉROSOLS  
ATMOSPHÉRIQUES

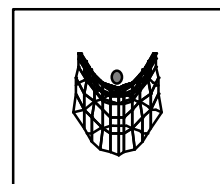
JURY : M. Michel Broyer, président  
M. Stéphane Fauve  
M. Maurice Herman  
Mme Valérie Lefèvre, rapporteur  
M. Reinhard Nießner, rapporteur  
M. Jean-Pierre Wolf



Je voudrais en premier lieu remercier Michel Broyer, qui m'a accueilli au LASIM, et qui a bien voulu présider mon jury de thèse, ainsi que Jean-Pierre Wolf pour son encadrement au sein de l'équipe lidar. Sa génération d'idées à 180 bpm est extrêmement stimulante pour la recherche, et sa bonne humeur particulièrement contagieuse. Travailler avec lui a été pour moi aussi formateur qu'agréable.

Les membres du jury, et en particulier les rapporteurs, m'ont fait profiter de leur lecture critique et m'ont permis de perfectionner ce manuscrit grâce à leurs remarques. Je voudrais sincèrement remercier Valérie Lefèvre, Reinhard Nießner, Maurice Herman, Stéphane Fauve, et Michel Broyer.

Marc, sculpteur d'hyperboles	Brigitte, l'artiste des spaghettis rouges...	...tandis que Marta les préfère al dente.	Marc, sculpteur de circuits imprimés
Olivier, tennisman du désert, et son "Croy"	J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec l'ensemble de l'équipe lidar. Tous ont, de près ou de loin, contribué à mon travail, en participant aux expériences ou à leur dépouillement, ou encore en y apportant leurs idées		Didier, lidariste intérimaire de choc
Emeric et son tricot 100 % LabView			Constantin, qui brave les forces de l'ordre et attaque le G7 au laser
Mathilde, la tête dans les PSCs	Jin, qui met ses manips à la cave et au frigo	Patrick, qui selon la météo mesure en ppb ou en noeuds	Thierry, bienvenue au petit dernier !
	Die theoretische Spektren für die nichtlineare Streuung wurden von Jörg Dewitz, Wolfgang Hübner, und K. Bennemann gerechnet. Ihre Arbeit war sehr hilfreich für die Interpretation von unsere Ergebnisse		
Valérie Lefèvre, du Laboratoire Kassler-Brossel, qui nous a initiés aux mystères des quadrupôles	Je voudrais aussi remercier tous les partenaires avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer tout au long de mon travail de thèse. Leur contact a été l'occasion de découvrir de nouvelles techniques et de nouveaux horizons scientifiques		Bernard Champagnon, du LPCML, m'a introduit dans le monde de la spectroscopie micro-Raman
Les prélèvements d'aérosols urbains n'auraient pas été possible sans Dr P. Ritter, P. Viscardi du Département d'Écologie Urbaine de la Ville de Lyon, ni Jacques Deschenaux et Céline Boudet de Grenoble		La venue à Lyon de Richard Chang, de l'université de Yale, a été l'occasion d'échanges fructueux sur la diffusion de la lumière par de petites particules	



Sören und Stefan, die  
Tsunami-Meteorologen

Patrick "R.E.R.U.", dont  
les vacances commencent à  
8h après une nuit de manip

Les expériences de génération de troisième harmonique ont été réalisées en collaboration avec le groupe de L. Wöste à la Freie Universität de Berlin. La participation de tout le groupe, pour les expériences, le matériel, ou le fonctionnement du laser femtoseconde, a été essentielle dans la réussite des mesures. Qu'ils reçoivent ici tous mes remerciements.

Ben, der für die  
Experimente und  
das Leben in  
Berlin viel  
beigetragen hat

Véronique,  
Berlinoise  
transitoire  
loin de son  
état  
fondamental

Die nichtlineare Streuung Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von L. Wöste an der Freie Universität Berlin gemacht. Die Hilfe von der ganze Gruppe für die Experimente, das Material, und der Femtosekunde-Laser war sehr wichtig für die Ergebnisse. Vielen Dank an allen.

Thomas, der an die  
Messungen Teil  
genommen hat

Bernd, Bernhard, Karsten,  
dessen Schrank immer für  
mir geöffnet war

Ils n'ont pas seulement contribué à mettre au point le piège à aiguilles. Leur présence au laboratoire l'a toujours transformé en ruche suractive. Un grand merci et un énorme bravo à toute l'équipe des olympiades de physique : Cécilia, Matthieu, Xavier, Thomas, Romain, et Mme Benoît !

Jean-Christophe,  
le chimiste fou

Erwan, le Grand  
Inquisiteur

Judicaël et  
son chameau

Enfin, je tiens à saluer  
tous ceux qui ont  
contribué à ce travail  
sans le savoir. Leur  
apport n'en est pas  
moins essentiel

Jean-Gérard, ou  
le Mac incarné

Christelle,  
son soutien,  
sa confiance,  
et bien plus  
encore

Mme Étiévant, qui  
m'a donné le goût  
de la physique

Mes parents, qui  
m'ont toujours  
soutenu et encouragé  
tout au long de mes  
études

M. Sarmant,  
pour qui la  
physique se  
fait d'abord  
avec les mains

## Résumé

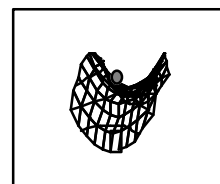
Les aérosols atmosphériques sont une composante essentielle de la pollution urbaine et un agent clé de la physico-chimie de l'atmosphère. Néanmoins, ils sont très mal caractérisés et de nouvelles méthodes d'étude sont nécessaires. Dans ce but, le travail présenté suit trois axes.

Le premier axe est la mesure quantitative des aérosols urbains au-dessus de Lyon par une nouvelle méthode combinant la télédétection optique par lidar et l'analyse de particules prélevées par impaction sur des filtres classiques. La composition et la distribution de taille des aérosols prélevés sont déterminés par microscopie optique et microanalyse. Ces informations servent à calculer les coefficients d'extinction et de rétrodiffusion grâce à un algorithme dont la particularité est de prendre en compte la nature fractale des plus petites particules.

Ce calcul permet de calibrer l'inversion du signal Lidar. Cette méthode combine ainsi la richesse des informations issues des filtres avec la souplesse du lidar qui donne accès à la dynamique spatiale et temporelle de la concentration globale des aérosols. Simultanément, une étude épidémiologique est effectuée sur l'exposition de volontaires aux aérosols, au travers d'une collaboration avec le Département d'Écologie Urbaine de la Ville de Lyon.

Parallèlement, en vue de mesurer l'efficacité des processus chimiques hétérogènes à la surface des aérosols, nous développons une enceinte de simulation permettant d'étudier une particule isolée. Dans ce but, nous avons mis au point des méthodes d'analyse optique non-destructive des particules, piégées dans un champ électrique. Nous mesurons leur taille à partir de la figure de diffusion de Mie, leur composition par spectroscopie micro-Raman, et leurs paramètres optiques utiles à l'inversion des signaux lidar grâce à une sphère intégratrice.

Enfin, les gouttes sphériques microscopiques se comportent comme des microcavités qui amplifient considérablement les processus optiques non-linéaires. Dans le but de développer de nouvelles techniques de détection, nous avons étudié la diffusion non-linéaire par des gouttes d'eau dont le rayon est de quelques dizaines de microns, et en particulier la génération de troisième harmonique pompée par un laser à impulsions ultrabrèves. La distribution angulaire correspondante est considérablement plus simple que celle de la diffusion de Mie linéaire, et dépend peu de la taille des gouttes. Par ailleurs, nos résultats suggèrent que les longueurs relatives de l'impulsion et de la cavité pourraient avoir une importance capitale dans la génération des processus stimulés. Ceci nous conduit à envisager un lidar non-linéaire qui serait sélectivement sensible aux particules de petites tailles.





# Abstract

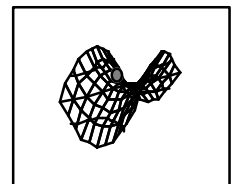
Aerosols are a key component of urban pollution and an essential component of atmospheric physico-chemistry. However, they are poorly characterised and new detection methods are necessary. In that purpose, the present work consists of three parts.

The first axis is the quantitative measurement of urban aerosols over Lyon by a new method combining optical remote sensing by Lidar and analysis of particles impacted on classical samplers. The composition and size distribution of the sampled aerosols are determined by scanning electronic microscopy and X-Ray microanalysis. The extinction and backscattering coefficients are computed from these data using a novel algorithm, which takes the fractal nature of the smaller particles into account.

These coefficients are then used to calibrate the Lidar signal inversion. We therefore get the comprehensive information from the filters to the agility of Lidar which gives an access to the spatial and temporal dynamics of global aerosol concentration. Simultaneously, an epidemiological study on exposure to aerosols was performed by the City of Lyon.

In the same time, in order to measure the catalytic efficiency of the particles surface, we are developing a simulation chamber designed to study a single particle levitated in a quadrupolar trap. We have developed optical non-destructive analysis methods. We determine the particle radius with Mie scattering pattern, composition with micro-Raman spectroscopy, and optical parameters useful for Lidar in an integrating sphere.

Microscopic spherical droplets behave as microcavities, which drastically enhance optical non-linear processes. In order to test new optical remote sensing techniques, we have studied the non-linear scattering by water droplets with radius up to  $30\ \mu\text{m}$ , and especially third harmonic generation pumped by ultrashort pulses. The angular distribution is much simpler than in the case of linear Mie scattering, and it depends very weakly on the droplet size. In the same time, our results suggest that the relative lengths of the laser pulse and the cavity may have an essential role in the generation of stimulated processes. This leads us to discuss a non-linear Lidar that could be selectively sensitive to smaller particles.

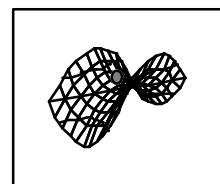






# Table des matières

Remerciements .....	1
Résumé .....	3
Abstract .....	5
Table des matières .....	7
Introduction .....	9
<b>I.Éléments théoriques : interaction de la lumière avec une particule .....</b>	<b>11</b>
1.PRESENTATION DU PROBLEME .....	11
2.THEORIE DE MIE : DIFFUSION PAR UNE SPHERE .....	12
3.LIMITE DE RAYLEIGH .....	14
4.LIMITE DE FRAUNHOFER .....	15
5.LES MICROSPHERES, CAVITES OPTIQUES .....	16
a.Modes de galerie.....	16
b.Microcavités en régime transitoire.....	19
6.LIMITES DE L'APPROCHE A UNE PARTICULE SPHERIQUE POUR LES APPLICATIONS A L' ATMOSPHERE .....	21
a.Particules asphériques .....	21
b.Particules inhomogènes.....	22
c.Particules fractales .....	25
d.Diffusion multiple .....	26
e.Coefficients d'extinction et de rétrodiffusion .....	28
<b>II.Mesures des aérosols atmosphériques à Lyon .....</b>	<b>31</b>
1.PRELEVEMENTS PAR IMPACTION .....	31
a.Dispositif expérimental.....	32
b.Résultats.....	32
c.Discussion.....	41
2.MESURES A DISTANCE PAR LIDAR .....	46
a.Principe du lidar.....	47
b.Dispositif expérimental.....	50
c.Développement d'un nouveau modèle incluant les particules fractales pour l'inversion lidar .....	52
d.Résultats.....	55
e.Discussion.....	59



<b>III. Techniques d'analyse des particules in-situ</b>	<b>61</b>
1. LE PIEGE QUADRUPOLAIRE	62
a. Principe du piège quadrupolaire	62
b. Les pièges réalisés au laboratoire	67
2. MESURE DE LA TAILLE ET DE L'INDICE PAR LA DIFFUSION DE MIE	70
a. Dispositif expérimental	70
b. Résultats	72
c. Discussion	74
3. SPECTROSCOPIE RAMAN SUR DES PARTICULES PIEGEES	79
a. Éléments théoriques	80
b. Dispositif expérimental	83
c. Résultats	85
d. Discussion	86
4. MESURE DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION ET DE RETRODIFFUSION	87
a. Dispositif expérimental	88
b. Résultats	90
c. Discussion	91
d. Perspectives	94
5. ENCEINTE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE	96
<b>IV. Spectroscopie non-linéaire sur des aérosols</b>	<b>99</b>
1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	99
2. RESULTATS	102
a. Mesures spectrales	102
b. Rétrodiffusion	104
c. Mesures angulaires	105
3. DISCUSSION	108
a. Caractéristiques spectrales	108
b. Stabilisation des spectres angulaires et optique géométrique	109
c. Calcul de la distribution angulaire par la théorie de Mie non-linéaire	115
d. Vers un lidar non-linéaire ?	118
e. Détection sélective des petites particules : lidar à stimulation transitoire différentielle	121
f. Une variante : lidar pompe-sonde Raman	125
g. Conclusion	126
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>127</b>
<b>Index et notations</b>	<b>129</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>131</b>

# Introduction

La pollution atmosphérique est actuellement une préoccupation majeure. Si la pollution par les gaz commence maintenant à être bien mesurée, les aérosols sont très difficiles à mesurer de manière pertinente. En effet, les paramètres nécessaires pour les caractériser sont beaucoup plus nombreux que pour les polluants gazeux. Outre l'évolution au cours du temps du champ de concentration, il faut connaître la distribution de taille et la nature des particules présentes en chaque point. Ces informations sont indispensables pour prévoir l'effet des aérosols sur la physico-chimie atmosphérique ainsi que sur la santé.

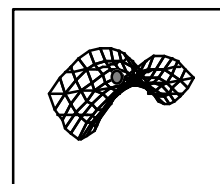
Mais les mesures routinières actuelles se contentent de déterminer la masse de particules en suspension dans un volume d'air unitaire. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles techniques d'analyse des particules, et pour cela de disposer de sources d'information supplémentaires. Dans ce but, les méthodes optiques, et en particulier l'étude de la diffusion, sont de bonnes candidates. En effet, nous verrons dans le premier chapitre que la complexité de la figure de diffusion est en rapport avec la complexité des informations à en extraire. La diffusion peut de plus être associée à la spectroscopie pour affiner l'analyse par un accès direct à la composition.

L'étude des propriétés de la diffusion de la lumière par les particules atmosphériques trouve une première application dans une nouvelle méthode d'étude des aérosols urbains. Présentée dans le second chapitre, elle vise à créer une synergie entre les mesures classiques par impaction sur des filtres ponctuels, et la télédétection optique par lidar (*Light Detection and Ranging*, Détection et mesure de distance par la lumière). L'étude des filtres, observés au microscope électronique à balayage et par une micro-analyse aux rayons X, nous renseignent sur la composition et la taille des particules. Ces informations permettent ensuite de calculer la diffusion par les aérosols effectivement présents dans l'atmosphère pendant les mesures. On calibre ainsi l'interprétation des signaux lidar pour obtenir la dynamique du champ de concentration.

Cette méthode a été mise en oeuvre à l'occasion d'une série de mesures sur Lyon. En même temps, nous avons participé à une enquête épidémiologique sur les relations entre le mode de vie et l'exposition aux aérosols menée par le Département d'Écologie Urbaine de la Ville de Lyon.

Par ailleurs, une méthode pour l'étude en laboratoire des propriétés optiques des aérosols réside dans leur confinement dans le champ électrique d'un piège quadrupolaire. On peut ainsi étudier une particule isolée et s'affranchir des effets collectifs ou des difficultés d'interprétation liées à l'existence d'une distribution de taille. Un tel outil permet en outre de s'intéresser aux propriétés physico-chimiques des particules telles que les lois d'évaporation différentielle des divers composants des particules impliquées, et leurs coefficients de collage. Ces valeurs sont indispensables pour étudier des processus atmosphériques impliquant les aérosols, tels que la formation du trou d'ozone stratosphérique en hiver. Or, la petite dimension des particules impose des précautions à l'extrapolation des valeurs obtenues sur des surfaces macroscopiques.

Dans ce but, nous développons une chambre de simulation pour des particules troposphériques et stratosphérique dont le coeur est un piège quadrupolaire. Des méthodes d'analyse non-destructrice des particules piégées par des procédés optiques ont été mises au point. Nous présentons dans le



troisième chapitre la mesure de la taille grâce à la diffusion de Mie, l'analyse chimique par spectroscopie Micro-Raman. Nous présentons aussi les premiers tests en vue de la mesure des coefficients d'extinction et de rétrodiffusion, utiles pour l'inversion de signaux lidar, au moyen d'une sphère intégratrice.

Une autre source potentielle d'information réside dans la diffusion non-linéaire de la lumière par les aérosols. Or, les particules sphériques de quelques microns à quelques dizaines de microns de rayon forment des microcavités qui augmentent beaucoup l'efficacité des processus non-linéaires. Le quatrième chapitre présente l'étude de la diffusion non-linéaire d'impulsions laser infrarouges ultrabrèves par des gouttes d'eau de 1 à 30  $\mu\text{m}$  de rayon.

Nous nous sommes intéressés en particulier à la génération de troisième harmonique, qui domine largement le spectre visible et proche ultraviolet. Nous présentons pour la première fois sa distribution angulaire. Les résultats nous conduisent à spéculer sur la faisabilité d'un lidar non-linéaire sélectivement sensible aux particules les plus petites, et capable de déterminer la distribution de taille et de concentration.

# I. Éléments théoriques : interaction de la lumière avec une particule

L'étude optique des aérosols tant atmosphériques qu'artificiels en laboratoire nécessite de bien connaître l'interaction de la lumière avec les particules. L'arrivée à maturité de l'électromagnétisme au XIXème siècle, a permis le traitement classique des cas les plus simples, comme celui des particules sphériques ou de taille très différente de la longueur d'onde incidente. Cependant, l'apparition de lasers fournissant des impulsions brèves et intenses ainsi que des techniques permettant l'étude d'une particule isolée (Ashkin, 1970), conjointement avec le développement des moyens de calculs, a remis le domaine à l'honneur depuis les années 1980. Ces moyens ont en effet simultanément permis d'étudier théoriquement des problèmes beaucoup plus complexes, en particulier des particules non sphériques ou des effets transitoires, et de réaliser des expériences nouvelles impliquant de forts flux lumineux et des temps de pompage très brefs.

Ce chapitre résume les principales connaissances actuelles utiles pour aborder le sujet. Nous commencerons par les cas les plus classiques ; l'étude de leurs limites permettra d'évoquer les problématiques plus récentes.

## 1. PRESENTATION DU PROBLEME

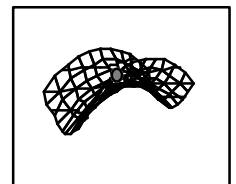
Dans sa plus grande généralité, le problème de la diffusion de la lumière par une particule peut s'énoncer sous la forme : *Étant donné une particule de taille, forme, et d'indice supposés connus, illuminée par une lumière monochromatique, quel sera le champ électromagnétique dans la particule et dans le milieu environnant ?* Dans le cas général (Bohren et Huffman, 1983), il faudrait résoudre les équations de Maxwell partout où les susceptibilités électrique et magnétique  $\epsilon$  et  $\mu$  sont continues, c'est-à-dire à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. La discontinuité à l'interface impose de fixer des conditions aux limites pour les champs électrique et magnétique afin d'assurer la conservation de l'énergie à cette interface :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\vec{E}_{int} - \vec{E}_{ext}) \times d\vec{S} = \vec{0} \\ (\vec{H}_{int} - \vec{H}_{ext}) \times d\vec{S} = \vec{0} \end{array} \right. \quad (I.1)$$

Le problème étant linéaire, il est possible de construire des solutions par combinaison linéaire de solutions connues. En particulier, il suffit de traiter deux polarisations incidentes pour en déduire les solutions pour toutes les polarisations possibles. Dans le cas de l'étude optique d'aérosols, on s'intéresse essentiellement à la lumière diffusée à grande distance de la particule. Le champ électrique est alors essentiellement transversal. On le décompose alors en ses composantes complexes de polarisation parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion :  $E_{//}$  et  $E_{\perp}$ , et l'on montre alors que l'on relie l'onde émergente (repérée par l'indice  $e$ ) à l'onde incidente (indice  $i$ ) par la relation :

$$\begin{bmatrix} E_{//,e} \\ E_{\perp,e} \end{bmatrix} = \frac{e^{i \cdot k \cdot (R-z)}}{-i \cdot k \cdot R} \cdot \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{//,i} \\ E_{\perp,i} \end{bmatrix} \quad (I.2)$$

où  $k = 2 \cdot \pi / \lambda$  est le nombre d'onde  $R$ , la distance à la particule,  $z$ , la composante de  $R$  sur la direction de propagation de l'onde incidente, et  $\lambda$  la



longueur d'onde. L'étude de la diffusion se ramène alors à la détermination des coefficients  $S_j$ .

Dans le processus de diffusion, l'intensité incidente  $I_i$  est en partie absorbée par la particule, et en partie diffusée. Si l'on note  $P_{abs}$  et  $P_{diff}$  les puissances correspondantes, l'atténuation (ou extinction) du faisceau incident due à la particule est  $P_{ext} = P_{abs} + P_{diff}$ . Pour les grandeurs précédentes, on définit la section efficace  $\sigma_x = P_x / I_i$  ( $x$  représentant *abs*, *diff*, ou *ext*) et l'efficacité  $Q_x = \sigma_x / S$ , où  $S$  représente la surface de la particule projetée sur le plan orthogonal à la direction de propagation du faisceau incident. Notons que dans le cas de particules faiblement absorbantes, on peut souvent confondre  $\sigma_{ext}$  et  $\sigma_{diff}$ . Nous verrons au chapitre II. que la connaissance des sections efficaces d'extinction et de rétrodiffusion sont essentielles pour interpréter les signaux lidar.

## 2. THEORIE DE MIE : DIFFUSION PAR UNE SPHERE

Le problème introduit au paragraphe précédent n'est soluble analytiquement que dans quelques cas particuliers. Le principal est celui où la particule est une sphère. La solution en a été donnée par G. Mie en 1908 (Mie, 1908). Outre son analyticité, ce cas particulier présente l'intérêt de décrire entre autres toutes les gouttelettes liquides présentes dans l'atmosphère. Nous présenterons donc d'abord ce cas, puis nous discuterons quelles en sont les limites dans le cadre d'une application à l'étude des aérosols atmosphériques.

Une particule sphérique de rayon  $r$  est caractérisée par son paramètre de taille  $a = 2 \pi r / \lambda$  et par son indice de réfraction complexe  $n_I$ . La symétrie permet de réduire l'équation (I.2)   :

$$\begin{bmatrix} E_{//,e} \\ E_{\perp,e} \end{bmatrix} = \frac{e^{i \cdot k \cdot (R-z)}}{-i \cdot k \cdot R} \begin{bmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{//,i} \\ E_{\perp,i} \end{bmatrix} \quad (I.3)$$

L'annulation des termes non diagonaux traduit l'absence de dépolarisation au cours de la diffusion par une sphère. Compte tenu de la symétrie sphérique du problème, et en particulier des conditions au bord, la solution se décompose sur les harmoniques sphériques (Arfken, ). L'intensité interne à la particule s'écrit donc comme une série de composantes sur cette base. La superposition de ces composantes conduit à la distribution d'intensité observée.

Toutefois, écrire les solutions sous cette forme pose des problèmes de convergence pour le calcul numérique. On préfère donc exprimer l'intensité  $I_e$  diffusée dans une direction  $(\theta, \phi)$  par une sphère illuminée sous une intensité  $I_i$  sous la forme :

$$I_e(\theta, \phi) = \frac{I_i}{k^2 \cdot R^2} \left( |S_1(\theta)|^2 \cdot \sin^2 \phi + |S_2(\theta)|^2 \cdot \cos^2 \phi \right) \quad (I.4)$$

Dans le cas d'une sphère, le calcul explicite des coefficients  $S_1$  et  $S_2$  donne :

$$\begin{cases} S_1 = \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{2 \cdot p + 1}{p \cdot (p + 1)} \cdot (a_p \cdot \pi_p + b_p \cdot \tau_p) \\ S_2 = \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{2 \cdot p + 1}{p \cdot (p + 1)} \cdot (a_p \cdot \tau_p + b_p \cdot \pi_p) \end{cases} \quad (I.5)$$

avec

$$\begin{cases} a_p = \frac{\psi_p(n_1 \cdot a) \cdot \psi'_p(a) - \psi_p(a) \cdot \psi'_p(n_1 \cdot a)}{\psi_p(n_1 \cdot a) \cdot \xi'_p(a) - \xi_p(a) \cdot \psi'_p(n_1 \cdot a)} \\ b_p = \frac{\psi_p(n_1 \cdot a) \cdot \psi'_p(a) - n_1 \cdot \psi_p(a) \cdot \psi'_p(n_1 \cdot a)}{\psi_p(n_1 \cdot a) \cdot \xi'_p(a) - n_1 \cdot \xi_p(a) \cdot \psi'_p(n_1 \cdot a)} \end{cases} \quad (I.6)$$

où  $\psi_p(x) = x \cdot \frac{i^{-p}}{2} \cdot \int_0^1 e^{ix \cdot \cos(\theta)} \cdot P_p(\theta) \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta$  et  $\xi_p(x) \approx (-i)^{p+1} \cdot e^{ix}$  dès que  $x \gg p^2$ . (I.7)

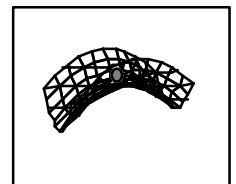
et 
$$\begin{cases} \pi_p(\theta) = \frac{dP_p(\theta)}{\sin(\theta) \cdot d\theta} \\ \tau_p(\theta) = -\frac{d^2 P_p(\theta)}{d\theta^2} \end{cases} \quad (I.8)$$

les  $P_p(\theta)$  étant les polynômes de Legendre.

On peut de même calculer les coefficients de diffusion et d'extinction, ce dernier tendant vers 2 lorsque le paramètre de taille devient grand devant la longueur d'onde :

$$\begin{cases} \sigma_{diff} = \frac{2 \cdot \pi}{k^2} \cdot \sum_{n=1}^{+\infty} (2 \cdot n + 1) \cdot (|a_n|^2 + |b_n|^2) \\ \sigma_{ext} = \frac{2 \cdot \pi}{k^2} \cdot \sum_{n=1}^{+\infty} (2 \cdot n + 1) \cdot \text{Re}(a_n + b_n) \end{cases} \quad (I.9)$$

Numériquement, le calcul de la diffusion de Mie est long. De plus, les fonctions de Bessel qui interviennent dans les expressions induisent des problèmes de convergence. La question est cependant désormais maîtrisée, et de nombreux auteurs ont proposé des algorithmes stables (Bohren et Huffman, 1983, Toon et Ackerman, 1981, Wiscombe, 1980). Le calcul montre une grande complexité de la figure de diffusion dès que la taille de la particule augmente. Cette progression est mise en évidence sur la figure I.1.





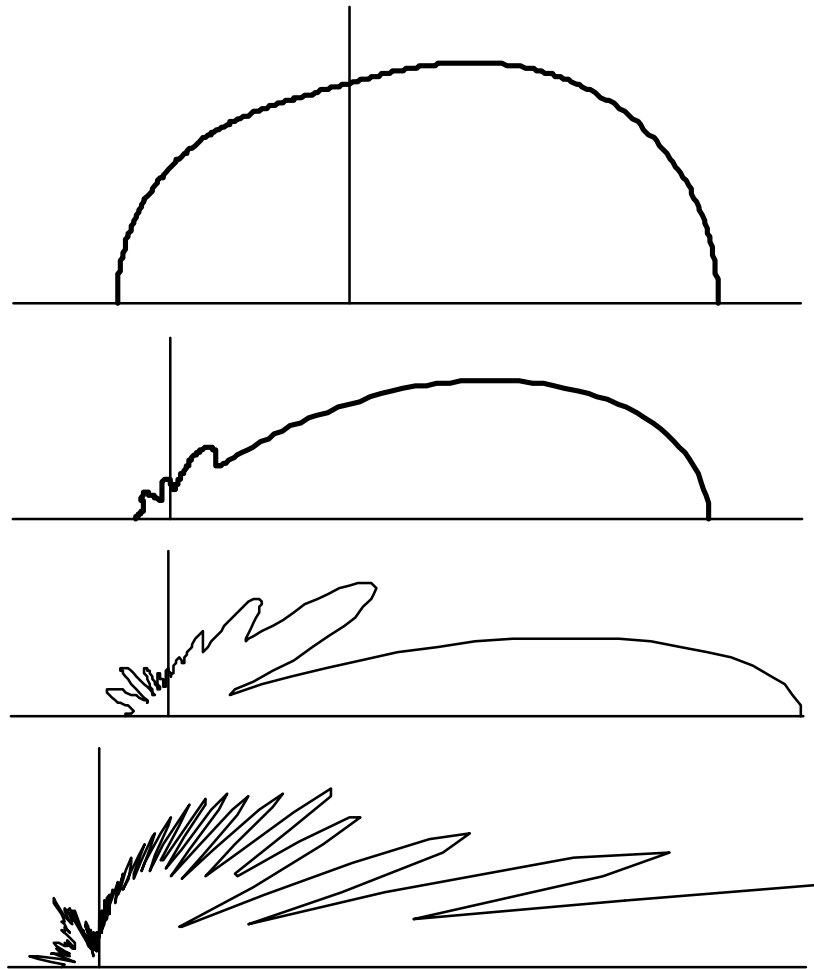


Figure I.1. Diagramme polaire de la distribution d'intensité (normalisée) diffusée par une goutte d'eau ( $n_1 = 1,34$ ) sous une lumière incidente non polarisée à une longueur d'onde  $\lambda = 0,633 \text{ nm}$ . De haut en bas :  $r = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $5 \text{ }\mu\text{m}$ . D'après l'algorithme de Toon et Ackerman (Toon et Ackerman, 1981)

La richesse des figures de diffusion permet de les utiliser pour caractériser les particules sphériques. En effet, la figure de diffusion d'une sphère est caractéristique de son paramètre de taille et de son indice. Il est donc possible en principe de remonter de la distribution angulaire de l'intensité aux caractéristiques de la particule diffusante. Ce problème de l'inversion de la diffusion de Mie sera discuté au paragraphe III.2.

### 3. LIMITE DE RAYLEIGH

Dans le cas où les particules diffusantes sont petites devant la longueur d'onde, le calcul de l'intensité diffusée se simplifie beaucoup. Il est en particulier indépendant de la forme et de la taille des particules, ce qui permet de considérer ce cas comme une limite de la diffusion de Mie lorsque les particules sont sphériques. Il peut aussi être obtenu directement, selon la méthode historique de Lord Rayleigh (Rayleigh, 1871) par exemple. On obtient alors une distribution angulaire très simple de l'intensité diffusée à distance  $R$  pour une lumière incidente polarisée :

$$\left\{ \begin{aligned} I_e(\theta, \phi = 0) &= \frac{16 \cdot \pi^4 \cdot r^6}{\lambda^4 \cdot R^2} \left| \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right|^2 \cdot \cos^2(\theta) \cdot I_i \\ I_e\left(\theta, \phi = \frac{\pi}{2}\right) &= \frac{16 \cdot \pi^4 \cdot r^6}{\lambda^4 \cdot R^2} \left| \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right|^2 \cdot I_i \end{aligned} \right. \quad (\text{I.10})$$

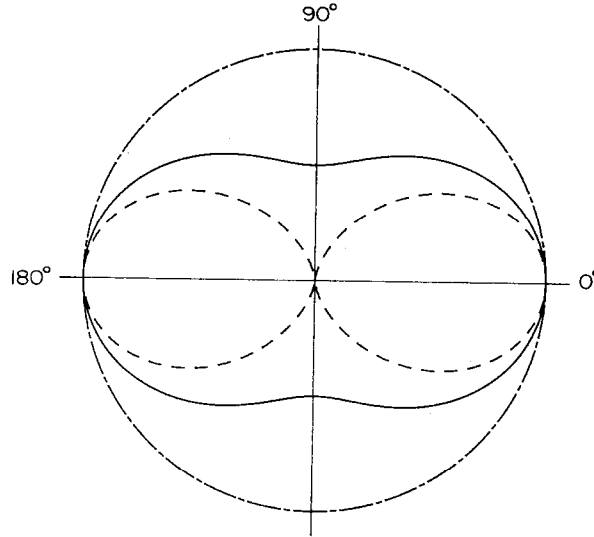
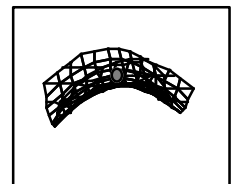


Figure I.2. Distribution angulaire normalisée de la diffusion Rayleigh, pour les polarisations incidentes parallèle (en pointillé), ou perpendiculaire (en pointillé mixte) au plan de diffusion, ainsi que pour une lumière incidente non polarisée (trait plein). La lumière incidente provient de la gauche de la figure (Bohren et Huffman, 1983)

En vue de l'analyse de signaux lidar, il est intéressant de connaître les expressions des coefficients d'absorption, de diffusion, et de rétrodiffusion :

$$\left\{ \begin{aligned} Q_{abs}^{Rayleigh} &= \frac{8 \cdot \pi \cdot r}{\lambda} \cdot \text{Im} \left( \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \\ Q_{\pi}^{Rayleigh} &= \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot r^4}{\lambda^4} \cdot \left| \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right|^2 \\ Q_{diff}^{Rayleigh} &= \frac{128 \cdot \pi^4 \cdot r^4}{3 \cdot \lambda^4} \cdot \left| \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right|^2 \end{aligned} \right. \quad (\text{I.11})$$

La caractéristique essentielle de la diffusion Rayleigh est sa dépendance en  $1 / \lambda^4$ , qui favorise de manière très importante la diffusion des courtes longueurs d'onde. Ceci explique en particulier la couleur bleue du ciel, ainsi que le rouge des couchers de soleil.



#### 4. LIMITE DE FRAUNHOFER

Considérons maintenant la diffusion par des particules dont la taille est grande devant la longueur d'onde. Le recours à la théorie de Mie devient de nouveau inutile. Le théorème de Babinet nous permet en effet de nous ramener au problème bien connu de la diffusion par un trou dont la forme serait la projection de la particule sur un plan perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau incident. On parle alors de diffraction de Fraunhofer (Born et Wolf, 1985). En particulier, dans le cas d'une sphère, on obtient sur un écran placé à une distance  $d$  de la particule des franges équidistantes (Figure I.3), de rayon :

$$R_{\left(\frac{p}{2}\right)} = \frac{(2 \cdot p + 1) \cdot \pi \cdot d}{2 \cdot a} \quad (\text{I.12})$$



Figure I.3. Figure de diffraction par une goutte d'eau sphérique de rayon environ 25  $\mu\text{m}$ , au voisinage de  $\theta = 0$

De nouveau, cette expression peut être vue comme une limite de la théorie de Mie. Elle montre de nouveau la grande complexité des figures de diffusion par les grosses particules, dont le nombre de franges augmente avec le paramètre de taille. Par contre, la diffusion devient indépendante de l'indice de réfraction des particules de grande taille. De plus, pour ces particules, la question inverse est très simple, puisque l'expression (I.12) permet de remonter explicitement au paramètre de taille  $a$  à partir de la position des franges, ou plus exactement du seul interfrange.

#### 5. LES MICROSPHERES, CAVITES OPTIQUES

##### a. Modes de galerie

Les particules sphériques transparentes et de grands paramètres de taille, qu'il s'agisse de gouttes liquides (Cheung *et al.*, 1997, Eversole *et al.*, 1990) ou de billes de silice (Lefèvre-Seguin *et al.*, ) méritent une attention particulière. En effet, la particule se comporte alors comme une microcavité, dans laquelle des modes résonants apparaissent. Ces modes sont caractérisés par un jeu de trois indices, correspondant à ceux des harmoniques sphériques composant les solutions du problème de Mie. On peut donc les considérer comme les nombres quantiques de la résonance : un nombre d'ordre  $l$ , un nombre de mode  $n$ , et un nombre azimutal  $m$ . Ces nombres s'interprètent aussi en fonction de la figure classique de diffusion de Mie. Le nombre  $l$  correspond au nombre de maxima de l'intensité radiale, moyennée sur toutes les directions. Si l'on note  $n_l(\lambda)$  l'indice de la cavité à la longueur d'onde  $\lambda$  étudiée, l'intensité est confinée radialement au voisinage de la surface de la sphère, dans une couche d'épaisseur :

$$e = r \cdot \frac{n_l(\lambda) - 1}{n_l(\lambda)} \quad (\text{I.13})$$

Cette relation découle de la condition imposée par la loi de Snell-Descartes pour que la réflexion interne soit totale.

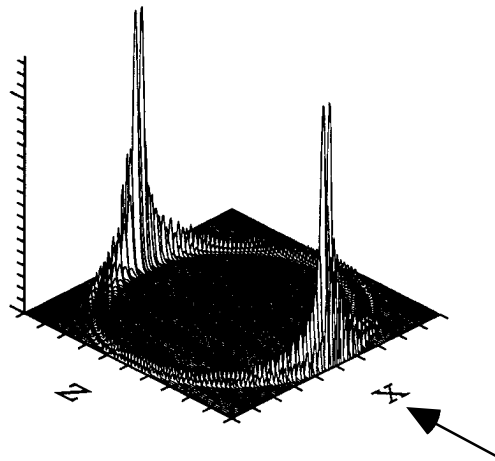
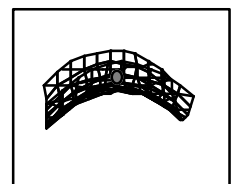


Figure I.4. Distribution d'intensité interne dans le plan équatorial XZ d'une sphère de paramètre de taille 79,62 et d'indice 1,36 sous une lumière incidente de longueur d'onde incidente de 532 nm se propageant dans la direction z (flèche) (Chowdhury *et al.*, 1992)

La figure I.4 illustre ce confinement au voisinage de l'interface. Le nombre de maxima le long de l'équateur de la sphère vaut quant à lui  $2n$ , les valeurs de  $n$  étant comprises entre le paramètre de taille  $a$  et  $a \cdot n_1(\lambda)$ . Le nombre  $n$  est donc le nombre de maxima que l'on observerait entre 0 et 180° dans la figure classique de diffusion de Mie par la sphère si le mode considéré était le seul excité. Comme de nombreux modes sont excités simultanément, la figure de diffusion observée est formée par leur superposition. Mais les différences relatives entre les valeurs de  $n$  sont faibles (de l'ordre de 50 % au plus pour un indice de 1,5). Pour des valeurs du paramètre de taille grandes devant 1, ceci conduit à une figure de diffusion où apparaît une série de pics équidistants dont l'intensité est modulée par une enveloppe régulière. La figure I.5 illustre cette caractéristique des spectres.



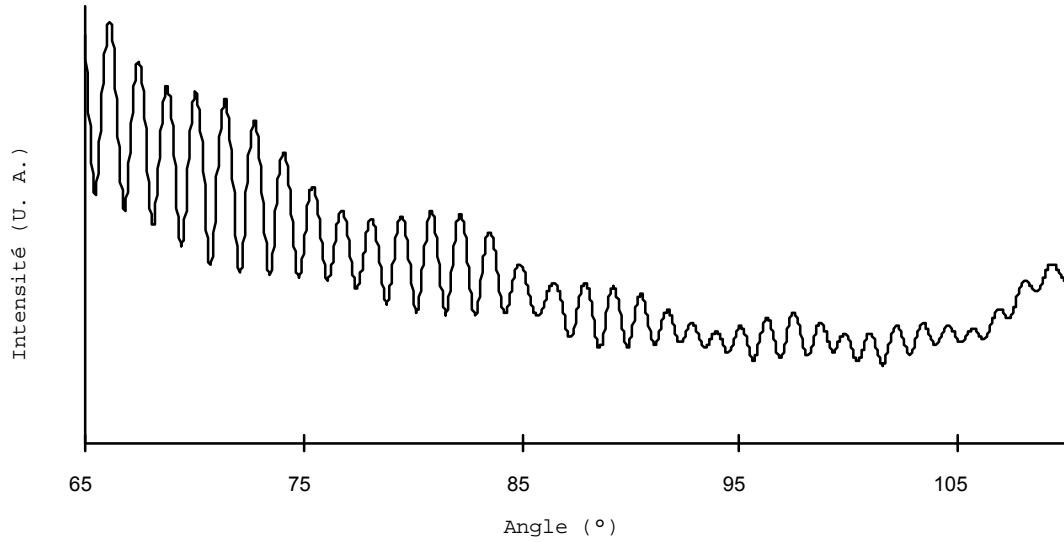


Figure I.5. Distribution angulaire entre 65 et 110° de la diffusion par une goutte d'eau de rayon 15  $\mu\text{m}$  illuminée sous une longueur d'onde de 632,8 nm

Le nombre azimutal  $m$  est pour sa part compris entre  $-n$  et  $n$ , et il donne l'angle d'inclinaison  $\theta$  du mode par rapport à l'équateur par l'intermédiaire de la relation :

$$\cos(\theta) = \frac{m}{n} \quad (\text{I.14})$$

Les modes de même nombre  $m$  sont dégénérés dans une sphère parfaite, puisque alors l'orientation de l'équateur est arbitraire. Une déformation de la goutte décale ces modes (Chen *et al.*, 1993) et lève leur dégénérescence (Chen et Chang, 1991, Weiss *et al.*, 1995).

Les modes sont caractérisés par leur facteur de qualité  $Q$ , défini comme le rapport de l'énergie  $W$  stockée dans le mode et les pertes d'énergie de ce mode pendant une période :

$$Q = \frac{W}{\frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot c} \cdot \frac{dW}{dt}} \quad (\text{I.15})$$

Ce facteur de qualité est lié à la durée de vie du mode par la relation :

$$\tau = Q \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot c} \quad (\text{I.16})$$

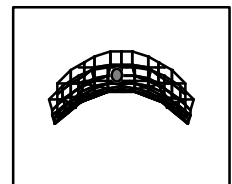
Les valeurs de  $Q$  peuvent atteindre des valeurs très importantes, de l'ordre de  $10^7$  à  $10^8$  dans des gouttes liquides (Zhang *et al.*, 1988), et jusqu'à  $10^{10}$  dans des billes de silice (Lefèvre-Seguin *et al.*, ). La limitation essentielle est l'absorption. Sans elle, le facteur de qualité pourrait théoriquement atteindre  $10^{20}$ . Les durées de vie des résonances correspondantes sont donc très longues, typiquement de l'ordre de 10 ns, et pouvant atteindre 1  $\mu\text{s}$ . Corrélativement, la largeur de bande correspondante est donc très faible. Cela rend peu efficace le couplage d'un mode de grand facteur de qualité avec une impulsion laser brève : s'il est long à s'éteindre, le mode est aussi long à s'allumer. Les phénomènes transitoires dans les microcavités sont l'objet du paragraphe suivant.

Les très hautes valeurs de  $Q$  (Lefèvre-Seguin *et al.*, ) observées dans les microsphères permettent d'obtenir dans les modes correspondants des flux très importants, et donc d'observer de nombreux effets non linéaires : déformations (Tzeng *et al.*, 1985), diffusion Raman Stokes (Snow *et*

*al.*, 1985, Thurn et Kiefer, 1985) et anti-Stokes (Qian *et al.*, 1985) stimulée, diffusion de Brillouin stimulée (Wirth *et al.*, 1992), génération d'harmoniques (Acker *et al.*, 1989, Hill *et al.*, 1993, Leach *et al.*, 1993), sommes de fréquences (Leach *et al.*, 1990), émission laser (Sandoghdar *et al.*, 1996, Tzeng *et al.*, 1984), avec des seuils très bas si on les compare avec ceux des mêmes composés en cellule. Ainsi, le seuil de la diffusion Raman stimulée est réduit d'un facteur au moins 50, ce qui a permis par exemple l'observation de la diffusion Raman-Stokes jusqu'au 14<sup>ème</sup> ordre dans CCl<sub>4</sub> (Qian et Chang, 1986).

#### b. Microcavités en régime transitoire

Puisque les modes des cavités peuvent avoir des durées de vie très supérieures à celles du laser d'excitation, il est souvent nécessaire de s'intéresser à l'aspect transitoire de la diffusion. Comme le laisse prévoir le faible couplage entre les modes de  $Q$  élevé et les courtes impulsions de pompe, le calcul montre que l'intensité et la durée de vie d'un mode dépendent fortement de ces deux paramètres. Plus l'impulsion de pompe est longue, plus les modes de grand  $Q$  sont excités, tandis que les impulsions courtes favorisent les modes fortement couplés avec l'extérieur donc plus rapides à remplir. La comparaison des intensités aux points (a) et (b) de la figure I.6 illustre cette discrimination. Pour une durée de pompe de 125 ps, le mode correspondant au point (a), de grand facteur de qualité, n'a pas le temps de se remplir et son intensité reste bien plus faible que celle du mode au point (b). Pour une impulsion de pompe 10 fois plus longue, le maximum d'intensité du mode en (a) est plus de 60 fois plus important, tandis que le facteur d'amplification du mode (b) l'est seulement de l'ordre de 6. En jouant sur la durée du pompage, on peut ainsi sélectionner le mode dominant. Néanmoins, il faut rester prudent dans la définition d'un mode dominant. Outre le maximum de puissance atteinte, il faut aussi tenir compte de la durée de vie des modes en présence pour déterminer lequel sera détecté le plus intensément, en particulier si le système de mesure a une faible résolution temporelle.



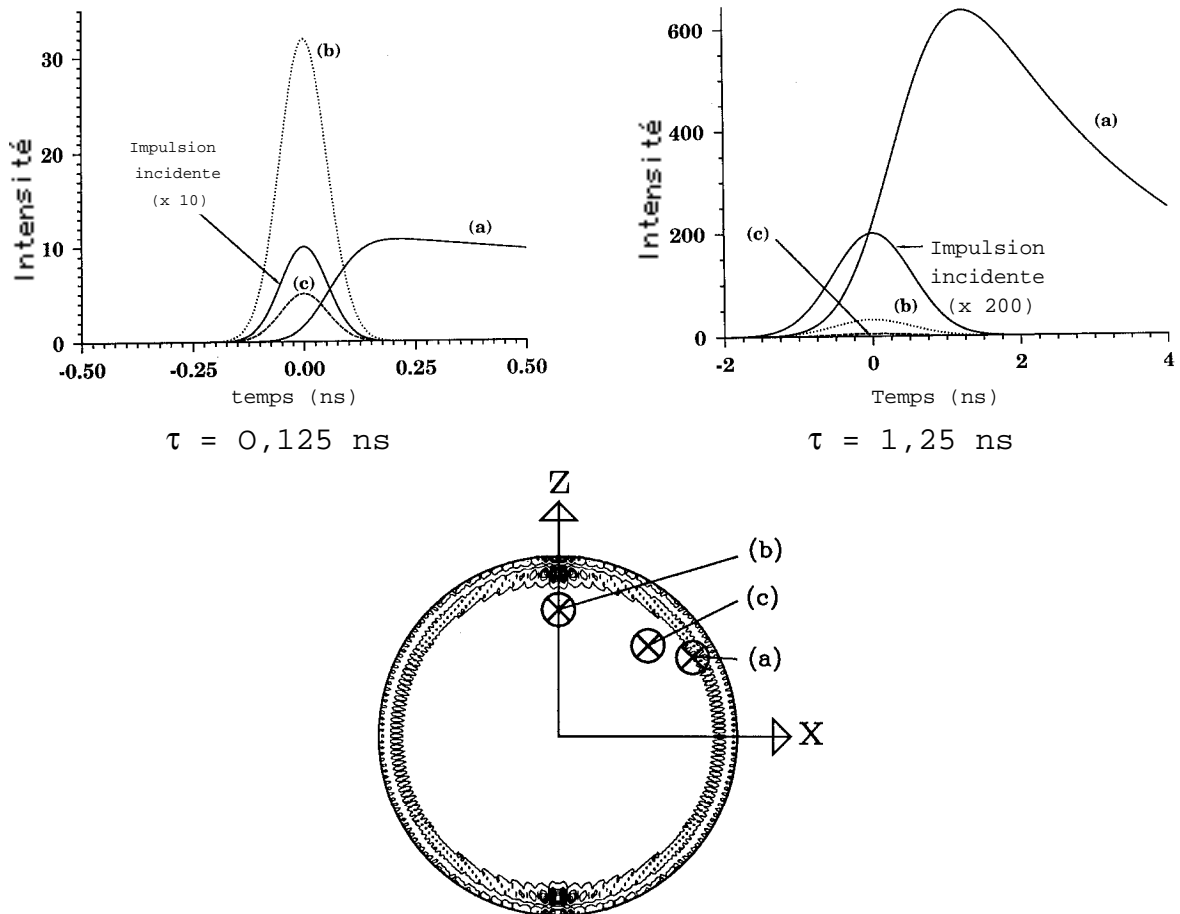


Figure I.6. Calcul des intensités internes transitoires dans une sphère de paramètre de taille 79,62 et d'indice 1,36. Le faisceau incident a une durée  $\tau$  et une longueur d'onde incidente de 532 nm, correspondant à une résonance. Le schéma inférieur indique la position des points (a), (b), et (c) dans le plan équatorial de la sphère. Les densités de gris indiquent l'intensité interne (Chowdhury *et al.*, 1992)

Si l'on se place à une échelle de temps nettement plus courte que celle des simulations de la figure I.6, on peut mettre en évidence le temps de construction des modes, indépendamment de l'efficacité de leur remplissage liée au couplage entre le mode et la radiation de pompe. Ce temps est bien illustré par les simulations de Zaidi et MacFarlane (Zaidi et MacFarlane, 1992), qui supposent que la radiation de pompe est infiniment courte. Leur méthode est une variante de la méthode de Fox-Li, consistant en un calcul itératif du champ électrique. Leurs résultats sont résumés sur la figure I.7. Après 5 ps, la distribution angulaire est très différente de celle prévue par la diffraction de Fraunhofer en régime permanent. Après 15 ps, la figure de diffusion se rapproche de celle attendue en régime continu, mais il faut 50 ps pour l'atteindre vraiment. Dans le traitement de la diffusion par des impulsions laser ultracourtes, il sera donc nécessaire d'effectuer un traitement transitoire des microcavités.

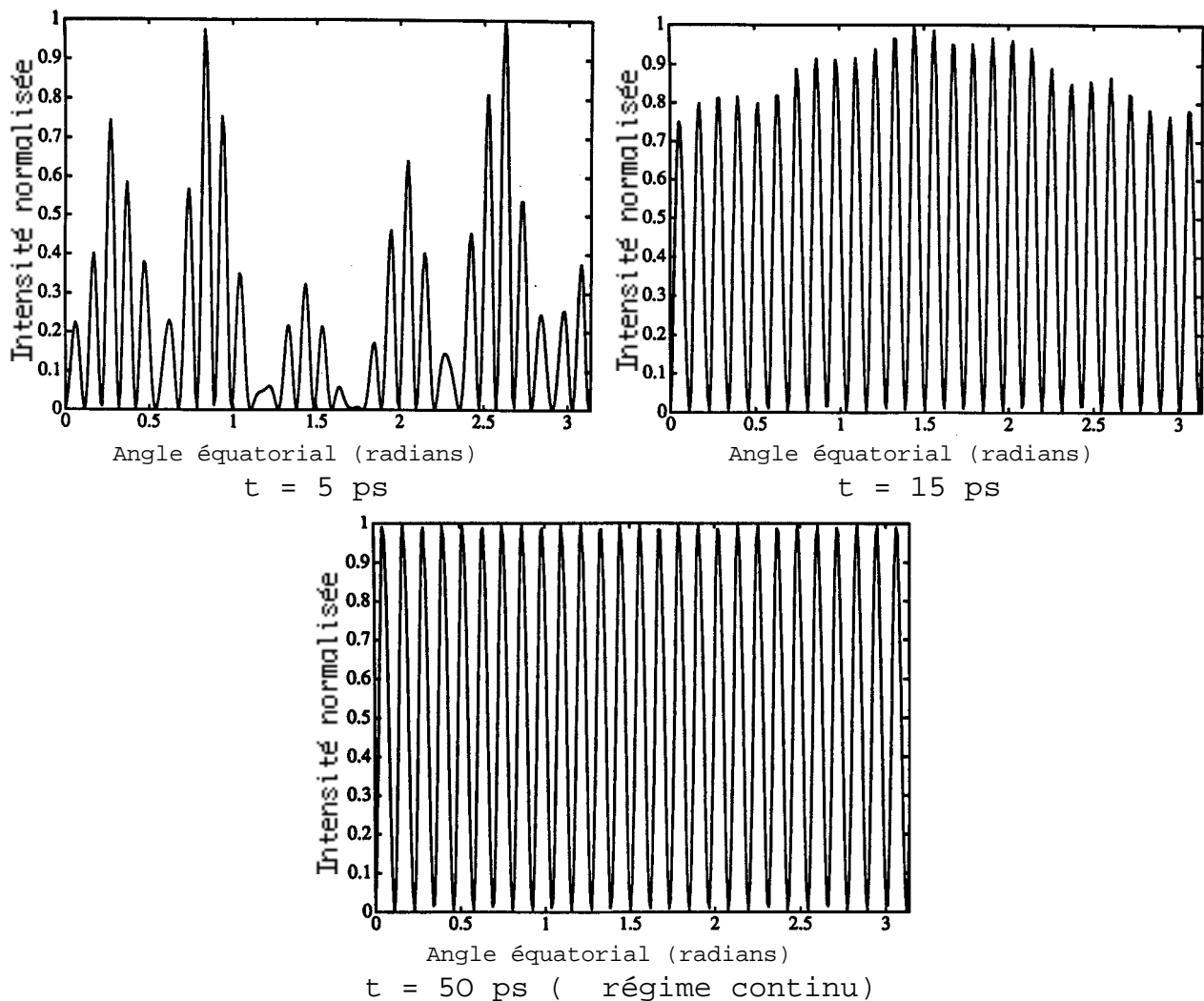
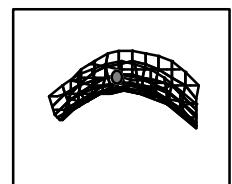


Figure I.7. Calcul de l'intensité normalisée à l'équateur d'une sphère de paramètre de taille  $a = 300$ , au bout d'un temps  $t$  après une impulsion de pompe infiniment courte (Zaidi et MacFarlane, 1992)

## 6. LIMITES DE L'APPROCHE A UNE PARTICULE SPHERIQUE POUR LES APPLICATIONS A L'ATMOSPHERE

Les résultats de la théorie de Mie sont applicables à une particule sphérique et homogène. Ils peuvent donc s'appliquer directement à toutes les gouttes liquides présentes dans l'atmosphère. Mais l'étude des aérosols atmosphériques nécessite de s'intéresser à de nombreux autres types de particules. Un calcul analytique exact est en général impossible. On doit donc se contenter d'expressions approchées ou de calculs numériques. Nous présentons ci-dessous les cas les plus importants pour les travaux décrits dans les chapitres suivants.





### a. Particules asphériques

De nombreuses particules présentes dans l'atmosphère ne sont pas liquides. La plupart ont des formes quelconques, qu'elles soient cristallines ou amorphes. Leur figure de diffusion dépend alors de leur forme et de leur orientation. De nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet, pour des particules de formes diverses. Les méthodes les plus usuelles sont le tracé de rayons et le calcul de diffraction par une fente de même forme que la particule (Macke, 1993, Tang et Munkelwitz, 1978). D'autres auteurs développent des extensions de la théorie de Mie à plusieurs centres pour étudier la diffusion par des configurations complexes (Borghese *et al.*, 1992, Bourrely *et al.*, 1992, Johnson, 1992).

Nous illustrerons l'influence de l'asphéricité des particules par l'exemple des sphéroïdes. Ce cas présente le double intérêt d'être le plus simple après celui de la sphère, et de bien décrire des particules telles que des gouttes liquides déformées ou des cellules biologiques. Il a donc été étudié par de nombreux auteurs (Asano, 1979, Asano et Yamamoto, 1975, Barber et Yeh, 1975, Latimer *et al.*, 1978). La figure I.8 montre un exemple de tels calculs. On voit que la forme et l'orientation des particules ont une influence déterminante sur la distribution angulaire de l'intensité diffusée. De plus, la complexité du problème est trop grande pour remonter à la forme à partir de cette distribution angulaire.

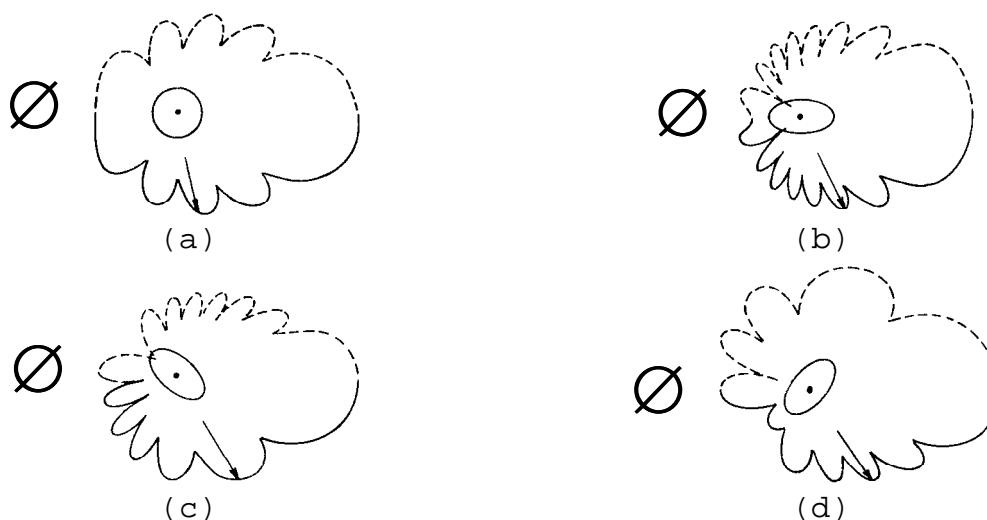


Figure I.8. Diagramme polaire de l'intensité diffusée par des sphéroïdes de même volume sous une lumière incidente non polarisée. L'onde plane incidente provient de la gauche (flèche) et a une longueur d'onde est  $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ . Les particules ont un indice  $n_1 = 1,05$ . Tous les sphéroïdes ont une excentricité  $e = 2$ .

(a) : Sphère, (b) et (c) : Sphéroïde allongé,  
(d) Sphéroïde aplati (Latimer *et al.*, 1978)

Toutefois, pour des applications qui comme le lidar ne nécessitent pas de connaître la distribution angulaire, mais seulement les coefficients d'extinction et de rétrodiffusion, on simplifie la description du problème en associant à chaque particule un rayon équivalent, défini comme celui qu'aurait la sphère de même composition et qui diffuserait avec la même efficacité. Le problème revient alors à déterminer ce rayon équivalent. Cette démarche est toutefois rendue délicate dans le cas où les particules sont orientées, comme dans les cirrus.

### b. Particules inhomogènes

Toutes les particules auxquelles nous nous sommes intéressés jusqu'ici étaient homogènes. Or, les aérosols atmosphériques sont loin de remplir tous cette hypothèse simplificatrice. A l'exemple des

suies (Chylek *et al.*, 1981), ou des micro-organismes, de nombreuses classes de particules atmosphériques sont lacunaires. Le seul traitement possible en général consiste alors à définir un indice effectif de réfraction  $n_l$  du mélange. De nombreuses règles empiriques ont été proposées pour lier l'indice effectif de réfraction d'un mélange de deux constituants d'indices  $n_{l,a}$  et  $n_{l,b}$ . La plus classique celle de Lorentz-Lorentz (Jackson, 1975) :

$$n_l = \sqrt{\frac{n_{1,a}^2 \cdot V_a + n_{1,b}^2 \cdot V_b}{V_a + V_b}} \quad (\text{I.17})$$

où  $V_a$  et  $V_b$  sont les fractions volumiques des deux constituants. On utilise aussi les relations (Egan et Hilgeman, 1980, Graham, 1974) :

$$n_l = \frac{n_{1,a} \cdot V_a + n_{1,b} \cdot V_b}{V_a + V_b} \quad (\text{I.18})$$

ou (Medalia et Richards, 1972) :

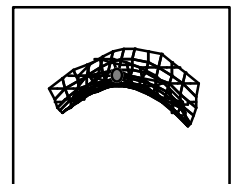
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Re}(n_l) = \frac{\text{Re}(n_{1,a}) \cdot V_a + \text{Re}(n_{1,b}) \cdot V_b}{V_a + V_b} \\ \text{Im}(n_l) = \text{Re}(n_l) \cdot \frac{\frac{\text{Im}(n_{1,a})}{\text{Re}(n_{1,a})} \cdot V_a + \frac{\text{Im}(n_{1,b})}{\text{Re}(n_{1,b})} \cdot V_b}{V_a + V_b} \end{array} \right. \quad (\text{I.19})$$

ou encore l'approximation de Maxwell Garnett (Maxwell Garnett, 1904) et celle du milieu efficace (Lamb *et al.*, 1980, Smith, 1979, Smith, 1977).

Le nombre même des règles empiriques disponibles montre leur fragilité : elles sont à utiliser avec prudence. La figure I.9 illustre les difficultés auxquelles peut mener le simple fait d'homogénéiser artificiellement une particule stratifiée.

Parmi les particules inhomogènes, un cas mérite d'être considéré à part : il s'agit des particules composées de couches sphériques, concentriques et homogènes. Ce cas décrit bien de nombreuses particules atmosphériques. On sait par exemple que la condensation de l'eau dans l'atmosphère ne peut se faire sans la présence de particules hygroscopiques de quelques dizaines de nanomètres à  $2 \mu\text{m}$  : les noyaux d'Aitken (Triplet et Roche, 1986). Ce mode de croissance caractérise aussi les nuages stratosphériques polaires (ou PSC pour *Polar Stratospheric Cloud*), impliqués dans l'apparition du *trou d'ozone* polaire par leur rôle de catalyseur ainsi que comme vecteur de la sédimentation de  $\text{HNO}_3$  (Turco *et al.*, 1989).

Ce cas peut se traiter itérativement comme la superposition de la diffusion par des sphères concentriques de rayon croissant et d'indices différents (Aden et Kerker, 1951, Kerker, 1969). Néanmoins, le calcul numérique de la diffusion par une sphère stratifiée est délicat suite à des problèmes numériques. L'algorithme doit donc être choisi avec soin (Toon et Ackerman, 1981). La figure I.9 présente les résultats d'un tel calcul. On voit que même si les indices des couches sont proches, l'existence d'une interface à l'intérieur de la particule modifie significativement la diffusion. De plus, les courbes (e) et (h) montrent que l'assimilation des particules stratifiées à des particules homogènes et de même composition massique n'est pas satisfaisante.



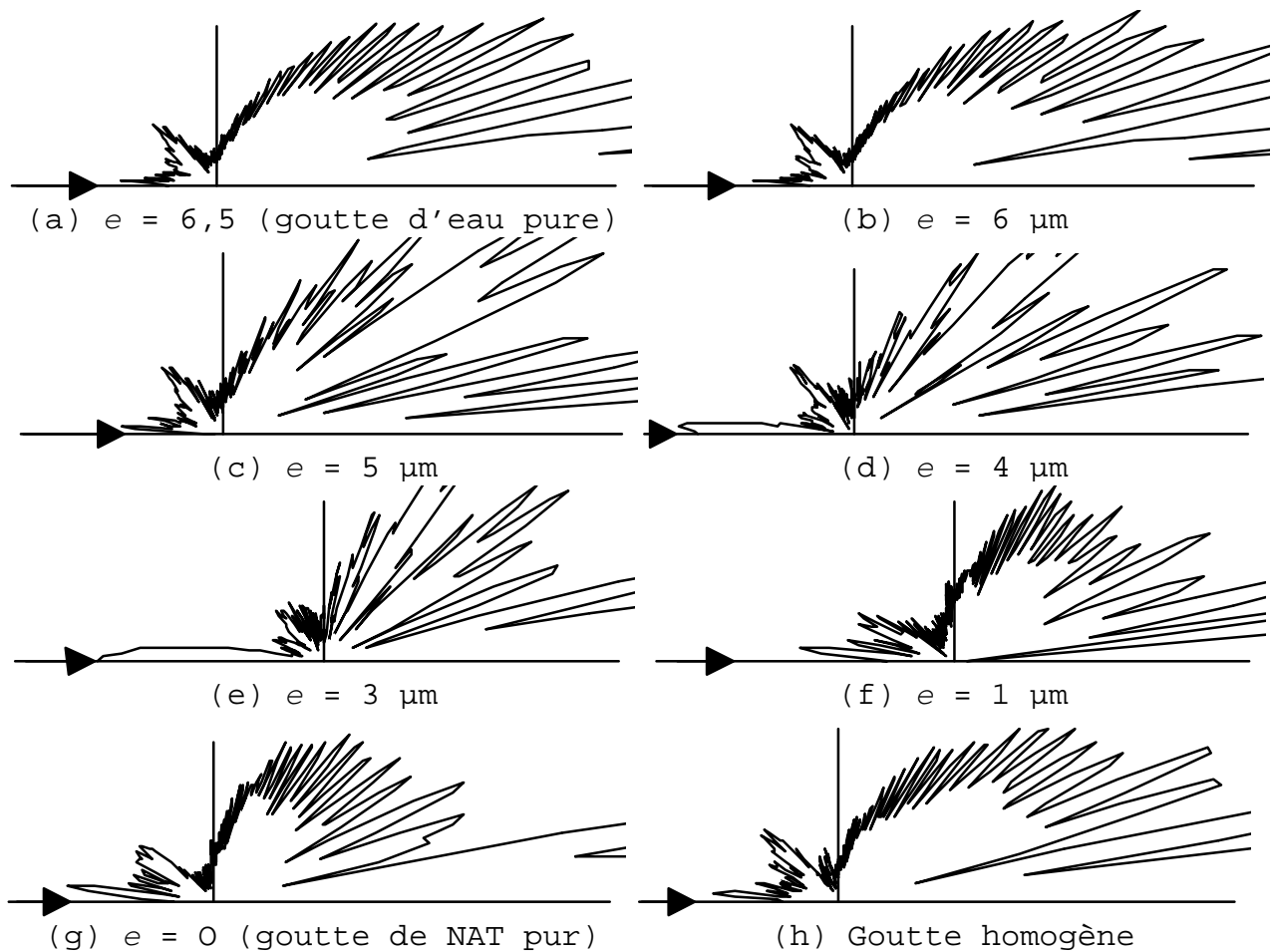


Figure I.9. Distribution angulaire de l'intensité diffusée par des sphères de même composition que les PSC de type 2. L'onde plane incidente à 632 nm provient de la gauche (flèche). Calcul par une variante de l'algorithme proposé dans la référence (Toon et Ackerman, 1981)  
 (a)-(g) : Gouttes formées d'un noyau de NAT (acide nitrique trihydraté :  $n_1 = 1,5$ ) entouré d'une couche d'eau ( $n_1 = 1,34$ ) d'épaisseur  $e$  indiquée sous chaque courbe  
 (h) : Goutte homogène de même composition en masse que la goutte (e), son indice étant donné par la relation de Lorentz-Lorentz

Dans le cas où l'on peut considérer la particule comme une microcavité, et en particulier pour les grosses particules, nous avons vu au paragraphe 5 que les modes dominants sont les modes de galerie, confinés sous la surface de la sphère. Dans ce cas, la diffusion dépend essentiellement de la couche externe dès que celle-ci a l'épaisseur de quelques longueurs d'onde. Ceci est vrai particulièrement pour la diffusion vers l'avant, la double réflexion spéculaire sur les deux interfaces entre l'air et le milieu de la coquille, et entre la coquille et le noyau donnant lieu à un interféromètre de Pérot-Fabry. La figure I.10 illustre ce cas.

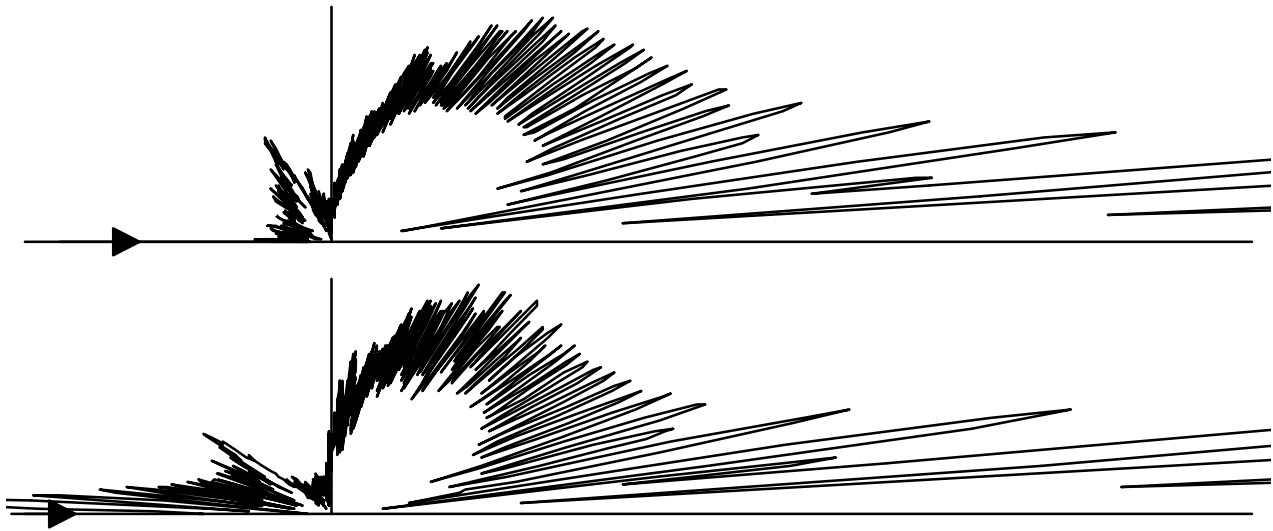


Figure I.10. Distribution angulaire de la diffusion d'une lumière incidente de longueur d'onde 632 nm, venant de la gauche (flèche) sur deux particules de même rayon. En haut, goutte d'eau pure ( $n_1 = 1,34$ ) de rayon 20  $\mu\text{m}$  ; en bas, particule de NAT ( $n_1 = 1,5$ ) de diamètre 18  $\mu\text{m}$  entourée d'une couche d'eau d'épaisseur 2  $\mu\text{m}$ .

### c. Particules fractales

On doit à Benoît Mandelbrot (Mandelbrot, 1983) les premiers efforts pour décrire des systèmes physiques aléatoires et complexes en termes de géométrie fractale. Cette description s'applique à beaucoup de systèmes microscopiques, ce qui explique le grand nombre de travaux qui leur est consacré, même si l'on se limite aux études optiques (Gangopadhyay *et al.*, 1991, Lu et Sorensen, 1994, Martin et Hurd, 1987, Mélinon *et al.*, 1995, Shalaev *et al.*, 1992, Sorensen *et al.*, 1992). En ce qui concerne les aérosols atmosphériques, les suies, dont la géométrie fractale est liée à leur croissance par agrégation de monomères, sont l'exemple le plus marquant.

Une particule fractale peut être définie comme une particule pour laquelle on peut trouver une dimension fractale  $D$  telle que le nombre  $N$  de monomères entrant dans la composition de la particule et son rayon de giration  $R_g$  soient liés par la relation :

$$N \propto R_g^{-D} \quad (\text{I.20})$$

La diffusion par des particules fractales peut être calculée comme suit (Berry et Percival, 1986, Freltoft *et al.*, 1986). On montre que pour des particules de dimension fractale  $D$  inférieure à 2, les sections efficaces d'absorption et de diffusion de l'agrégat est lié à ceux des monomères par :

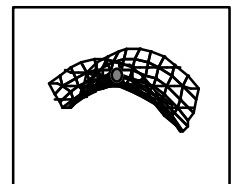
$$\begin{cases} \sigma_{abs}^{agrégat} = N \cdot \sigma_{abs}^{monomère} \\ \frac{d\sigma_{diff}^{agrégat}}{d\Omega} = N^2 \cdot S(x) \cdot \frac{d\sigma_{diff}^{monomère}}{d\Omega} \end{cases} \quad (\text{I.21})$$

où

$$x = q \cdot R_g = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot R_g \quad (\text{I.22})$$

$\theta$  étant l'angle de diffusion. Pour sa part, le facteur de structure  $S$  de la lumière diffusée par une particule fractale a été calculé, et peut être approximé par (Dietler *et al.*, 1986) :

$$S(x) = \left(1 + \frac{2 \cdot x^2}{3 \cdot D}\right)^{-\frac{D}{2}}$$



Or, les monomères sont de petite dimension par rapport à la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente, du moins dans le domaine du visible. Dans le cas de la suie par exemple, le diamètre  $a$  est estimé entre 8 et 30 nm selon les auteurs (Gangopadhyay *et al.*, 1991, Sorensen *et al.*, 1992). On peut donc calculer leur section efficace de Rayleigh pour l'absorption et la diffusion :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{abs}^{monomère} = -4 \cdot \pi \cdot k \cdot a^3 \cdot \operatorname{Im} \left( \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \\ \frac{d\sigma_{diff}^{monomère}}{d\Omega} = k^4 \cdot a^6 \cdot \left| \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right|^2 \end{array} \right. \quad (I.24)$$

où  $a$  est le rayon des monomères, supposés sphériques, et  $k$  est le nombre d'onde. On en déduit alors la section efficace d'absorption et de diffusion de l'agrégat :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{abs}^{agrégat} = N \cdot 4 \cdot \pi \cdot k \cdot a^3 \cdot \left( -\operatorname{Im} \left( \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \right) \\ \frac{d\sigma_{diff}^{agrégat}}{d\Omega} = N^2 \cdot S(x) \cdot k^4 \cdot a^6 \cdot \left| \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right|^2 \end{array} \right. \quad (I.25)$$

Ces expressions permettent par exemple de déterminer simultanément la taille des monomères et des agrégats de suie dans une flamme, ainsi que la dimension fractale de l'agrégat, à partir des mesures d'extinction et de distribution angulaire de la diffusion (Sorensen *et al.*, 1992).

#### d. Diffusion multiple

Hormis dans quelques cas, tels que les expériences présentées au chapitre III, les particules d'aérosols naturels ne sont jamais seules. Il est donc *a priori* nécessaire de considérer la diffusion multiple, c'est-à-dire la diffusion successive de la lumière par de nombreuses particules (Bucher et Lerner, 1973, Donchenko *et al.*, 1971). Son importance devient significative lorsque la densité de particules augmente et que la densité optique atteint des valeurs de l'ordre de 0,1 (Flesia et Schwendimann, 1995b). La figure I.11 illustre l'importance que peut prendre la diffusion multiple. Elle montre le calcul de la contribution de la diffusion multiple à un signal lidar (voir le paragraphe II.2). Ce signal est supposé rencontrer un nuage normalisé  $C.I$  de Deirmendjian (Deirmendjian, 1975), avec une densité optique de  $17,25 \text{ km}^{-1}$ , homogène entre 1000 et 1300 m d'altitude. Le lidar est vertical et coaxial, avec une ouverture de 10 mrad (Bissonnette *et al.*, 1995).

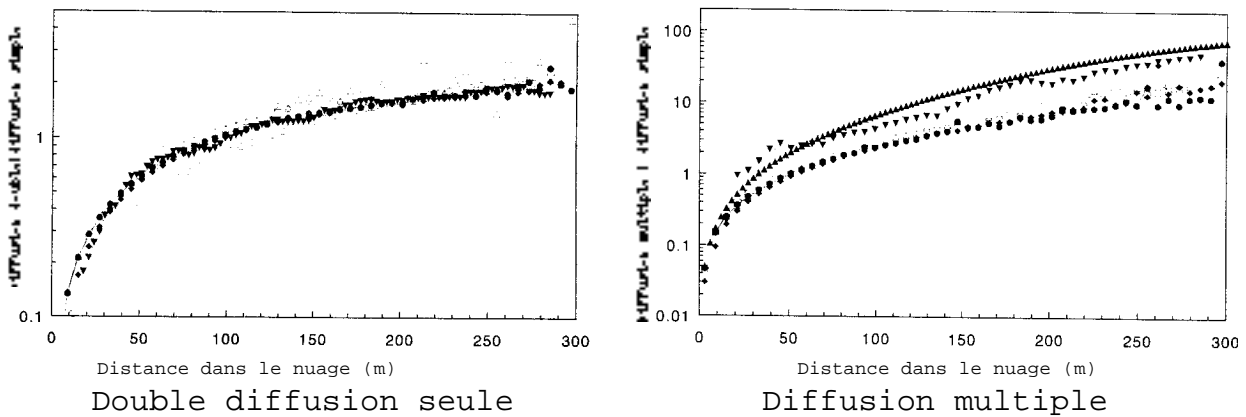


Figure I.11. Calcul du rapport de la contribution de la diffusion double (respectivement multiple) au signal lidar pour un nuage C.1 de 300 m d'épaisseur à une distance de 1000 m, de densité optique  $17,25 \text{ km}^{-1}$ . Les différents symboles correspondent à différents modèles (Bissonnette *et al.*, 1995)

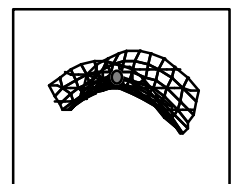
La dispersion des résultats, dans un facteur 5 pour la diffusion multiple, montre la difficulté du traitement tant analytique que numérique. Le calcul ne peut se faire que moyennant des hypothèses simplificatrices. La méthode la plus courante est une étude statistique de Monte-Carlo (Bruscaglioni *et al.*, 1995, Winker et Poole, 1995), dans laquelle un très grand nombre de trajectoires de photons sont construites aléatoirement à partir de la répartition des particules diffusantes et de leur fonction de phase. Ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et en mémoire, à cause du nombre de trajectoires à construire pour atteindre une signification statistique. En effet, la très forte anisotropie des fonctions de phase demande jusqu'à plusieurs millions d'itérations pour explorer tout l'espace des trajectoires possibles et en particulier les régions de faible probabilité. Néanmoins, diverses techniques, telles que des renormalisations ou l'isotropisation de la fonction de phase (compensée par une pondération des trajectoires), permettent de réduire le temps de calcul nécessaire d'un facteur 10 voire plus.

La seconde méthode (Starkov *et al.*, 1995) consiste en l'analyse stochastique de la probabilité pour un photon de position et de direction données de sortir du nuage sans nouvelle déviation. Cette estimation permet de mieux optimiser une simulation de type Monte-Carlo en lui donnant une base plus physique.

Une autre méthode (Flesia et Schwendimann, 1995a) revient à étendre la théorie de Mie pour qu'elle prenne en compte la diffusion d'une onde incidente non plus plane mais sphérique. Celle-ci peut alors être considérée comme étant issue de la diffusion par une autre particule. On peut alors calculer récursivement les coefficients de diffusion pour un ordre arbitraire de diffusion. Le fait de disposer d'expressions analytiques accélère fortement le calcul numérique par rapport aux méthodes statistiques.

Enfin, une dernière méthode (Bissonnette, 1995, Zege *et al.*, 1995) considère les petits angles de diffusion et suppose que le flux orthogonal au faisceau incident est issu d'un processus de diffusion simple. Il est alors possible de résoudre de manière approchée l'équation de transfert radiatif. Ici encore, on obtient une expression analytique approchée, qui permet un traitement informatique plus rapide.

Malgré la dispersion des résultats de simulations, il est possible de dégager un consensus sur certains points. D'abord, la diffusion multiple est



non-négligeable dans de nombreux cas. Au moins aux petits angles, elle augmente avec l'angle de diffusion et le champ de vue, et peut dominer la diffusion simple de quelques ordres de grandeur. Par ailleurs, l'ordre de diffusion à prendre en compte peut dépasser 10 dans des milieux denses en particules.

Une autre particularité de la diffusion multiple significative pour une application au lidar est la dispersion dans la longueur des chemins optiques qu'elle introduit. De ce fait, les photons détectés à un temps  $t$  donné, peuvent revenir d'une distance bien inférieure à  $c \cdot t / 2$ , après un trajet polygonal. Ceci modifie le signal reçu, comme l'illustre la figure I.12. L'élaboration d'expressions analytiques pour la diffusion multiple devrait permettre de progresser dans la compréhension de son influence. Actuellement épiphénomène dont l'effet doit être corrigé, la diffusion multiple pourrait ainsi devenir une nouvelle source d'information sur les particules diffusantes.

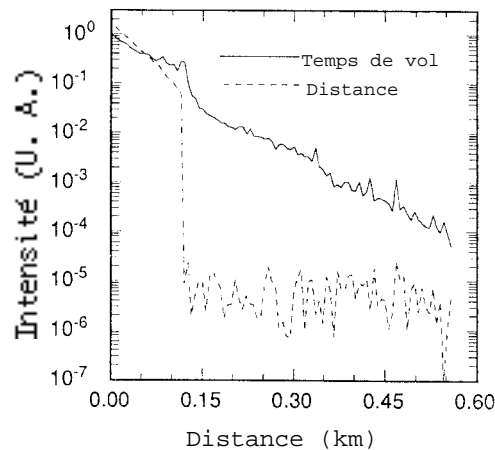


Figure I.12. Calcul du retour lidar d'un nuage C.1 d'épaisseur 120 m en fonction du temps de vol des photons et de la distance qu'ils ont atteinte dans le nuage (Winker et Poole, 1995)

#### e. Coefficients d'extinction et de rétrodiffusion

L'un des objets du présent travail, exposé au chapitre II, consiste dans la mesure des aérosols par lidar. L'interprétation du signal lidar (cf. paragraphe II.2) nécessite d'introduire les coefficients d'extinction et de rétrodiffusion. Ils correspondent pour chaque processus à la somme des sections efficaces totale des espèces présentes dans un volume unitaire en un point donné. Leur valeur en un point repéré par  $R$  pour une longueur d'onde  $\lambda$  est donc :

$$\begin{cases} \alpha(\vec{R}, \lambda) = \int_{r=0}^{\infty} \pi \cdot r^2 \cdot Q_{ext}(r, \lambda) \cdot N(\vec{R}, r) \cdot dr \\ \beta(\vec{R}, \lambda) = \int_{r=0}^{\infty} \pi \cdot r^2 \cdot Q_{\theta=\pi}(r, \lambda) \cdot N(\vec{R}, r) \cdot dr \end{cases} \quad (I.26)$$

$N(\vec{R}, r)$  étant la distribution de taille des particules au point  $\vec{R}$ .  $\alpha$  et  $\beta$ , tout comme les efficacités  $Q_{ext}$  et  $Q_{\theta=\pi}$  qui entrent dans leur expression, dépendent fortement de la longueur d'onde et de la taille des particules entrant dans la composition de l'aérosol. Ils permettront ainsi de caractériser l'atmosphère à distance.

L'expression ci-dessus peut se généraliser si des particules de plusieurs natures sont présentes dans l'atmosphère étudiée. Dans ce cas, il suffit d'additionner les contributions de chaque classe de particules. Ainsi, dans l'atmosphère, on doit tenir compte de la diffusion Rayleigh sur les molécules gazeuses, de l'absorption moléculaire, de la diffusion Mie, et de l'absorption par les aérosols :

$$\begin{cases} \alpha_{total} = \alpha_{Rayleigh} + \alpha_{abs.moléculaire} + \alpha_{Mie} + \alpha_{abs.aérosols} \\ \beta_{total} = \beta_{Rayleigh} + \beta_{Mie} \end{cases} \quad (I.27)$$

La figure I.13 illustre cette addition en même temps qu'elle montre l'importance des variations des valeurs du coefficient de rétrodiffusion avec la longueur d'onde et les concentrations d'aérosols qui dépendent de l'altitude.

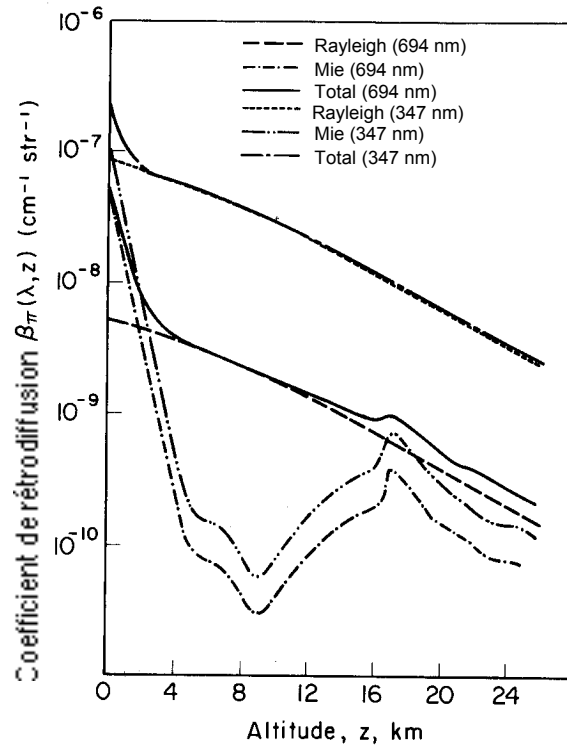


Figure I.13. Variation du coefficient de rétrodiffusion avec l'altitude à deux longueurs d'onde (McCormick, 1971)





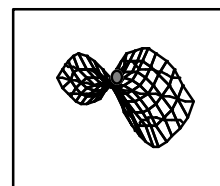
## II. Mesures des aérosols atmosphériques à Lyon (Kasparian et al., 1997b, 1997c, 1997d)

Les aérosols sont aujourd'hui l'une des composantes majeures de la pollution urbaine. Leur impact sur la santé est reconnu. En particulier, on sait que les particules de dimension comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ , sont particulièrement nocives. En effet, elles sont suffisamment petites pour arriver jusqu'aux bronches lors de l'inspiration, mais assez grosses pour y rester piégées à l'expiration. De la sorte, elles constituent un vecteur privilégié des nombreuses substances toxiques adsorbées à leur surface. Par exemple, les particules émises par les moteurs Diesel véhiculent des molécules soufrées et des composés polyaromatiques azotés fortement cancérigènes.

Cependant, du fait de la diversité des particules en taille et en composition, leur mesure est délicate. Les techniques classiques consistent en des prélèvements de particules sur des filtres qui sont ensuite pesés. Une relative sélectivité en taille peut être réalisée en séparant aérodynamiquement les particules lors de l'impaction. Néanmoins, la précision de ces mesures est limitée par les faibles quantités impactées. De plus, cette méthode ne donne pas d'information sur la composition des aérosols. Du fait de cette limitation des mesures, les normes de qualité de l'air sont exprimées en concentration massique de particules par unité de volume, malgré la faible signification de cette quantité quant aux effets sur la santé.

L'alternative principale aux méthodes d'impaction réside dans les techniques d'analyse optique. En particulier, le lidar permet de réaliser des cartes tridimensionnelles des polluants. Mais cette méthode nécessite de disposer d'une hypothèse *a priori* quant à la forme de la distribution de taille et à la composition des aérosols. On utilise alors les mesures lidar pour déterminer la concentration et la taille moyenne de la distribution des particules.

Pour remédier à cette difficulté, nous avons choisi de combiner les mesures d'impaction et le lidar au cours d'une campagne menée à Lyon pendant l'été 1996. La distribution de taille des aérosols atmosphériques a été déterminée par comptage sur les filtres observés au microscope électronique à balayage. Une microanalyse par spectroscopie de fluorescence X atomique a permis de déterminer leur composition. Il reste alors à déterminer la distribution spatiale de la concentration totale par lidar, dont l'interprétation est aidée par les données tirées de l'analyse des filtres.



## 1. PRELEVEMENTS PAR IMPACTION

Le premier volet de l'étude a consisté dans la mesure classique d'aérosols impactés sur des filtres. Une telle mesure a l'avantage de donner un résultat quantitatif, et de permettre une analyse fine des particules impactées. Les résultats présentés ici ont été obtenus en collaboration avec P. Viscardi, du Département d'Écologie Urbaine de la Ville de Lyon, dirigé par le Dr P. Ritter.

### a. Dispositif expérimental

Les prélèvements ont été réalisés par le Département d'Écologie Urbaine de la Ville de Lyon entre août et octobre 1996. Ils sont de deux types. D'une part, des prélèvements classiques sur des analyseurs ponctuels fixes ont permis de recueillir de grandes quantités d'aérosols en vue de leur analyse granulométrique et chimique. Les prélèvements ont été effectués sur le toit d'un immeuble situé rue Garibaldi à Lyon. Cette situation à 20 m environ au dessus du sol en bordure d'une rue très passante (23 500 véhicules/jour et 2 100 véhicules/h à l'heure de pointe du matin) est représentative des aérosols urbains. Les filtres de silicone ont une maille de 0,1  $\mu\text{m}$ .

Dans le même temps, nous avons participé à une campagne épidémiologique européenne. Son but était d'évaluer l'exposition aux aérosols de personnes ayant divers modes de vie, et de corrélérer cette exposition avec leur santé. Elle consiste à confier à chaque sujet une mallette contenant une pompe autonome qui fonctionne en continu pendant 96 h. La pompe maintient un débit d'air de 4  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ , soit 23  $\text{m}^3$  pour l'ensemble de la période de 4 jours, sur un filtre en Téflon qui arrêtent 99,9 % des particules de plus de 0,3  $\mu\text{m}$ . On accumule ainsi un échantillon de particules représentatif de celles auxquelles l'individu est exposé. Simultanément, le sujet remplit un questionnaire sur ses conditions de vie et son emploi du temps et mesure matin et soir sa capacité respiratoire.

Les filtres chargés d'aérosols ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S 800, après dépôt d'une couche d'or pour améliorer la sensibilité. La résolution maximale est de 5 nm. En vue de déterminer la distribution de taille, des images ont été prises à deux grossissements (10 000 x et 1000 x) à des positions choisies au hasard sur les filtres.

Nous avons aussi analysé les zones les plus caractéristiques des filtres par microanalyse par spectroscopie de fluorescence X atomique. L'analyseur est un Cameca Camebax, utilisé sous une tension d'accélération des électrons de 20 kV. Cette technique donne une analyse chimique qualitative d'un volume de quelques dizaines de  $\mu\text{m}^3$  à la surface de l'échantillon. En particulier, elle indique quels sont les éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Nous avons ensuite déterminé la charge en particules des filtres des mallettes portables par réflectométrie. Cette méthode est détaillée plus loin.

### b. Résultats

La figure II.1 présente une vue à faible grossissement d'un filtre de prélèvement placé rue Garibaldi, en milieu urbain. On y voit trois types distincts de particules. Le type le plus abondant correspond à des particules granulaires, réparties de manière homogène sur le filtre. Ces particules forment par endroits des amas de quelques microns de diamètre. Le second type est constitué de particules d'aspect lisse, et dont la taille atteint quelques microns. Enfin, on observe aussi des blocs formant des paillettes ou des lamelles cristallines.



Figure II.1. Vue à faible grossissement d'un filtre de prélèvement d'aérosols en milieu urbain. L'échelle est donnée par le pointillé sous la photo, qui correspond à 30  $\mu\text{m}$

Précisons que la vue présentée sur la figure II.1 a été choisie pour montrer simultanément les trois familles de particules observées. Par contre, elle n'est pas significative de leur abondance relative. Les agrégats d'aspect granulaire sont de loin les plus abondantes. Les paillettes sont au contraire beaucoup plus rares. Ces trois mêmes types de particules apparaissent encore plus clairement sur la figure II.2, qui est une vue du même filtre à un grossissement dix fois plus fort. On note que l'aspect granulaire de la classe dominante est très semblable aux deux échelles présentées. Ceci implique que ces aérosols sont constitués d'agglomérats de particules très fines, eux-mêmes accolés entre eux. Cette description nous suggère que les particules correspondantes auraient une structure fractale, du moins pour les plus petites d'entre elles. Pour les plus grosses particules en agglomérat, on constate par contre que la densité des monomères devient sensiblement constante.

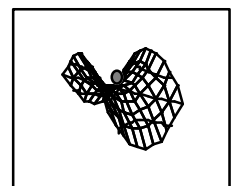




Figure II.2. Vue à fort grossissement d'un filtre de prélèvement d'aérosols en milieu urbain. Les trois types de particules décrits dans le texte y sont visibles

L'observation au microscope électronique à balayage des filtres montre aussi quelques particules atypiques, qui illustrent la variété des aérosols présents dans l'air. À titre d'exemple, la figure II.3 montre l'image d'un amas de virus collectés en même temps que les aérosols atmosphériques.

Les images obtenues au MEB nous ont aussi servi à déterminer la distribution de taille des particules impactées sur les filtres. Outre son importance pour l'évaluation des effets des particules sur la santé, cette information est indispensable pour inverser les signaux lidar décrits dans la partie suivante. En effet, la méthode d'inversion utilisée nécessite de faire des hypothèses sur la relation entre les coefficients d'extinction et de rétrodiffusion de l'atmosphère rencontrée. Connaître la distribution de taille permet de ramener l'atmosphère étudiée lors des mesures lidar à un seul paramètre : la concentration globale en particules.

La distribution de taille est déterminée en comptant sur les images des filtres au MEB les particules préalablement réparties en classes de tailles. Pour assurer une signification statistique aux décomptes effectués, nous avons pris en compte des surfaces de  $6,2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$  (à un grossissement 1000 x) pour les particules de plus de  $3 \mu\text{m}$ , et  $620 \mu\text{m}^2$  (à un grossissement 10 000 x) pour les particules en dessous de cette taille. Ces surfaces correspondent à respectivement 550 grosses et 10500 petites particules décomptées sur les surfaces d'étude. On dénombre seulement quelques grosses particules sur la surface réduite où les petites sont décomptées. Ainsi, on minimise le nombre de petites particules non comptées car placées sous une plus grosse. Nous négligerons donc l'effet minime de décalage de la distribution de taille vers les grosses particules lié à cet effet.

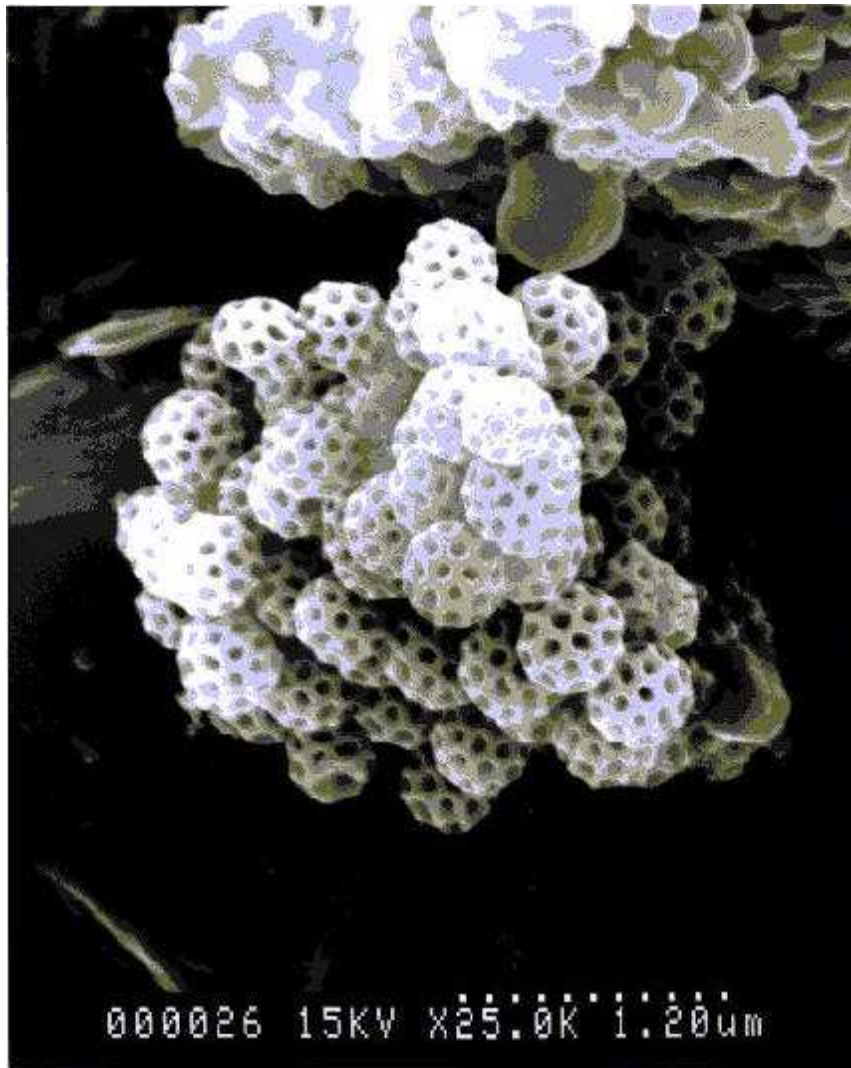
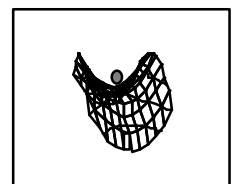


Figure II.3. Image au MEB d'un amas de virus collectés sur un filtre à particule

Compte tenu des conditions de prélèvements et de prise des images MEB, la distribution de taille que nous déterminons est représentative de celle des aérosols atmosphériques entre 0,1 et 20  $\mu\text{m}$  environ. En effet, pour les petites tailles, cet intervalle est limité par la résolution des images du MEB, qui nous empêche de compter les particules plus fines. Inversement, pour les tailles au-delà de 20  $\mu\text{m}$ , la faible concentration des particules limite la signification statistique des comptages effectués.

La figure II.4 montre la distribution de taille des particules prélevées en milieu urbain, en nombre  $n$ , en surface  $S$ , et en masse  $m$ . Cette distribution est bimodale : le premier mode correspond à des particules de 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ce sont les particules d'aspect granulaire qui apparaissent sur les images MEB des filtres. Le second mode est situé autour de 1  $\mu\text{m}$ , il est partagé entre les particules lisses pour environ 40 %, et les agglomérats de grande taille pour 60 %.



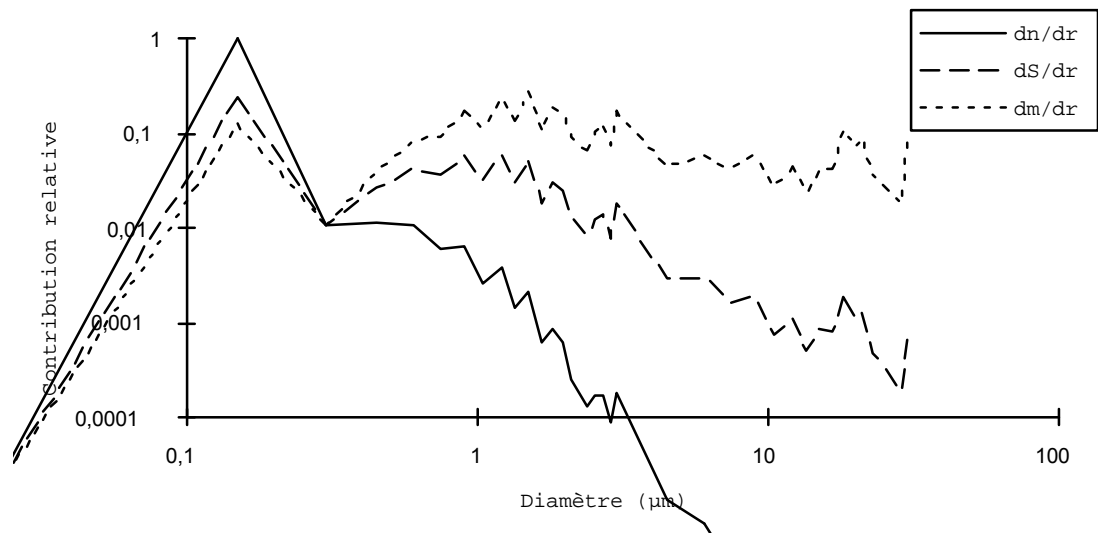


Figure II.4. Distribution de taille en nombre, surface, et masse des particules prélevées sur un filtre en milieu urbain à Lyon

On voit que la distribution en masse favorise énormément les grandes tailles, puisque les 1 % des particules les plus grosses représentent plus de la moitié de la masse. Or, la différence d'aspect au MEB montre les particules constituant ce mode sont différentes des plus petites. Ceci illustre la faible pertinence des normes de qualité de l'air qui portent sur des concentrations massiques. En effet, les effets pour la santé sont plutôt reliés à la densité de particules. À ce propos, la distribution de taille observée ici correspond à une masse moyenne par particule de  $6,8 \cdot 10^{-14}$  g. Pour leur part, les effets catalytiques, ainsi que les sections efficaces utiles pour la télédétection optique, dépendent de la surface disponible. Une comparaison est en cours avec les résultats de prélèvements similaires effectués à Grenoble, afin de déterminer la variabilité d'une ville à l'autre de cette distribution de taille. Si cette variabilité est faible, la distribution de taille de la figure II.4 pourrait être caractéristique des aérosols urbains.

La typologie des particules impactées sur les filtres selon leur apparence au MEB a guidé notre conduite de l'analyse chimique. Nous avons pu vérifier que les spectres de diverses zones d'aspect identique ont effectivement la même réponse à la micro-analyse. De plus, les gros agglomérats granulaires de quelques microns de diamètre ont la même signature que les particules de 0,1 µm. L'homogénéité d'aspect traduit donc bien effectivement une même nature de particules. Les figures II.5, II.6, et II.7 montrent les spectres typiques correspondant respectivement aux particules granulaires, aux grosses particules lisses et arrondies, et aux particules cristallines en paillettes.

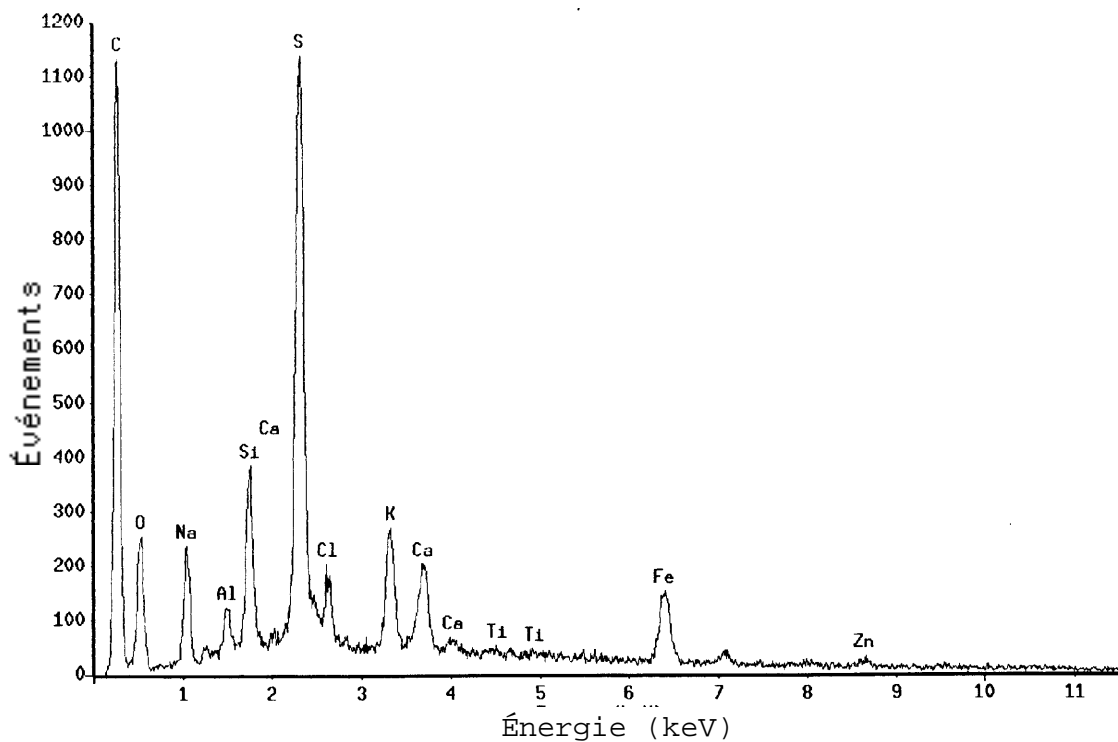


Figure II.5. Spectre de microanalyse d'une zone de filtre correspondant à un agglomérat de particules granulaires de diamètre 0,2  $\mu\text{m}$  environ

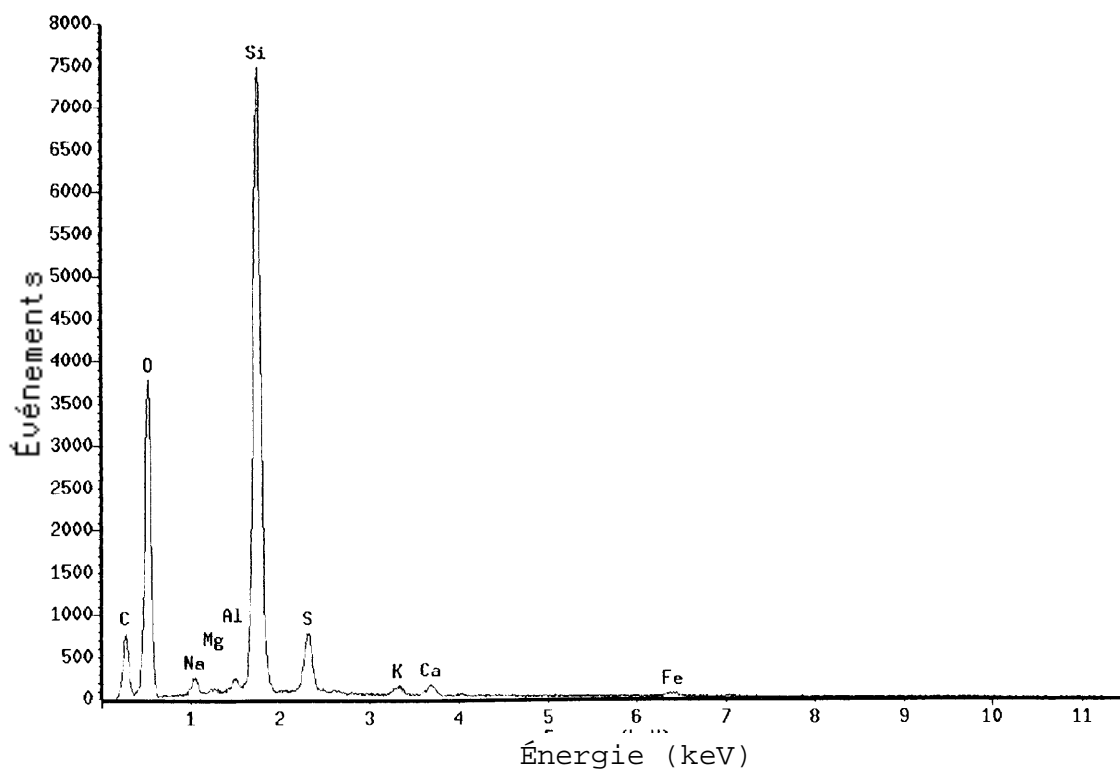
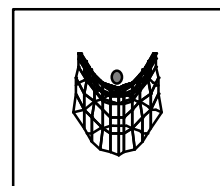


Figure II.6. Spectre de microanalyse d'une zone de filtre correspondant à une particule lisse de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre





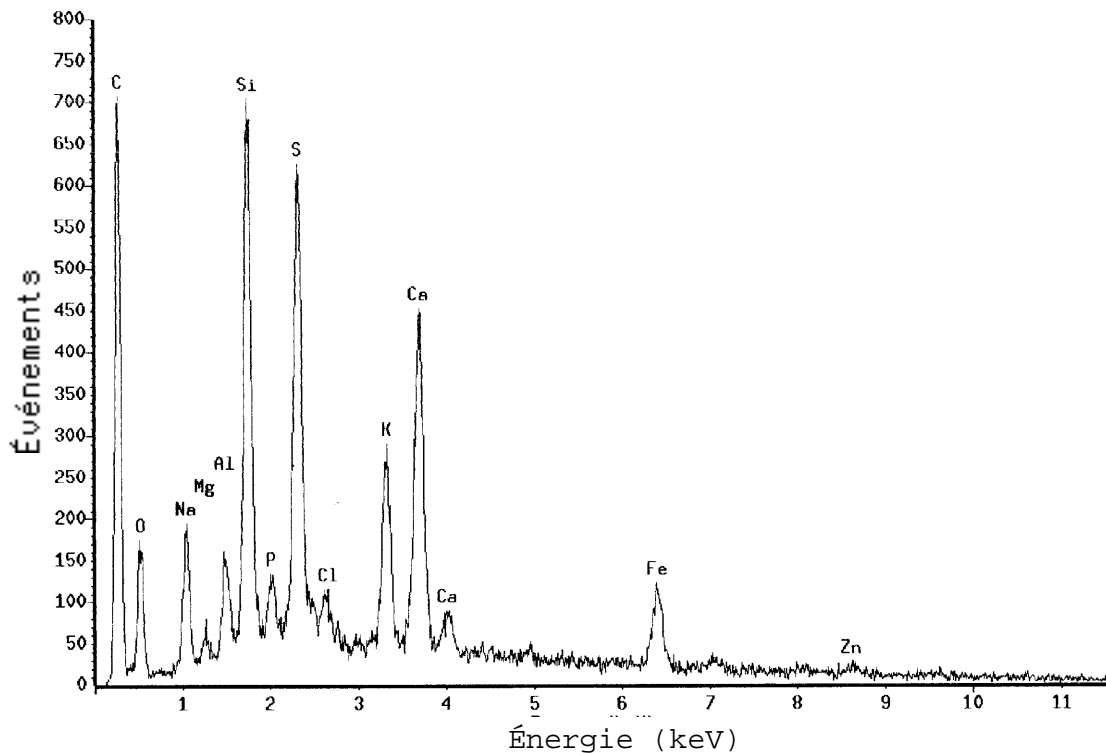


Figure II.7. Spectre de microanalyse d'une zone de filtre correspondant aux particules en paillettes cristallines

Avant de lire ces spectres, il est nécessaire de prendre quelques précautions. D'une part, l'analyse est qualitative. Les intensités observées pour les pics dépendent de la concentration de l'atome correspondant dans la portion d'échantillon soumis à l'analyse, mais aussi de leur section efficace. Or, l'environnement d'un atome influe sur sa section efficace. Des études complémentaires seraient donc nécessaires pour déterminer précisément la structure chimique du voisinage de chaque atome afin d'interpréter quantitativement les données de la micro-analyse. Les intensités des pics d'un même spectre ne peuvent donc pas être comparées entre elles. Par contre, les variations des intensités relatives d'un spectre à l'autre traduisent effectivement des variations des abondances relatives des éléments correspondants.

Par ailleurs, le faisceau d'électrons incident a un diamètre de quelques  $\mu\text{m}$ , ce qui est plus gros que la résolution des images obtenues au MEB, telles que celle montrée sur la figure II.2. De plus, le faisceau pénètre dans le substrat et s'y élargit. Finalement, la dimension caractéristique du volume de mesure est de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$ , comme le montre la figure II.8. Cette zone inclut donc la particule visée, mais aussi la masse de particules granulaires sur laquelle elle est posée, et même le filtre en silicone. De la sorte, les observations sont "polluées" par un signal correspondant à la composition moyenne de l'aérosol impacté, associé au filtre. C'est ainsi que l'on détecte sur tous les spectres les pics caractéristiques du silicium (dont la section efficace est de plus très grande) et du carbone.

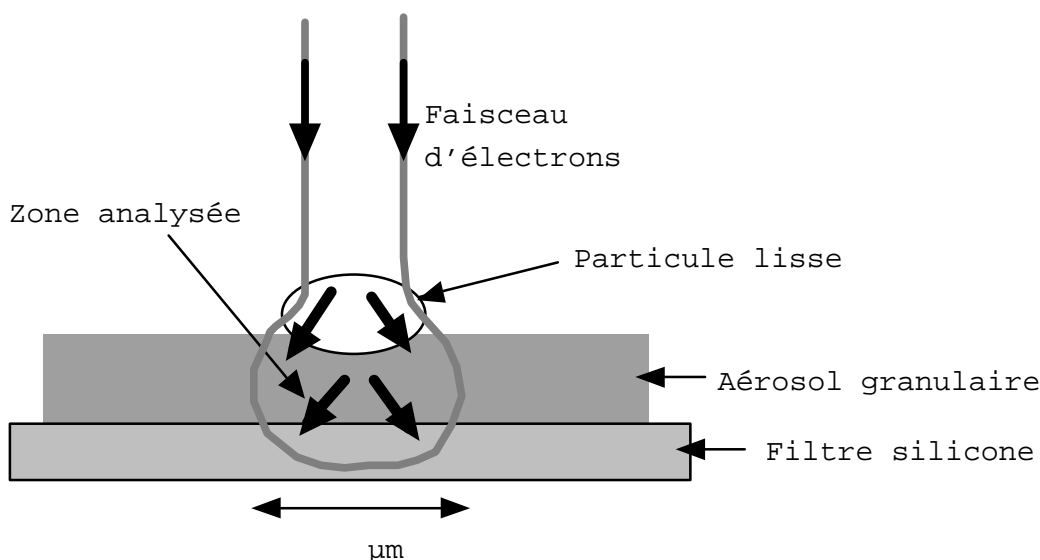
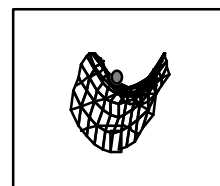


Figure II.8. Schéma de la zone du substrat participant au signal de la micro-analyse

Enfin, l'analyse a été pratiquée quelques jours après les prélèvements. De ce fait, les composés les plus volatils adsorbés à la surface des particules ne sont pas pris en compte. En particulier, on sait (Paputa-Peck *et al.*, 1983) que les aérosols émis par les moteurs Diesel sont chargés de composés polyaromatiques azotés très cancérigènes. Ces espèces ne sont pas mesurées dans nos expériences. De plus, la durée du prélèvement et le délai avant l'analyse permet aux particules de s'aggréger, voire de réagir entre elles sur le filtre. Par exemple, on sait que l'ammoniac réagit avec les acides lors des prélèvements pour former des sels. De même, la formation de gypse après les prélèvements est souvent observée.

Le spectre de la figure II.5, correspondant aux aérosols granulaires, présente un fort signal correspondant au carbone. Il s'agit donc d'aérosols de suie. Cet aérosol est aussi associé à un signal important sur l'élément soufre. Cette association n'est pas surprenante. On sait en effet que les aérosols de suie sont produits par la combustion d'hydrocarbures, en particulier le gazole des moteurs Diesel, et que ces hydrocarbures ont de fortes teneurs en composés soufrés. Les vapeurs soufrées émises sont alors adsorbées sur les particules de suie lors de l'échappement. Par ailleurs, on sait (Gangopadhyay *et al.*, 1991, Lu et Sorensen, 1994) que les particules de suie émises dans les processus de combustion sont fractales, ce qui explique l'aspect granulaire des filtres observés à diverses échelles. Par contre, comme mentionné plus haut, les plus grosses particules sont relativement compactes sur les images MEB des filtres. Or, une description fractale impose que les particules sont d'autant plus lacunaires qu'elles sont grosses. On peut donc suggérer que les particules de grande taille se réarrangent en une disposition plus compacte. Pour ces grosses particules, nous préférons donc la description de Chylek *et al.* (Chylek *et al.*, 1981). Cette description consiste à considérer les particules de suie comme lacunaires et à les caractériser par leurs fractions volumiques de carbone et d'air. Cette fraction volumique est supposée constante sur toute une gamme de taille.



Sur le spectre de la figure II.6, qui correspond aux particules lisses de grand diamètre, le silicium et l'oxygène sont les deux éléments dominants. On peut donc attribuer aux aérosols correspondants la composition de la silice. L'aspect lisse évoque des aérosols éoliens issus de l'érosion des sols, et usés par de nombreuses collisions tout au long de leur trajet avant d'être impactés sur le filtre.

Enfin, le spectre correspondant aux particules cristallines en paillettes, présenté sur la figure II.7, est caractérisé par les éléments aluminium, silicium, calcium, potassium, sodium et fer. Ces éléments évoquent les feldspaths :  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ,  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ,  $\text{Ca}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ . et le mica noir :  $\text{K}(\text{Fe, Mg})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ . Ces interprétations sont confirmées par la forme des cristaux correspondants (Figure II.2) : lamelles subhexagonales pour le mica, cristaux prismatiques aplatis pour les feldspaths (Dercourt et Paquet, 1985). Nous reconnaissons donc ici des particules issues de l'érosion de granit. Il pourrait aussi s'agir de gypse formé après le prélèvement, comme mentionné plus haut.

Les particules impactées sur les filtres issus des mallettes mobiles ont au microscope électronique le même aspect que ceux prélevés dans les sites fixes. L'essentiel de l'aérosol qui y est collecté est constitué de suie. La micro-analyse confirme cette observation, même si la plus faible quantité de particules présentes et la section efficace importante du fluor constitutif des filtres rendent la mesure plus difficile. La principale différence, comme le montre la figure II.9, réside dans la densité de particules. La moindre puissance des pompes portatives et le temps de prélèvement plus réduit limite en effet la quantité de particules collectées. Nous verrons dans le prochain paragraphe que cette faible densité des particules permet sa mesure par réflectométrie. De plus, les particules ont des formes relativement régulières, ce qui nous autorisera à les considérer comme approximativement sphériques. La faible concentration en particules permet de voir les fibres en Téflon du filtre. Les différentes densités de fibres proviennent de la structure tissée du matériau. Cette figure illustre aussi le fait qu'un filtre peut retenir avec une efficacité significative des particules nettement plus fines que la taille de sa maille.

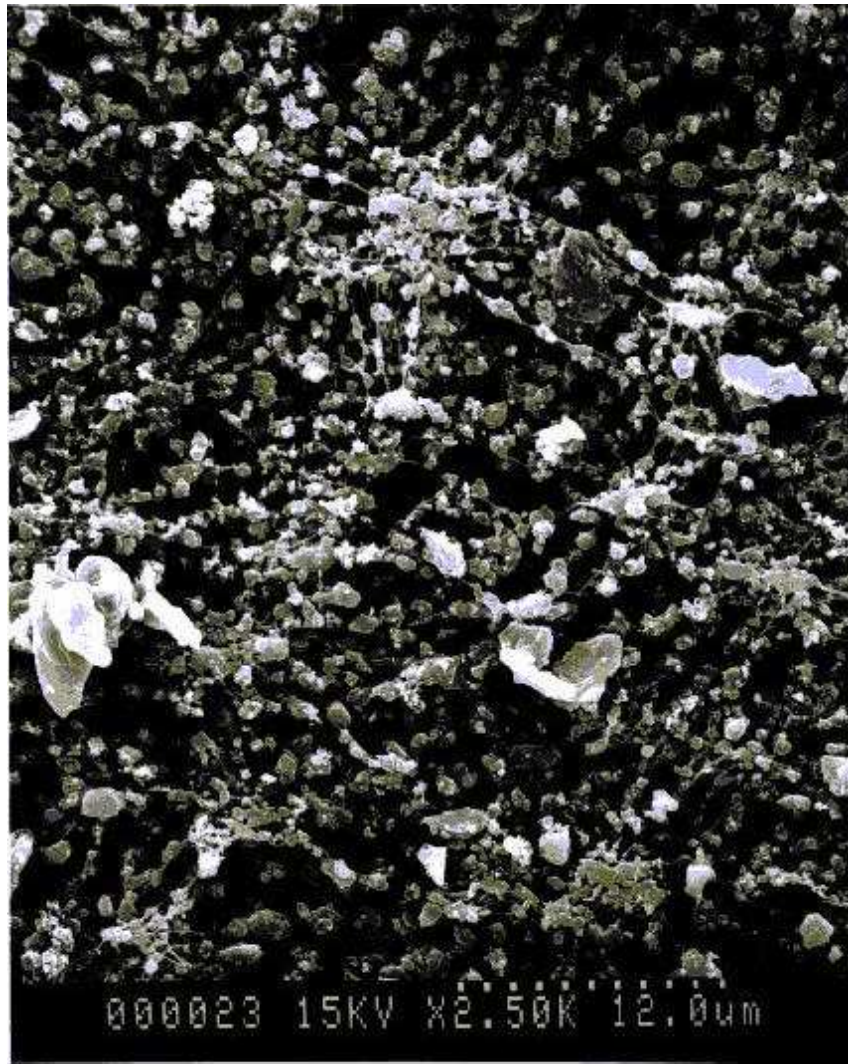
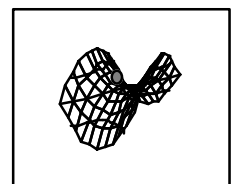


Figure II.9. Image d'un filtre issu d'une mallette mobile.  
Les fibres sur lesquelles sont posées les particules sont la structure du filtre

### c. Discussion

Pour pouvoir évaluer les expositions des divers sujets de l'enquête épidémiologique, il était nécessaire de mesurer la charge en particules des filtres. Mais à cause de problèmes d'électricité statique, il s'est avéré impossible de peser les filtres après le prélèvement. Nous avons donc recouru à une méthode optique par réflectométrie. Le principe en est le suivant. Les filtres vierges sont blancs, ils ont une grande réflectivité qu'il est facile de mesurer. Comme les particules impactées sur les filtres sont essentiellement des particules de suie, nous pouvons donc les considérer comme totalement absorbantes, c'est-à-dire en particulier que leur réflectivité est nulle. Ceci est aussi attesté par l'aspect noir des filtres chargés de particules. La réflectivité d'un filtre chargé sera alors proportionnelle à la part de sa surface qui est libre de particules. Il nous reste alors à relier ce taux de recouvrement à la charge de particules que contient le filtre.

Pour cela, notons  $S_0$  la surface du filtre, que l'on peut supposer quelconque tant que les particules à déposer sont petites devant la taille du filtre. Comme corollaire, nous admettons que le nombre  $n_p$  de particules est grand, ce qui nous autorisera à recourir à un traitement statistique, ainsi qu'à dériver par rapport à  $n_p$ . Nous voulons évaluer l'évolution au cours du temps de la surface du filtre libre de particules,  $S(n_p)$ , en fonction du nombre de particules déposées sur le filtre. Nous considérerons de



plus que le point d'impact des particules nouvellement arrivées sur le filtre est indépendant de la position des aérosols déjà en place.

Pour simplifier le raisonnement, nous considérons dans un premier temps que toutes les particules déposées ont la même surface projetée sur le plan du filtre,  $s$ . Nous verrons ensuite quelles sont les modifications à apporter à notre raisonnement si la distribution de taille n'est pas monomodale. La  $(n_p + 1)$ ème particule se dépose aléatoirement sur le filtre qui est partagé en une surface libre  $S(n_p)$ , et une surface déjà couverte  $S_0 - S(n_p)$ . La surface  $s$  recouverte par la nouvelle particule se répartit donc statistiquement entre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Une surface qui était déjà couverte} \\ \text{Une surface nouvellement couverte} \end{array} \right. , \begin{array}{l} s \cdot \frac{S_0 - S(n_p)}{S_0} \\ s \cdot \frac{S(n_p)}{S_0} \end{array} \quad (\text{II.1})$$

Bien sûr, seule la seconde composante intervient dans l'évolution du taux de couverture :

$$\frac{dS(n_p)}{dn_p} = -s \cdot \frac{S(n_p)}{S_0} \quad (\text{II.2})$$

La résolution de cette équation différentielle nous donne l'expression de  $S(n_p)$  :

$$S(n_p) = S_0 \cdot e^{-\frac{s}{S_0} \cdot n_p} \quad (\text{II.3})$$

Rappelons que cette expression statistique de  $S(n_p)$  n'a de sens que pour les grandes valeurs de  $n_p$ .

Si la taille des particules n'est pas constante, on procède de même pour chaque taille et on intègre les équations différentielles analogues à (II.2) sur la distribution de taille  $N(r)$  :

$$\frac{dS(n_p)}{dn_p} = \frac{\int_0^{+\infty} \tilde{N}(r) \cdot s(r) \cdot dr}{\int_0^{+\infty} \tilde{N}(r) \cdot dr} \cdot \frac{S(n_p)}{S_0} = \bar{s} \cdot \frac{S(n_p)}{S_0} \quad (\text{II.4})$$

où  $\bar{s}$  est la moyenne de  $s$  sur la distribution de taille.  $s(r)$  représente la surface des particules sur le filtre, en fonction de leur taille. Par exemple, pour des particules sphériques de rayon  $r$ , on a  $s = \pi \cdot r^2$ . Dans notre cas, les images obtenues au microscope électronique à balayage (présentées sur la figure II.9) montrent que les particules ne sont pas strictement sphériques. Mais il s'agit seulement de s'intéresser à l'extinction. On peut donc définir un rayon équivalent, comme expliqué au paragraphe I.6.a. On se ramène ainsi au cas d'une distribution de particules sphériques. L'équation différentielle (II.4) s'intègre alors en :

$$S(n_p) = S_0 \cdot e^{-\frac{\int_0^{+\infty} N(r) \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{\int_0^{+\infty} N(r) \cdot dr} \cdot \frac{n_p}{S_0}} = S_0 \cdot e^{-n_p \cdot \frac{\bar{s}}{S_0}} \quad (\text{II.5})$$

Par conséquent, si l'on note  $R_0$  la réflectivité du filtre vierge, un filtre portant  $n_p$  particules a une réflectivité  $R(n_p)$  donnée par :

$$R(n_p) = R_0 \cdot e^{-\frac{\int_0^{+\infty} N(r) \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{\int_0^{+\infty} N(r) \cdot dr} \cdot \frac{n_p}{S_0}} = R_0 \cdot e^{-n_p \cdot \frac{\bar{s}}{S_0}} \quad (\text{II.6})$$

Cette expression peut aussi être vue comme étant celle de la loi de Beer-Lambert, les particules de l'aérosol étant toutes projetées sur un plan orthogonal à la direction de propagation de la lumière,

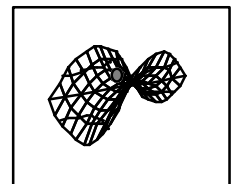
celui du filtre. On en déduit, en fonction de la réflectivité mesurée pour les filtres chargés, le nombre de particules et la masse  $m_a$  d'aérosols impactés sur le filtre :

$$\begin{cases} n_p = -\frac{S_0}{\bar{s}} \cdot \ln\left(\frac{R}{R_0}\right) \\ m_a = -\frac{4}{3} \cdot S_0 \cdot \frac{\int_0^{+\infty} N(r) \cdot \rho(r) \cdot r^3 \cdot dr}{\int_0^{+\infty} N(r) \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr} \cdot \ln\left(\frac{R}{R_0}\right) = -\frac{\bar{m}}{\bar{s}} \cdot S_0 \cdot \ln\left(\frac{R}{R_0}\right) \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

où  $\bar{m}$  est la masse moyenne de la distribution de taille.

Nous avons aussi calculé la variation de la réflectivité en fonction de la charge du filtre par une simulation numérique. Pour cela, nous avons utilisé une méthode de Monte-Carlo. Cette méthode est utile dans le cas d'un phénomène macroscopique complexe dont le mécanisme peut se décrire comme une succession aléatoire d'événements microscopiques dont on peut modéliser la loi de probabilités. Dans notre cas, nous cherchons à décrire la couverture du filtre par les particules. Pour cela nous savons que le taux de couverture dépend de la position des impacts successifs des aérosols incidents, et nous supposons que tous les points d'impact sur le filtre sont équiprobables. Il ne reste alors qu'à tirer une séquence aléatoire d'impacts de particules et à enregistrer l'évolution du taux de couverture. On répète ensuite cette expérience numérique jusqu'à ce que les données accumulées soient statistiquement significatives.

La figure II.10 illustre le résultat d'une telle simulation en le comparant au calcul analytique. Le calcul analytique étant explicite et exact, il n'est pas surprenant que les deux courbes soient superposées. Afin de donner une courbe indépendante de la distribution de taille, nous avons exprimé le nombre de particules par l'intermédiaire du taux de couverture moyen. Ce taux est le nombre  $\bar{s} \cdot n_p / S_0$  de monocouches que l'on observerait sur le filtre si les particules étaient rangées de manière homogène à la surface. Un taux de couverture supérieur à 1 correspond ainsi à une charge en aérosols qui formerait plus d'une "monocouche" de particules sur le filtre. Néanmoins, lors de l'impaction aléatoire des particules, certaines se superposent, ce qui conduit à une réflectivité non-nulle. Ainsi, on observe sur la figure que la réflectivité reste significative même pour des taux de couverture importants. Ainsi, jusqu'à environ 3 ou 4 "monocouches équivalentes", la réflectivité du filtre reste significative, de l'ordre de 5 à 10 %. On pourra donc en déduire sa charge en aérosols. Néanmoins, la relation logarithmique entre le nombre de particules présentes sur le filtre et sa réflectivité donne une précision d'autant meilleure que la charge du filtre est faible. La figure II.9 montre que cette condition est bien réalisée dans notre cas.



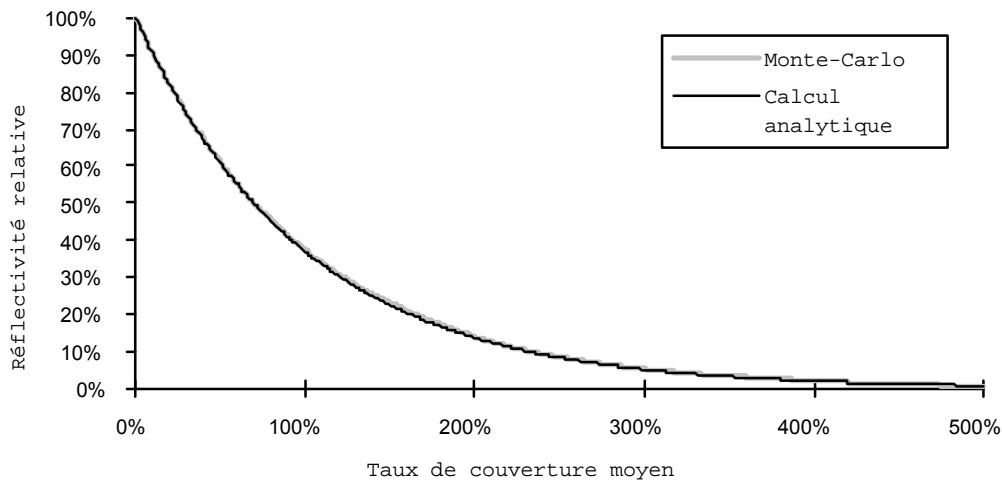


Figure II.10. Calcul de la réflectivité d'un filtre (rapporté à celle d'un filtre vierge) en fonction de son taux de couverture moyen en particules

Pour appliquer à nos filtres la méthode décrite ci-dessus, nous avons déterminé la distribution de taille des particules impactées sur l'un d'entre eux, par la même méthode que précédemment. Nous en tirons la surface moyenne par particule :  $\bar{s} = 3,3 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$ . L'expression (II.7) donne alors la densité de particules sur le filtre. Pour vérification, les particules ont été aussi comptées sur l'un des filtres : les résultats des deux méthodes coïncident à 20 % près, ce qui est très satisfaisant.

La question de la détermination de la masse de particules impactées est plus délicate. Elle est le principal facteur d'incertitude dans l'exploitation des résultats, et en particulier dans la comparaison avec les résultats obtenus par d'autres méthodes. Par contre, l'erreur éventuelle est systématique. Les valeurs issues de cette méthode sont donc comparables entre elles. Le calcul de la masse demande en effet l'estimation de la densité des particules impactées. Pour cela, nous les considérons comme des particules de graphite, dont nous avons vu qu'elles sont lacunaires (Chylek *et al.*, 1981), avec une fraction volumique  $\phi \sim 50\%$ . Par ailleurs, notre méthode de comptage nous a conduits à attribuer aux particules le rayon de la sphère la plus petite dans laquelle ils peuvent s'inscrire. Leur volume réel est donc surestimé. Nous pondérons donc la densité du graphite  $\rho = 2 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \mu\text{m}^{-3}$  par un facteur 0,2, ce qui nous donne une masse volumique effective  $\rho_{\text{eff}} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ g} \cdot \mu\text{m}^{-3}$ . La masse moyenne pour notre distribution de taille est alors  $\bar{m} = 7,2 \cdot 10^{-15} \text{ g}$  par particule.

Les mesures de la réflectométrie sur les divers filtres montrent une grande disparité : de 5 à 30 % de celle des filtres nus. Cette forte variabilité traduit les variations des densités d'aérosols d'un filtre à l'autre, que l'on voit aussi par l'observation de leur couleur plus ou moins grise. On peut alors utiliser l'expression (II.7) pour estimer la charge d'aérosols portée par chaque filtre. Une autre méthode consiste à déterminer la masse d'aérosols sur le filtre témoin et à utiliser cette valeur pour effectuer une correction sur les masses calculées par la première méthode. Les résultats des deux méthodes coïncident à 20 % près, ce qui est très satisfaisant.

La figure II.11 montre le résultat de ces calculs, comparés aux données hebdomadaires de deux stations de mesures fixes du réseau Coparly de surveillance de la qualité de l'air. Les masses d'aérosols mesurées sur les filtres mobiles s'échelonnent entre 150 et presque 400  $\mu\text{g}$  par filtre, ce qui correspond à une concentration moyenne sur quatre jours en aérosols de 6,5 à 17  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  dans l'air respiré par les porteurs des mallettes. Ces valeurs sont nettement inférieures aux maxima recommandés par l'O.M.S., qui s'établissent à 70  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  en moyenne sur 24 h et 40  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  en moyenne annuelle (Blacque Belair *et al.*, 1991). Mais les mesures ont été effectuées dans une période

très favorable, entre fin août et début septembre. En particulier, la circulation automobile était très faible. Il serait donc intéressant de réaliser les mêmes mesures à diverses périodes de l'année pour évaluer l'influence de la variabilité temporelle de la concentration en particules.

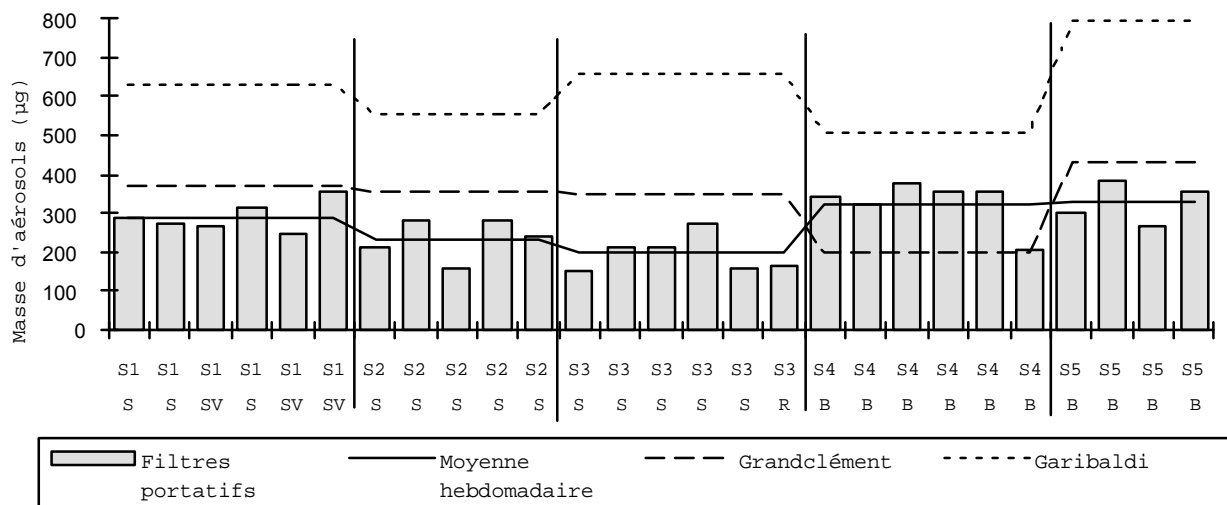


Figure II.11. Masses d'aérosols mesurées à Lyon pour le pompage de 23 m<sup>3</sup> d'air. L'histogramme correspond aux filtres portés pendant 4 jours par les volontaires. Les courbes reprennent la moyenne des résultats d'une même semaine, ainsi que les mesures simultanées aux stations fixes du réseau Coparly en deux points situés en centre-ville (Garibaldi) et en zone résidentielle (Grandclément).

La semaine de mesure et l'activité dominante du volontaire sont indiquées sous l'histogramme, selon le code :

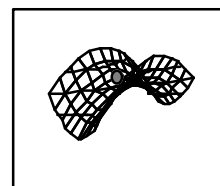
- S : Travail sédentaire en bureau à temps plein -
- V : Déplacements en ville -
- B : Chauffeur de bus
- R : Retraité, habitant une villa à Lyon

Si l'on compare les mesures entre elles, on note une très grande variabilité interindividuelle dans l'exposition aux aérosols. Malgré cette dispersion des résultats et l'échantillon restreint qui affaiblit la signification statistique des mesures, on peut extraire certaines tendances.

Tout d'abord, la corrélation entre l'exposition aux aérosols et la concentration en aérosols mesurée dans les stations fixes semble faible. En témoignent par exemple les deux moyennes presque identiques des conducteurs de bus alors que les stations fixes enregistrent simultanément une forte augmentation de la concentration en aérosols atmosphériques. De même, entre les semaines 1 et 3, des mesures fixes sensiblement égales sont associées à une exposition des sujets en baisse de presque 50 %.

On note par ailleurs que les mesures fixes du réseau Coparly semblent donner des valeurs globalement supérieures aux mesures des filtres portatifs, ce qui signifierait que la concentration en aérosols soit plus importante à l'extérieur qu'à l'intérieur des bâtiments. Néanmoins, il faut examiner cette comparaison avec beaucoup de prudence. Les conditions de prélèvements sont en effet différentes. Surtout, les masses déterminées pour les filtres mobiles dépendent, on l'a vu, de notre estimation sur la masse volumique des aérosols impactés, qui est délicate.

L'activité semble être un facteur dominant dans l'exposition aux aérosols. Les chauffeurs de bus respirent en moyenne 35 % plus de particules que les autres volontaires. Si l'on suppose que cette différence est uniquement due à leur





activité professionnelle, cela signifie que durant leurs heures de travail, ils respirent 2 à 2,5 fois plus de particules qu'un employé de bureau. Par ailleurs, les 10 personnes les plus exposés sont 8 chauffeurs de bus et 2 volontaires déclarant effectuer des déplacements en ville. Inversement, le seul retraité de l'échantillon est aussi l'un des moins exposés. Il apparaît donc que les déplacements motorisés sont une cause majeure d'exposition aux aérosols. Nous rapprochons ce fait de la constatation selon laquelle les aérosols prélevés sont essentiellement des suies attribuées aux émissions Diesel : les aérosols urbains semblent essentiellement liés à l'automobile.

Une grande variabilité demeure dans les résultats, même entre sujets de même profession. Pour se démarquer du bruit statistique, il serait nécessaire d'une part d'agrandir l'échantillon. Cet élargissement sera fait par la consolidation des résultats obtenus simultanément dans diverses villes européennes. Par ailleurs, pour interpréter plus avant les différences entre individus, il nous faudrait disposer d'informations plus précises sur leur mode de vie, concernant leur habitat ou le tabagisme en particulier. Ces informations ont été recueillies pendant la campagne, elles sont en cours d'analyse par les organisateurs de l'enquête épidémiologique.

En conclusion, les prélèvements de particules montrent que les aérosols urbains à Lyon sont essentiellement constitués de suie. Les plus petites particules ont une structure fractale, tandis que les plus grosses ont des fractions volumiques d'air et de carbone constante avec la taille. On observe aussi dans une moindre mesure des particules d'origine minérale, notamment de la silice et des débris de granite. Simultanément, une enquête épidémiologique a permis de mettre en évidence la variabilité de l'exposition individuelle aux aérosols en fonction du mode de vie. En particulier, le temps passé sur la route semble être le facteur le plus significatif. Le rôle de l'automobile dans les expositions est ainsi mis en valeur.

## 2. MESURES A DISTANCE PAR LIDAR

Les prélèvements de particules sur des filtres donnent des informations détaillées sur la concentration et la composition des aérosols atmosphériques. Mais elles ne donnent qu'une mesure peu résolue en temps. En effet, les temps de prélèvements sont de quelques jours afin de recueillir des quantités suffisantes pour l'analyse. Par ailleurs, les prélèvements ne donnent pas accès à la répartition géographique des aérosols. Ils sont en effet représentatifs soit de leur lieu de prélèvement, soit des déplacements du porteur des mallettes-pompes.

Afin d'avoir accès à la dynamique de la pollution urbaine par les aérosols, nous avons donc effectué des mesures par lidar de la concentration en aérosols au dessus de Lyon pendant l'été 1996. Ces mesures sont complémentaires des mesures ponctuelles. En effet, elles permettent de cartographier en trois dimensions la concentration en aérosols atmosphériques et de suivre son évolution temporelle. Simultanément, l'inversion des signaux lidar tire parti des données issues des prélèvements classiques.

### a. Principe du lidar

Le Lidar (Fiocco et Smullin, 1963) (acronyme signifiant *LIght Detection And Ranging*, Détection et mesure par la lumière) est apparu quelques années seulement après l'apparition des premiers lasers (Mayman, 1960, Shawlow et Townes, 1958). Son principe est présenté sur la figure II.12. Une impulsion laser est envoyée dans l'atmosphère, et la lumière rétrodiffusée est collectée sur un télescope, avec une détection résolue en temps.

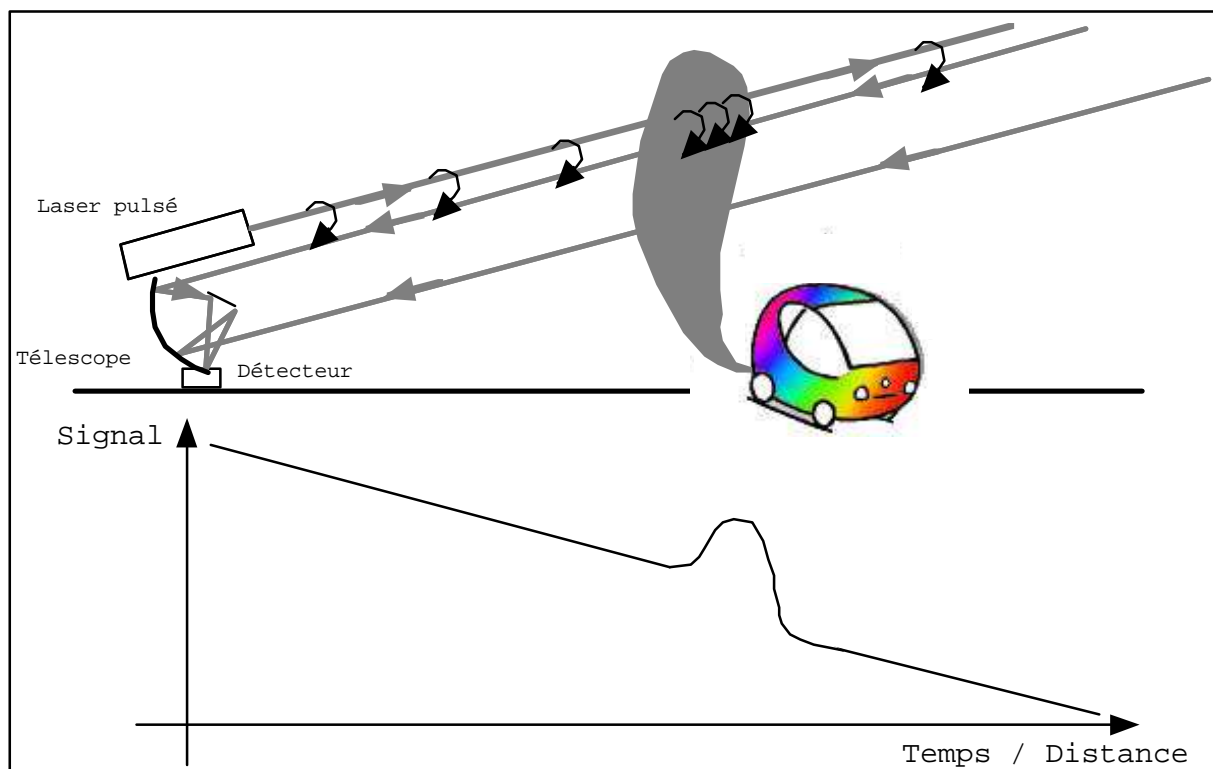
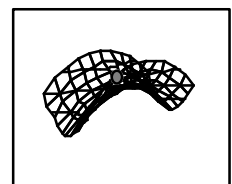


Figure II.12. Principe du lidar

Le signal reçu à un instant donné est donc caractéristique du coefficient de rétrodiffusion  $\beta$  à la distance correspondante ainsi que du coefficient d'extinction  $\alpha$  sur le chemin de la lumière à l'aller comme au retour. Plus précisément, si l'on néglige la diffusion multiple, le retour lidar linéaire est donné dans le cas général par l'équation lidar (Measures) :



$$E(\lambda, R) = E_L \cdot \xi(\lambda, R) \cdot e^{-\int_0^R \alpha(\lambda_L, R') dR'} \cdot e^{-\int_0^R \alpha(\lambda, R') dR'} \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot \beta(\lambda_L, \lambda, R) \cdot \frac{c \cdot \tau_d}{2} \quad (\text{II.8})$$

où  $E(\lambda, R)$  est le signal provenant de la distance  $R$ , en fonction de la puissance laser  $E_L$ , du coefficient de rétrodiffusion  $\beta(\lambda_L, \lambda, R)$  pour le processus étudié, produit une radiation à la longueur d'onde  $\lambda$  sous une longueur d'onde incidente  $\lambda_L$ , et des coefficients d'extinction à la longueur d'onde incidente  $\alpha(\lambda_L, R)$  et à la longueur d'onde diffusée  $\alpha(\lambda, R)$ . Le facteur géométrique  $\xi(\lambda, R)$  tient en particulier compte du recouvrement entre le faisceau laser et le cône de détection du télescope, ainsi que de la réponse spectrale du détecteur.  $A_0 / R^2$  est le champ de vue du dispositif de collecte, tandis que  $c$  et  $\tau_d$  sont respectivement la vitesse de la lumière et la durée d'impulsion.

Notons aussi que la technique dite DIAL (pour *Differential Absorption Lidar*, lidar à absorption différentielle) permet aussi de mesurer sélectivement la concentration de polluants gazeux. Pour cela, elle compare les signaux lidar à deux longueurs d'onde très proches l'une de l'autre, situées l'une sur une raie d'absorption du polluant étudié, et l'autre à côté de cette raie. Nous envisagerons une transposition de cette méthode aux différences dans la diffusion de la lumière par les aérosols selon la durée de l'impulsion au paragraphe IV.3.e Néanmoins, nous ne détaillerons pas la méthode DIAL ici, car elle n'est pas utilisée dans le cadre de ce travail.

Le problème de l'interprétation de signaux lidar revient à inverser l'équation lidar (II.8). Ce problème inverse est ardu à cause de la forme intégrale de l'expression à inverser. De plus, on se trouve en présence de deux quantités à déterminer, les coefficients d'extinction et de rétrodiffusion à chaque distance. Il est donc indispensable d'effectuer des hypothèses sur  $\alpha$  et  $\beta$  afin de permettre un traitement du signal lidar.

Si l'on note comme précédemment  $E(R)$  le signal reçu sur le détecteur correspondant à une distance  $R$ , on peut en extraire le facteur d'atténuation dû à la divergence en définissant la quantité :

$$S(R) = \ln(R^2 \cdot E(R)) \quad (\text{II.9})$$

En dérivant cette quantité, on a :

$$\frac{dS}{dR} = \frac{d\beta}{\beta \cdot dR} - 2 \cdot \alpha \quad (\text{II.10})$$

Cette équation est à la base de la méthode des pentes (Collis, 1966, Viezee *et al.*, 1969), qui consiste à supposer que l'atmosphère est homogène par zones. Dans chaque zone homogène, on peut ainsi négliger le terme en  $\beta$  de l'équation (II.10) et écrire :

$$\alpha = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dS}{dR} \quad (\text{II.11})$$

Mais l'atmosphère est loin d'être homogène partout. Ainsi, dans un cumulo-nimbus, la densité de gouttelettes varie d'un facteur 3 sur quelques centaines de mètres (Pruppacher et Klett, 1978), comme l'illustre la figure II.13. Le cas des brouillards est encore plus extrême. La densité de gouttelettes peut varier de deux ordres de grandeur sur des petites échelles de distance (Pruppacher et Klett, 1978).

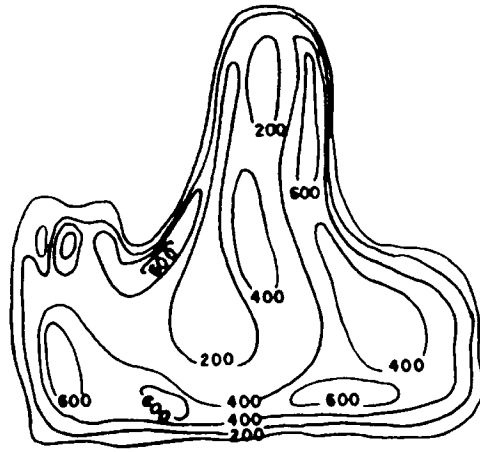


Figure II.13. Variation des densités de particules dans un cumulus (Pruppacher et Klett, 1978). Les lignes iso-concentration sont graduées en  $\text{cm}^{-3}$

La méthode des pentes est alors basée sur des hypothèses peu réalistes. On doit donc tenir compte de la variation de  $\beta$ . Pour pouvoir conserver une expression analytique de la solution, on doit postuler une relation entre  $\alpha$  et  $\beta$ . En particulier, Klett (Klett, 1981, Klett, 1985) a proposé d'utiliser la relation :

$$\beta = B_0 \cdot \alpha^k \quad (\text{II.12})$$

où  $B_0$  est une constante et  $k$  est généralement compris entre 0,67 et 1 (Curcio et Knestrick, 1958, Fenn, 1966, Twomey et Howell, 1965). L'équation différentielle (II.10) s'écrit alors :

$$\frac{dS}{dR} = \frac{k}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dR} - 2 \cdot \alpha \quad (\text{II.13})$$

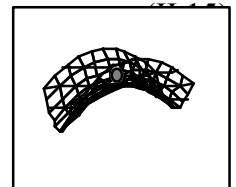
Cette équation de Bernoulli s'intègre en :

$$\alpha(R) = \frac{e^{\frac{S(R)-S(R_0)}{k}}}{\frac{1}{\alpha(R_0)} - \frac{2}{k} \cdot \int_{R_0}^R e^{\frac{S(R')-S(R_0)}{k}} \cdot dR'} \quad (\text{II.14})$$

Dans cette expression,  $R_0$  est un point où l'on suppose connaître la valeur de  $\alpha$ . *A priori*, le choix du point  $R_0$  est arbitraire. Dans la pratique, la Méthode de Klett (Klett, 1981, Klett, 1985) consiste à choisir le point de référence au-delà de la zone d'étude. En effet, à cause de l'atténuation,  $S$  est une fonction décroissante de  $R$  partout sauf aux points où  $\beta$  augmente rapidement. Comme  $\alpha$  reste du même ordre de grandeur, le dénominateur doit lui aussi décroître rapidement lorsque  $R$  augmente. Si l'on procédait par  $R$  croissants à partir de 0, le coefficient d'extinction s'exprimerait comme la différence de deux quantités de grandes valeurs. Les erreurs se propageraient donc très rapidement et la solution divergerait. Au contraire, si l'on procède par valeurs de  $R$  décroissantes, les erreurs dans l'estimation de  $\alpha(R)$  se réduisent à mesure que l'on se rapproche de l'origine.

Pour mesurer la concentration en aérosols, il est nécessaire de s'affranchir de la diffusion Rayleigh par les molécules de gaz. Pour cela, on introduit la quantité :

$$T(R) = S(R) - S(R_0) + 2 \cdot \int_R^{R_0} \beta_R \cdot \left( \frac{1}{B_{\text{Rayleigh}}} - \frac{1}{B_{\text{Mie}}} \right)$$



Dans cette définition, les indices Rayleigh et Mie correspondent bien entendu à la diffusion moléculaire et à celle des aérosols. Les quantités  $B_i$  sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} B_{Rayleigh} = \frac{\beta_{Rayleigh}}{\alpha_{Rayleigh}} = \frac{3}{8 \cdot \pi} \\ B_{Mie} = \frac{\beta_{Mie}}{\alpha_{Mie}} = \left( B_0 \cdot \beta_{Mie}^{k-1} \right)^{\frac{1}{k}} \end{array} \right. \quad (II.16)$$

$T$  se dérive alors par rapport à la distance sous une forme similaire à celle de l'équation (II.13) :

$$\frac{dT}{dR} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\beta}{dR} - \frac{2 \cdot \beta}{B_p} \quad (II.17)$$

qui se résout de manière similaire :

$$\beta(R) = \frac{e^{T(R)}}{\frac{1}{\beta_{Mie}(R_0)} + 2 \cdot \int_R^{R_0} e^{\frac{T(R')}{B_{Mie}}} \cdot dR'} \quad (II.18)$$

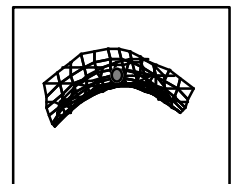
C'est sous cette forme que nous utilisons l'algorithme de Klett pour l'inversion de nos signaux.

#### b. Dispositif expérimental

Le système lidar utilisé pour nos mesures d'aérosols est schématisé sur la figure II.15. La source laser est un système Titane:Saphir en mode déclenché pompé par lampes à décharges. Il produit des impulsions d'une durée de 20 à 50 ns et d'énergie 150 mJ par impulsion, à la fréquence de 10 Hz. La longueur d'onde est sélectionnée par trois prismes : elle est accordable entre 700 et 950 nm, et la largeur de bande est de 0,1 nm. Le laser pompe un cristal de KDP utilisé comme doubleur, qui produit des impulsions de 5 à 10 mJ dans la seconde harmonique. Pour respecter les normes de sécurité oculaire (Figure II.14) nous travaillons à 399 nm. De plus, le laser a une divergence de 1 mrad, ce qui correspond à un diamètre de faisceau de 2 m à une distance de 1 km. Le télescope est de type Cassegrain, avec une ouverture de 400 mm et une focale de 1200 mm. La détection est assurée par un photomultiplicateur placé directement au foyer du télescope, et le signal est enregistré sur un oscilloscope numérique de bande passante 1 MHz.

t(s)\ l(nm)	<10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup> à 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup> à 1,8·10 <sup>-5</sup>	1,8·10 <sup>-5</sup> à 5·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup> à 10	10 à 1000	1000 à 10000	10 <sup>4</sup> à 3·10 <sup>4</sup>
200 à 302,5	3·10 <sup>10</sup> W/m <sup>2</sup>	30 J/m <sup>2</sup>						
302,5 à 315		C2 J/m <sup>2</sup> si t>T1 C1 J/m <sup>2</sup> si t<T1				C2 J/m <sup>2</sup>		
315 à 400		C1 J/m <sup>2</sup>				10 <sup>4</sup> J/m <sup>2</sup>	10 W/m <sup>2</sup>	
400 à 550	5·10 <sup>6</sup> W/m <sup>2</sup>	5·10 <sup>-3</sup> J/m <sup>2</sup>	18·t <sup>0,75</sup> J/m <sup>2</sup>	100 J/m <sup>2</sup>		10 <sup>-2</sup> W/m <sup>2</sup>		
550 à 700				18·t <sup>0,75</sup> J/m <sup>2</sup> si t<T <sub>2</sub> 10 <sup>-2</sup> ·C <sub>3</sub> J/m <sup>2</sup> si t>T <sub>2</sub>		10 <sup>-2</sup> ·C <sub>3</sub> W/m <sup>2</sup>		
700 à 1050	5·10 <sup>6</sup> ·C <sub>4</sub> W/m <sup>2</sup>	5·10 <sup>-3</sup> ·C <sub>4</sub> J/m <sup>2</sup>	5·10 <sup>-3</sup> ·C <sub>4</sub> ·t <sup>0,75</sup> J/m <sup>2</sup>			3,2·C <sub>4</sub> W/m <sup>2</sup>		
1050 à 1400	5·10 <sup>7</sup> W/m <sup>2</sup>	5·10 <sup>-2</sup> J/m <sup>2</sup>		90·t <sup>0,75</sup> J/m <sup>2</sup>		16 W/m <sup>2</sup>		
1400 à 10 <sup>6</sup>	10 <sup>11</sup> W/m <sup>2</sup>	100 J/m <sup>2</sup>	5600·t <sup>0,25</sup> J/m <sup>2</sup>		1000 W/m <sup>2</sup>			
		C <sub>1</sub> = 5,6·10 <sup>3</sup> ·t <sup>0,25</sup>			T <sub>1</sub> = 10 <sup>0,8·(λ-295)</sup> ·10 <sup>-15</sup>			
		C <sub>2</sub> = 10 <sup>0,2·(λ-295)</sup>			T <sub>2</sub> = 10 <sup>0,02·(λ-550)</sup> ·10			
		C <sub>3</sub> = 10 <sup>0,015·(λ-550)</sup>			C <sub>4</sub> = 10 <sup>((λ-700)/500)</sup>			

Figure II.14. Normes de sécurité oculaire pour les lasers (norme DIN/VDE O837)



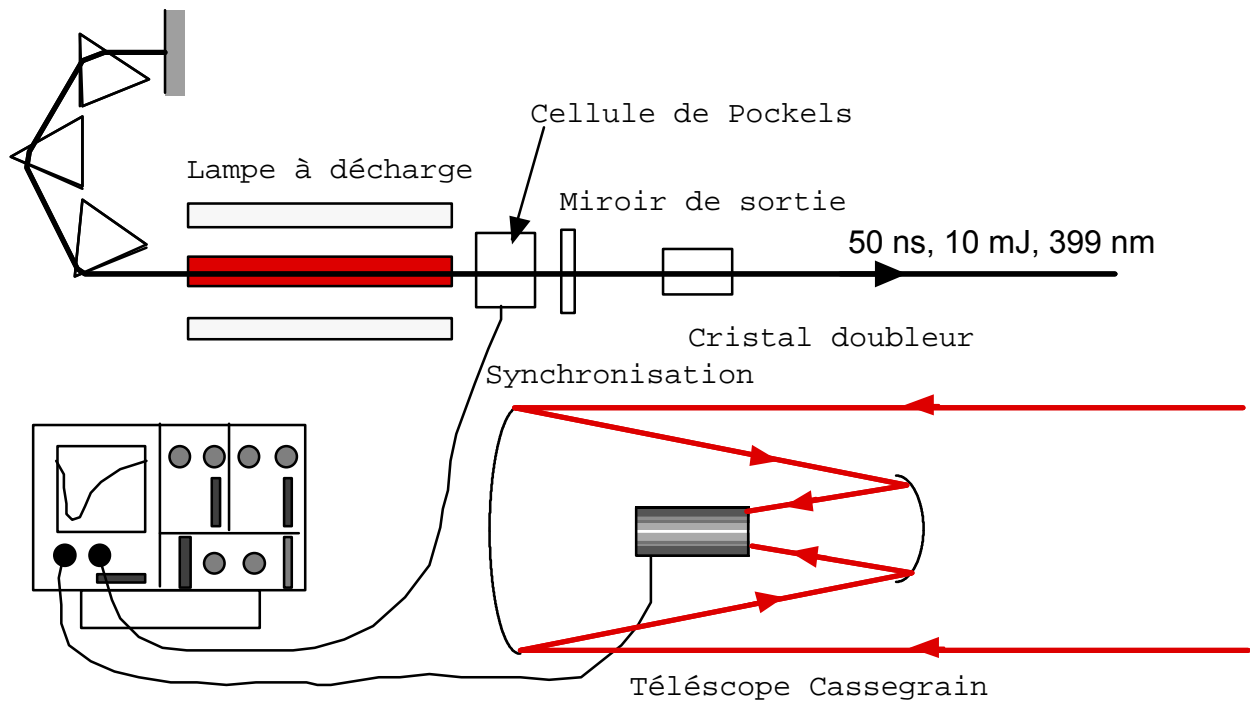


Figure II.15. Schéma de principe de notre système lidar

Les mesures ont été effectuées depuis le toit d'un bâtiment situé environ 20 m au dessus du sol, au nord de Lyon. Les mesures, dont la portée est de 3 km environ, ont été effectuées essentiellement dans la direction des azimuts 180, 203, et 237°. La première direction est dirigée vers un quartier résidentiel et industriel, la seconde au centre-ville où la circulation est dense, et la troisième passe au-dessus du campus, puis d'un parc, et du Rhône. Les mesures sont de deux types. D'une part, nous avons effectué des mesures en continu sur 24 h lors d'alarmes-smog. Par ailleurs, nous avons mesuré la concentration d'aérosols au cours de la journée, de manière routinière tout au long du mois d'août.

### c. Développement d'un nouveau modèle incluant les particules fractales pour l'inversion lidar

Comme nous l'avons vu au paragraphe a, la méthode de Klett nécessite de paramétrer la relation (II.12) entre les coefficients d'extinction et de rétrodiffusion. Or, comme expliqué au début de ce chapitre, nous disposons d'échantillons d'aérosols prélevés à quelques dizaines de mètres au dessus du sol dans la zone des mesures lidar. Nous savons grâce à ces prélèvements que les aérosols présents dans l'atmosphère pendant nos mesures sont répartis en deux modes, mis en évidence sur la figure II.4.

Nous avons vu que le premier mode regroupe les particules jusqu'à un diamètre de 0,3  $\mu\text{m}$ . Il est essentiellement constitué de particules de suie de petite taille. Nous négligerons donc les particules minérales dans ce mode, et nous utilisons la relation (I.25) caractéristique des suies fractales. Les variations des efficacités d'extinction et de rétrodiffusion pour les particules que nous observons sur les filtres sont présentés sur la figure II.16.

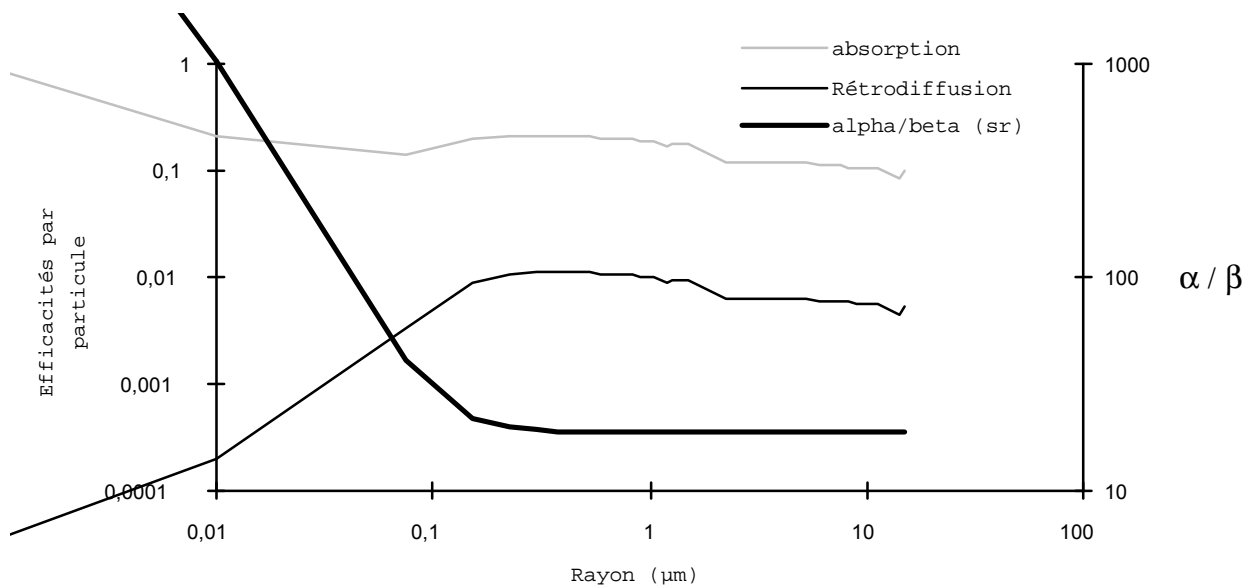


Figure II.16. Efficacités d'absorption et de rétrodiffusion à 399 nm par des particules de suie fractales, de dimension fractale  $D = 1,75$ , constituées de monomères de 30 nm de rayon

Pour le mode correspondant aux plus grandes tailles, nous assimilons les particules à des sphères dont on peut calculer les coefficients d'extinction et de rétrodiffusion grâce à la théorie de Mie. L'indice est pris égal à celui de la silice, soit 1,486 pour 40 % des particules, et  $1,5 - 0,5 \cdot i$  (Chylek *et al.*, 1981) pour les 60 % de particules de suie, prises avec une densité volumique égale à 50 %. Les figures II.17 et II.18 présentent les efficacités de rétrodiffusion et d'extinction correspondantes en fonction de la taille des particules.

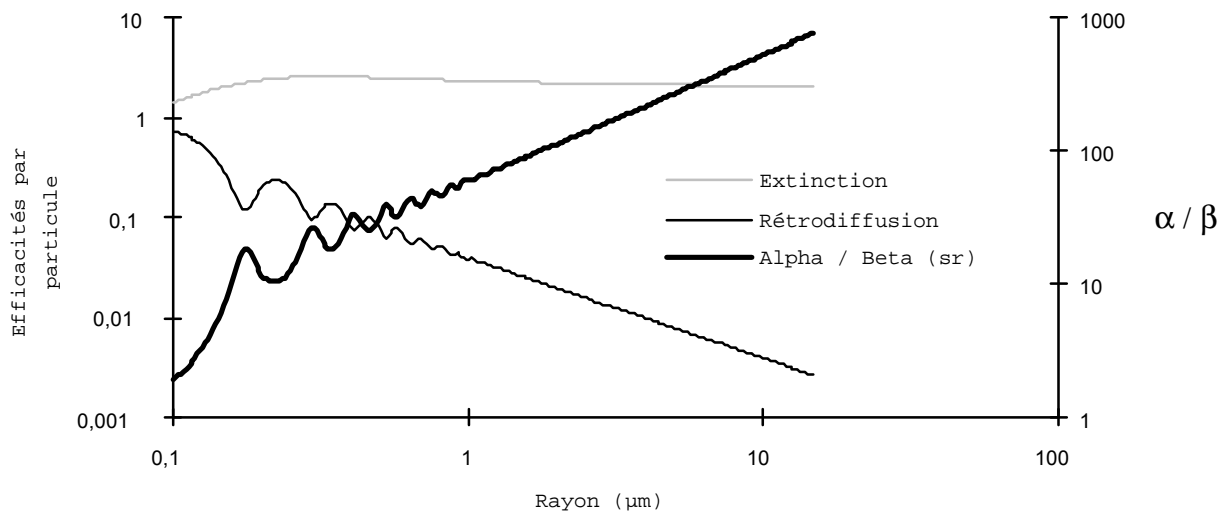
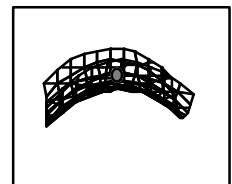


Figure II.17. Efficacités d'absorption et de rétrodiffusion à 399 nm par des particules de suie de densité volumique 50 % ( $n_1 = 1,5 - 0,5 \cdot i$ )





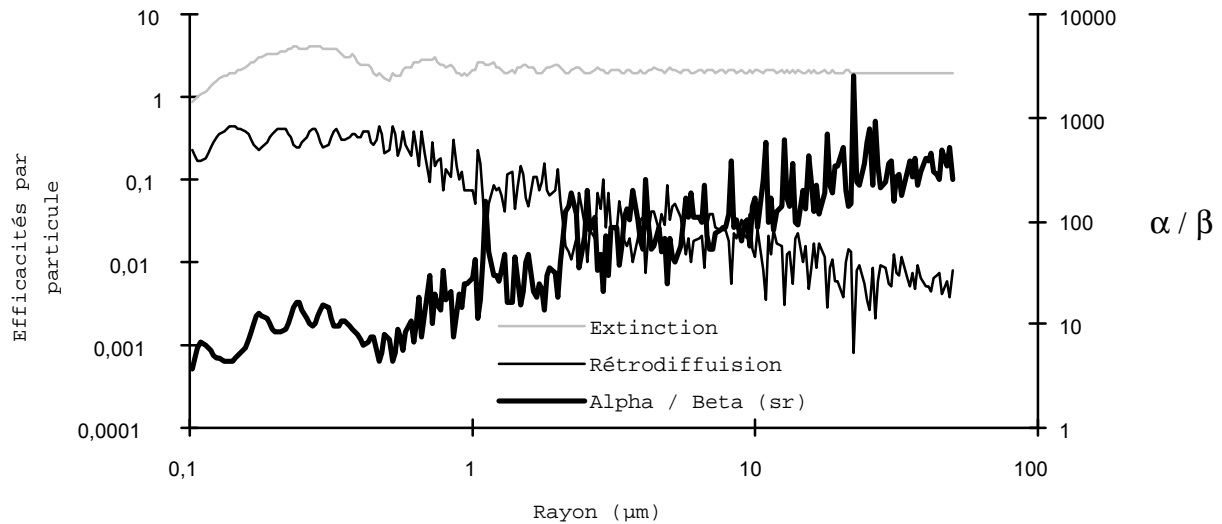


Figure II.18. Efficacités d'absorption et de rétrodiffusion à 399 nm par des particules de silice ( $n_1 = 1,486$ )

De même, l'humidité relative observée par Météo France lors des lâchés de ballons pendant les mesures est typiquement entre 20 et 40 %. Nous pouvons considérer que l'atmosphère est loin d'être saturée, et est donc dépourvue de gouttelettes d'eau. Nous ne prendrons donc pas en compte ces particules dans le calcul suivant.

La distribution de taille des particules dans l'atmosphère donnée par les prélèvements permettent en outre de pondérer chaque classe de taille par sa concentration relative. On obtient ainsi la contribution de chacune aux coefficients de diffusion et de rétrodiffusion globaux. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure II.19. En sommant les contributions des diverses classes de taille, nous obtenons les sections efficaces d'extinction et de rétrodiffusion par particule pour notre distribution de taille :

$$\begin{cases} \bar{\sigma}_{ext} = 0,13 \mu m^2 \\ \bar{\sigma}_{\pi} = 3,1 \cdot 10^{-3} \mu m^2 \cdot sr^{-1} \end{cases} \quad (II.15)$$

soit 
$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\bar{\sigma}_{ext}}{\bar{\sigma}_{\pi}} = 43 \text{ sr} \quad (II.16)$$

Cette valeur nous permet d'inverser les données issues du lidar pour obtenir la concentration globale en particules.

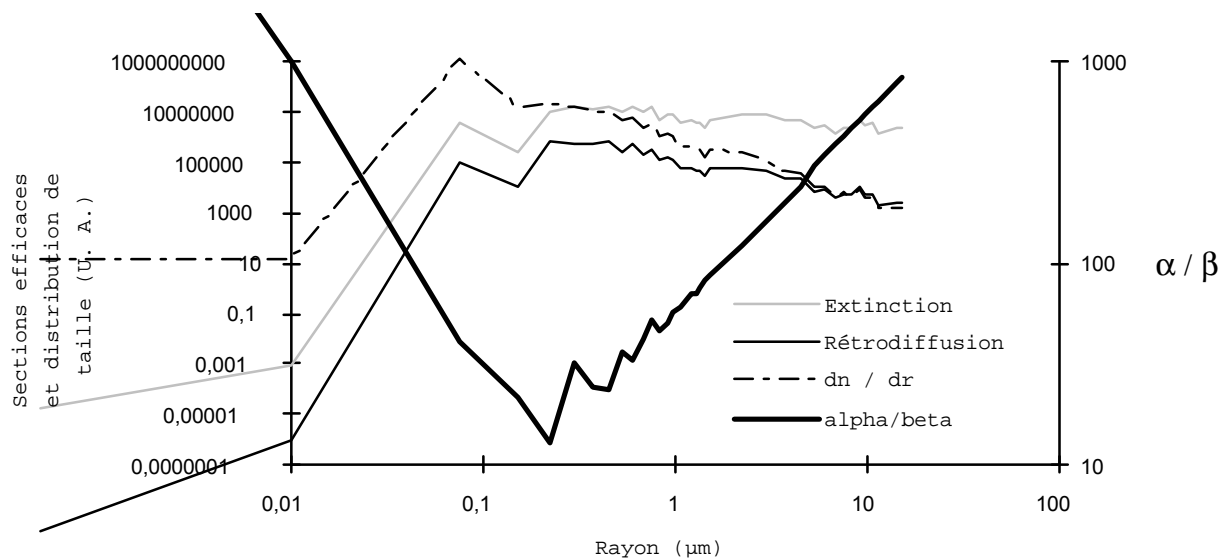
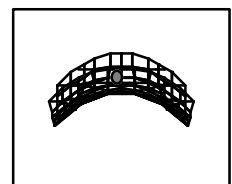


Figure II.19. Contribution des différentes classes d'un aérosol urbain aux coefficients d'extinction et de rétrodiffusion à 399 nm. Le rapport global  $\alpha / \beta$  vaut 43 sr

#### d. Résultats

La figure II.20 présente un retour lidar typique, enregistré le 28 juin 1996 vers 6 h. Le laser est dirigé vers l'ouest, avec une élévation de  $19^\circ$  par rapport à l'horizontale. Les 300 premiers mètres correspondent à la compression géométrique, c'est-à-dire la zone où débute le recouvrement entre le faisceau du laser et le champ de vue du télescope. Les mesures dans cette zone ne sont donc pas significatives. La grandeur  $S$  définie par l'équation (II.9). La multiplication par  $R^2$  amplifie le bruit aux grandes distances dans des proportions considérables. Aux environs de 600 m, on voit un net décrochement de la courbe de  $S$ . Il traduit une brutale baisse du coefficient de rétrodiffusion  $\beta$ , c'est-à-dire une diminution de la concentration en aérosols. On met ainsi en évidence la couche limite, qui représente la couche d'air au voisinage de la terre dont l'écoulement est perturbé par la rugosité du sol. La couche limite est donc le siège d'un vent moins important que dans l'atmosphère libre. Cette moindre vitesse du vent freine la dispersion des aérosols urbains. La concentration de ces derniers est ainsi augmentée au voisinage du sol.



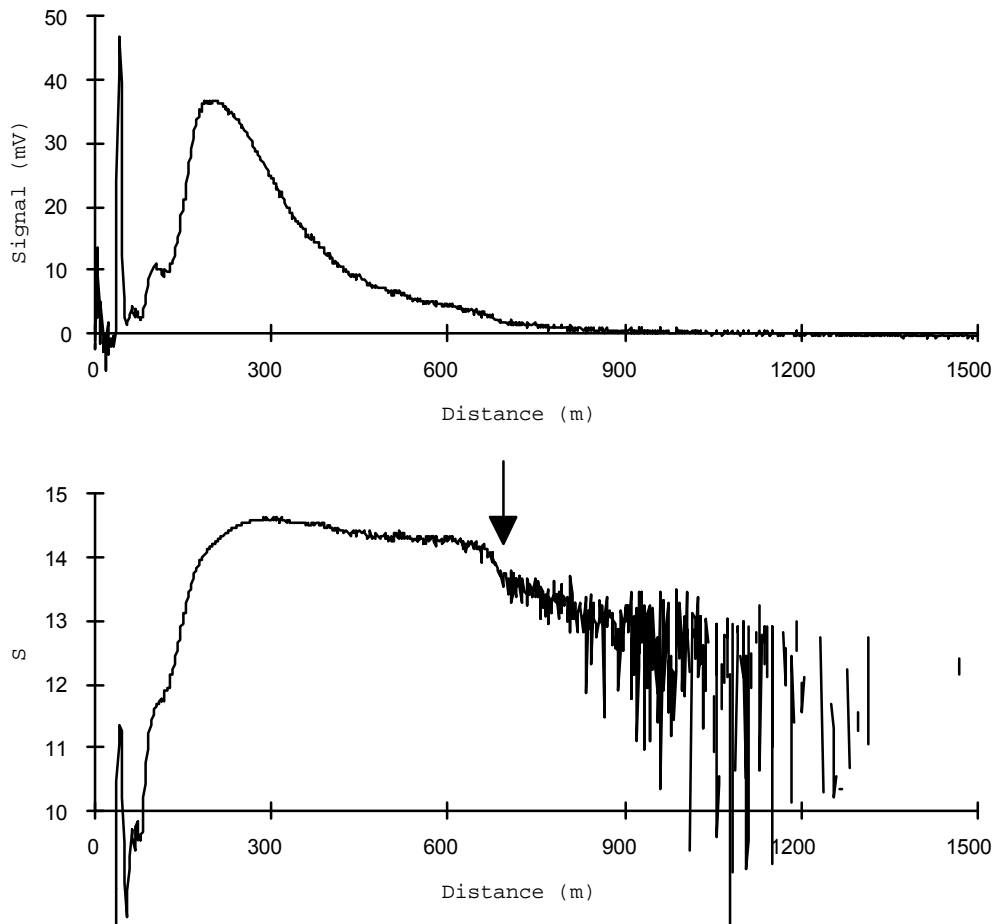


Figure II.20. Retour lidar typique (le 28 juin 1996 vers 6 h). La courbe inférieure reprend  $S = \ln(I / R^2)$ . La couche limite y est bien visible (flèche)

Les valeurs des coefficients d'extinction et de rétrodiffusion déterminées au paragraphe 1 d'après l'étude des particules prélevés sur les filtres permettent de paramétrer l'algorithme de Klett pour inverser les données. On obtient ainsi la concentration d'aérosols. La concentration massique de particules correspondantes est ensuite déterminée à partir de la distribution de taille obtenue au microscope électronique à balayage. La figure II.21 montre un tel profil de concentration. La frontière de la couche limite se traduit par une chute d'un facteur 2 de la concentration d'aérosols vers 700 m.

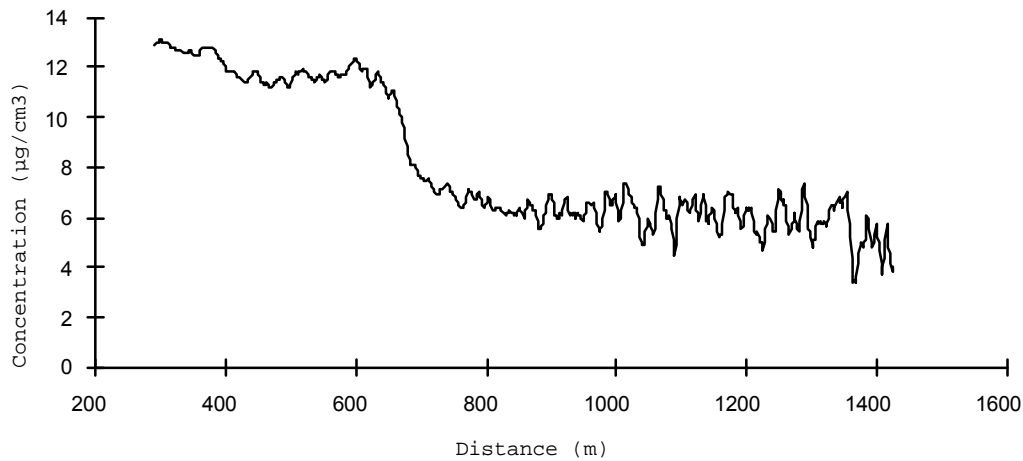


Figure II.21. Profil de concentration d'aérosols au-dessus de Lyon le 28 juin 1996 vers 6 h

La figure II.22 présente une coupe verticale de la concentration d'aérosols au-dessus de Lyon vers 13 h. Le sommet de la couche limite se trouve à 1100 m. À l'intérieur de cette couche limite, la concentration d'aérosols est relativement homogène, entre 25 et 40  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , avec toutefois quelques variations dues à la turbulence. La concentration est donnée en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour permettre la comparaison avec les mesures classiques, ainsi qu'en densités de particules, donnée plus pertinente pour l'étude des conséquences sur la santé. On constate de nouveau que les petites particules sont très majoritaires et que la mesure de masse n'en est pas représentative.

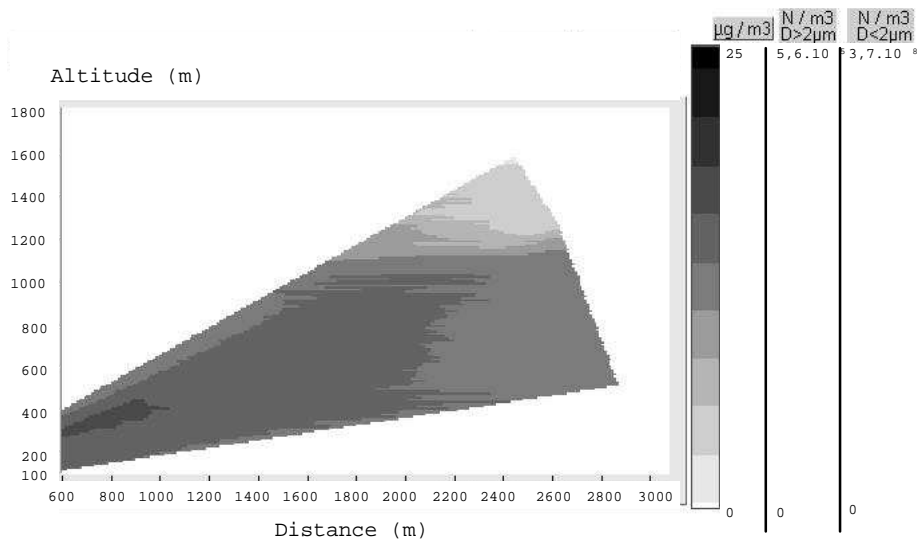
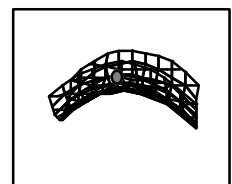


Figure II.22. Carte verticale de la concentration d'aérosols au-dessus de Lyon le 17 juillet 1997 vers 13 h, en direction du sud. Les trois échelles de concentration sont données en concentration massique, et en densité de particules de diamètre respectivement inférieur et supérieur à 2  $\mu\text{m}$

Le lidar permet d'obtenir une information sur la distribution spatiale des aérosols, en trois dimensions. La figure II.23 montre les profils moyennés dans trois directions, au-dessus de Lyon durant un après-midi d'été typique. La couche limite se situe entre 1300 et 1400 m selon les directions. Une stratification apparaît localement dans les profils de concentration.



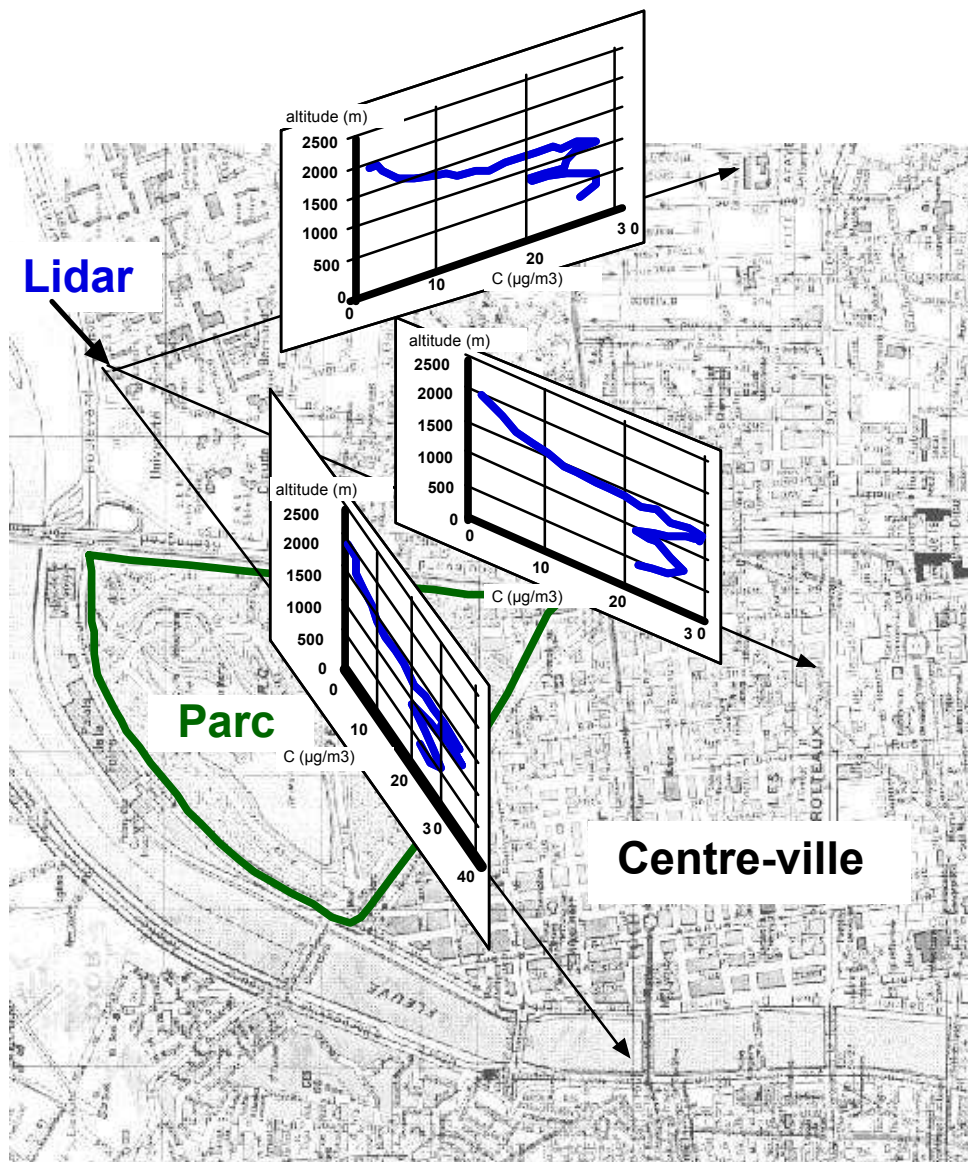


Figure II.23. Distribution spatiale de la concentration d'aérosols au-dessus de Lyon

La dynamique temporelle du profil vertical des aérosols pendant la durée des mesures. La figure II.24 montre une telle évolution temporelle au cours de la journée du 28 juin 1996. On voit que la concentration est très basse la nuit. De plus, le sommet de la couche limite est nette pendant toute la fin de la nuit, elle apparaît comme une chute nette de la concentration d'aérosols à une distance de 900 m, soit une altitude de 250 m environ. Cette limite s'élève très vite après le lever du soleil, pour sortir de l'échelle de mesure. Au cours de la journée, on observe trois pointes de densité d'aérosols. Ces pics suivent de peu les périodes de fort trafic, soit de 7 h 30 à 10 h, aux alentours de 13 h, et vers 19 h.

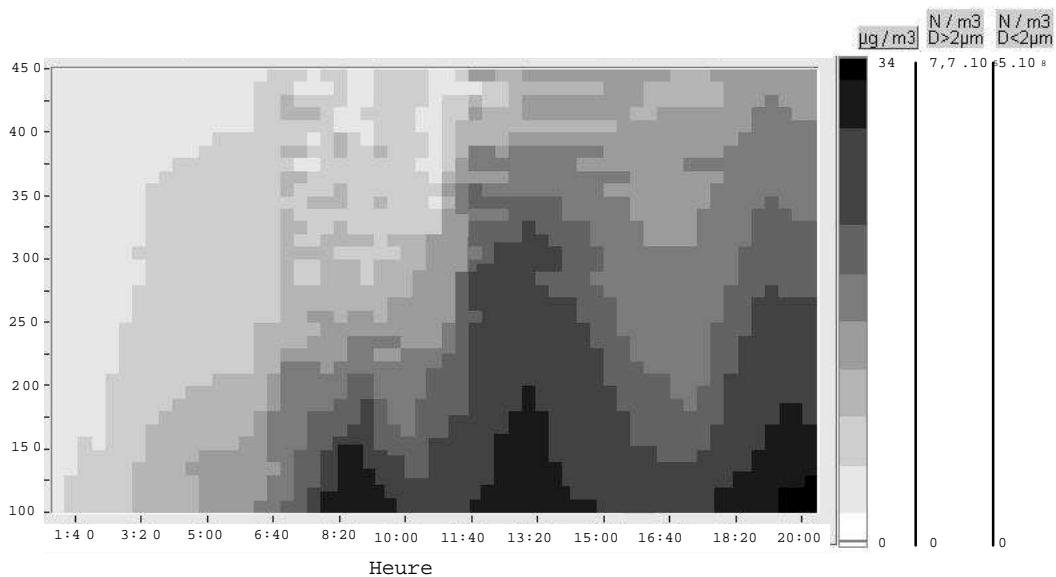


Figure II.24. Évolution temporelle du profil vertical d'aérosols au-dessus de Lyon le 28 juin 1996

### e. Discussion

La figure II.25 montre les résultats des mesures de routine de concentration d'aérosols effectuées par le réseau Coparly sur un toit d'immeuble rue Garibaldi. La comparaison de ces résultats avec ceux issus du lidar montre tout d'abord que les concentrations mesurées au sol sont 2 à 3 fois plus importantes que celles issues du lidar. Cette différence s'explique par la différence d'altitude : à cause de la compression géométrique, les mesures lidar ne donnent de résultat qu'à partir d'une distance de 300 m environ, ce qui dans les conditions de mesure représente une altitude de l'ordre de 100 m. Or, nous sommes dans des conditions d'émission, par conséquent la concentration diminue lorsque l'on s'éloigne du sol. Cette observation se voit bien sur les profils lidar correspondant à la journée, qui présentent une décroissance des concentrations avec l'altitude.

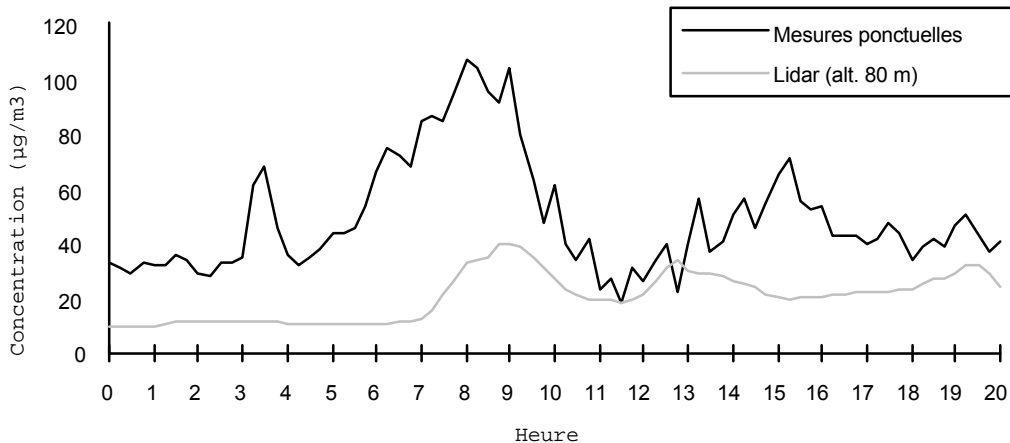
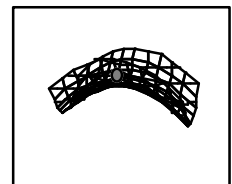


Figure II.25. Évolution de la concentration d'aérosols le 28 juin 1996, mesurée par un analyseur ponctuel placé sur le toit d'un immeuble rue Garibaldi, et par le lidar à une altitude de 80 m

Par ailleurs, l'évolution de la concentrations d'aérosols au cours de la journée diffère entre le lidar et les mesures d'impaction. D'une part, les variations temporelles sont plus marquées dans les mesures au sol, et le pic du matin y domine largement toute la journée. D'autre part, les maxima de concentration sur les mesures lidar sont en retard de 1 à 2 heures sur les observations au sol. Cette différence s'explique de nouveau par la différence de l'altitude d'observation. Émis au sol, les aérosols ont besoin de



temps pour arriver à une altitude de quelques centaines de mètres. De plus, les fluctuations du temps de transport atténuent les variations brutales de concentration.

Le transport se fait aussi horizontalement, ce qui pourrait expliquer la plus grande importance des maxima à midi et le soir sur les données du lidar par rapport aux mesures au sol rue Garibaldi. En effet, cette rue est à sens unique dans le sens de l'accès vers le centre-ville. La circulation y est donc le plus dense le matin. Au contraire, le lidar mesure en altitude les particules issues d'une zone au sol plus large. Il est donc moins sensible aux variations locales de trafic. De la sorte, il est donc plus représentatif de la pollution qu'un analyseur ponctuel, très dépendant de sa localisation exacte.

Les mesures présentées ici ont permis de donner un profil quantitatif de la concentration massique d'aérosols au-dessus de Lyon, ainsi que son évolution temporelle. Nous avons de plus déterminé la distribution de taille bimodale des particules mesurées. Le mode le plus petit est constitué presque exclusivement de suie, tandis que les particules les plus grosses sont partagées entre des suies et de la silice. Cette information complète illustre bien la synergie entre les mesures ponctuelles et le lidar, judicieusement combinés.

Néanmoins, pour fiabiliser la méthode, il est nécessaire d'affiner la connaissance de la distribution de taille et de composition des aérosols présents. En particulier, des méthodes de prélèvement évitant la coalescence des particules ou leurs réactions entre elles sont indispensables pour obtenir un résultat précis. Par ailleurs, l'hypothèse selon laquelle seule la concentration des aérosols change avec l'altitude, mais non leur nature, mériterait un examen plus approfondi. Si la turbulence la justifie dans la journée, la sédimentation pourrait induire d'importantes variations de la distribution de taille avec l'altitude.

### III. Techniques d'analyse des particules *in-situ*

Il est aujourd'hui bien établi que des réactions chimiques d'espèces réservoirs de radicaux Cl<sup>•</sup> comme ClONO<sub>2</sub> ou HCl, catalysées par les nuages stratosphériques polaires (ou PSC, pour *Polar Stratospheric Cloud*), contribuent significativement à la destruction saisonnière de l'ozone (Solomon, 1990, Solomon *et al.*, 1986). Dans la troposphère, le collage des hydrocarbures sur les aérosols produits par les moteurs Diesel conditionne leur nocivité, tandis que l'on cherche à évaluer l'efficacité du lessivage des hydrocarbures aromatiques par les pluies et les brouillards. Par ailleurs, l'interaction des oxydes d'azote avec les aérosols marins pourrait être une source importante de chlore dans les milieux côtiers urbains (Behnke *et al.*, 1992, Finlayson-Pitts, 1983, Finlayson-Pitts *et al.*, 1989, Vogt et Finlayson-Pitts, 1994). Enfin, la compréhension du comportement des composés soufrés et azotés est essentielle en relation avec la formation de pluies et de brouillards acides.

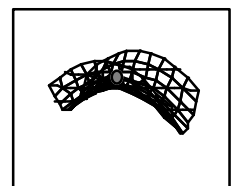
Toutes ces problématiques nécessitent de connaître les propriétés physico-chimiques des aérosols atmosphériques. Mais ces propriétés restent peu connues, faute de pouvoir effectuer des études directes. En particulier, les coefficients de collage de diverses espèces à leur interface, bien que cruciaux pour connaître leur efficacité comme catalyseurs, ne sont évalués que sur des surfaces planes macroscopiques (Dominé *et al.*, 1995, Dominé *et al.*, 1994, Opplinger *et al.*, 1995, Tabor *et al.*, 1994) ; or il semble que la géométrie et l'état de surface aient une grande influence sur ces valeurs. Les modélistes, en particulier, ont besoin de données fiables à ce sujet.

Par ailleurs, la connaissance des propriétés optiques des aérosols est en elle-même utile dans de nombreux domaines. Nous avons déjà mentionné le lidar au cours du chapitre précédant : l'inversion des signaux obtenus nécessite de connaître les coefficients de rétrodiffusion et d'extinction. Les aérosols atmosphériques participent aussi pour une part significative au bilan radiatif de la terre (Triplet et Roche, 1986). Même dans une atmosphère sans nuage, on estime que l'atténuation due à la diffusion par les aérosols peut varier entre 5 % et 60 % selon la concentration d'aérosols et la hauteur du soleil.

Dans le cas d'une atmosphère nuageuse, l'influence des aérosols sur le bilan radiatif est encore plus nette. D'une part, leur albédo varie entre 40 % pour un stratus de 100 m d'épaisseur et 80 % pour un cumulus. Ces valeurs sont à comparer avec des ordres de grandeur de 5 % à 25 % pour un sol sec, jusqu'à 40 % pour la mer et 50 à 90 % pour la neige. Inversement, une couche nuageuse renvoie à la terre 80 % de son rayonnement thermique. Enfin, les nuages absorbent jusqu'à 8 % du rayonnement solaire incident.

Enfin, les caractéristiques de la diffusion par les aérosols atmosphériques sont aussi indispensables pour interpréter les mesures par satellite de concentrations d'aérosols à partir de leur rétrodiffusion de la lumière solaire. Tous ces phénomènes optiques sont habituellement traités empiriquement. Des données précises sur les propriétés optiques des aérosols sont donc du plus grand intérêt.

Ce chapitre présente les premières expériences effectuées au laboratoire en vue de réaliser des simulations du comportement des aérosols atmosphériques. La





stratégie adoptée consiste à étudier une seule particule, isolée, par exemple dans un piège électrodynamique. Ceci permet de s'affranchir des phénomènes collectifs ainsi que des difficultés d'interprétation des résultats pouvant résulter de l'interaction ou de la dispersion des propriétés telles que la taille ou la composition entre les particules d'un même nuage (Akimoto *et al.*, 1987, Bunz et Dlugi, 1991, Hoffmann *et al.*, 1992). Cette technique, déjà classique dans le domaine de la microphysique fondamentale (Acker *et al.*, 1989, Ashkin, 1970, Cheung *et al.*, 1997, Hill *et al.*, 1993, Leach *et al.*, 1990, Leach *et al.*, 1993, Lefèvre-Seguin *et al.*, , Popp *et al.*, 1995, Qian *et al.*, 1985, Snow *et al.*, 1985, Swindal *et al.*, 1996, Thurn et Kiefer, 1985, Tzeng *et al.*, 1985, Tzeng *et al.*, 1984, Wirth *et al.*, 1992), commence à être appliquée avec succès au domaine de la physique de l'environnement (Anders *et al.*, 1996, Imre et Xu, 1996, Krämer *et al.*, 1997, Lamb *et al.*, 1995).

Pour ces études, le piège sera placé dans une enceinte de réaction permettant de contrôler la composition et les paramètres physiques de l'atmosphère autour de la particule étudiée. Une difficulté essentielle dans cette stratégie est le suivi de l'expérience à distance et sans perturber son déroulement. Les expériences présentées ici concernent la mise au point de méthodes non destructives de caractérisation des particules. Il s'agira en effet de pouvoir suivre les paramètres physico-chimiques de la particule tout au long des simulations, sans les perturber. Après la description du piège, nous décrirons les mesures de taille grâce à la diffusion de Mie, ainsi que les mesures de composition grâce à la spectroscopie Raman.

## 1. LE PIEGE QUADRUPOLAIRE

Les premières tentatives visant à confiner des aérosols remonte à l'expérience historique de Millikan (Millikan, 1909, Millikan, 1911) en 1908. Afin de démontrer la quantification de la charge, il avait en effet étudié le mouvement de gouttelettes d'huile placées entre les armatures d'un condensateur plan. Ces travaux lui ont valu le prix Nobel en 1923. Le piège quadrupolaire ou piège de Paul, quant à lui, fait partie des travaux qui ont valu le Prix Nobel de physique en 1990 à Wolfgang Paul. Introduit à l'origine pour confiner des ions ou des particules élémentaires dans deux puis trois dimensions (Berkling, 1956, Fischer, 1959, Paul, 1990, Paul *et al.*, 1955), il a par la suite été adapté sous diverses variantes (Blau Jr *et al.*, 1970, Davis et Ray, 1980, Hartung et Avedisian, 1992, Phillip *et al.*, 1983, Wuerker *et al.*, 1959) pour piéger des particules microscopiques ionisées. À l'heure actuelle, il est en particulier, utilisé pour produire des atomes ultrafroids. Après avoir décrit son principe, nous présenterons les différentes variantes réalisées et utilisées successivement pour nos expériences.

### a. Principe du piège quadrupolaire

Il s'agit d'un piège quadrupolaire à trois dimensions. Comme le montre la figure III.1 , il a une symétrie cylindrique selon un axe  $z$ , et il se compose d'une part de deux électrodes en forme d'hyperboloïdes de révolution, et d'autre part, d'un anneau de section hyperbolique. Une tension  $u(t) = U + V \cdot \cos(\omega \cdot t)$  est appliquée entre l'anneau et les deux autres électrodes.

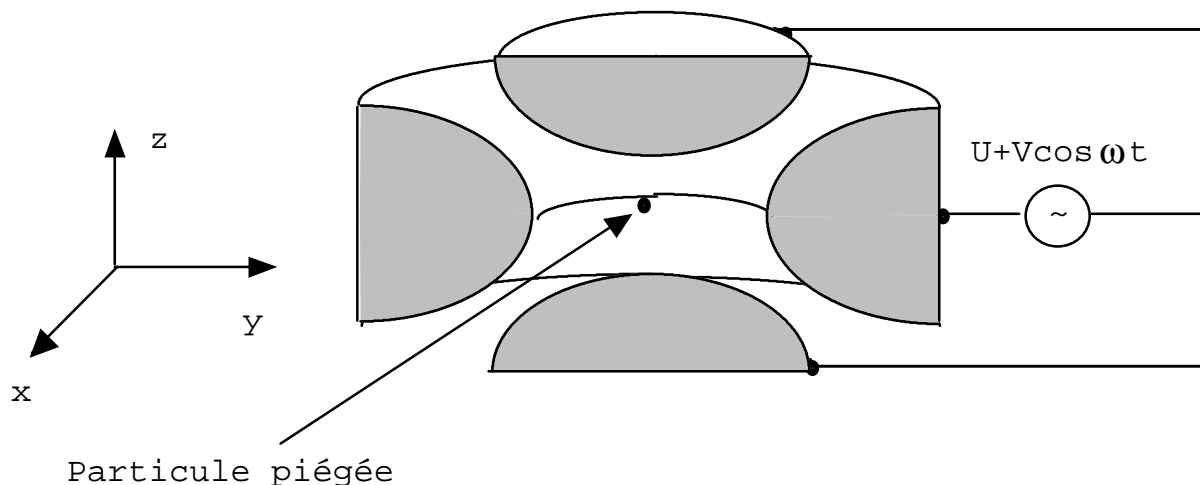


Figure III.1. Principe du piège quadrupolaire

Compte tenu de cette géométrie, l'expression du potentiel électrique dans le piège est quadrupolaire, comme le montre la figure III.2, et s'écrit sous la forme :

$$\Phi(t) = (\Phi_0 + \Phi_1 \cos(\omega \cdot t)) \frac{x^2 + y^2 - 2 \cdot z^2}{x_0^2 + y_0^2 + 2 \cdot z_0^2} \quad (\text{III.1})$$

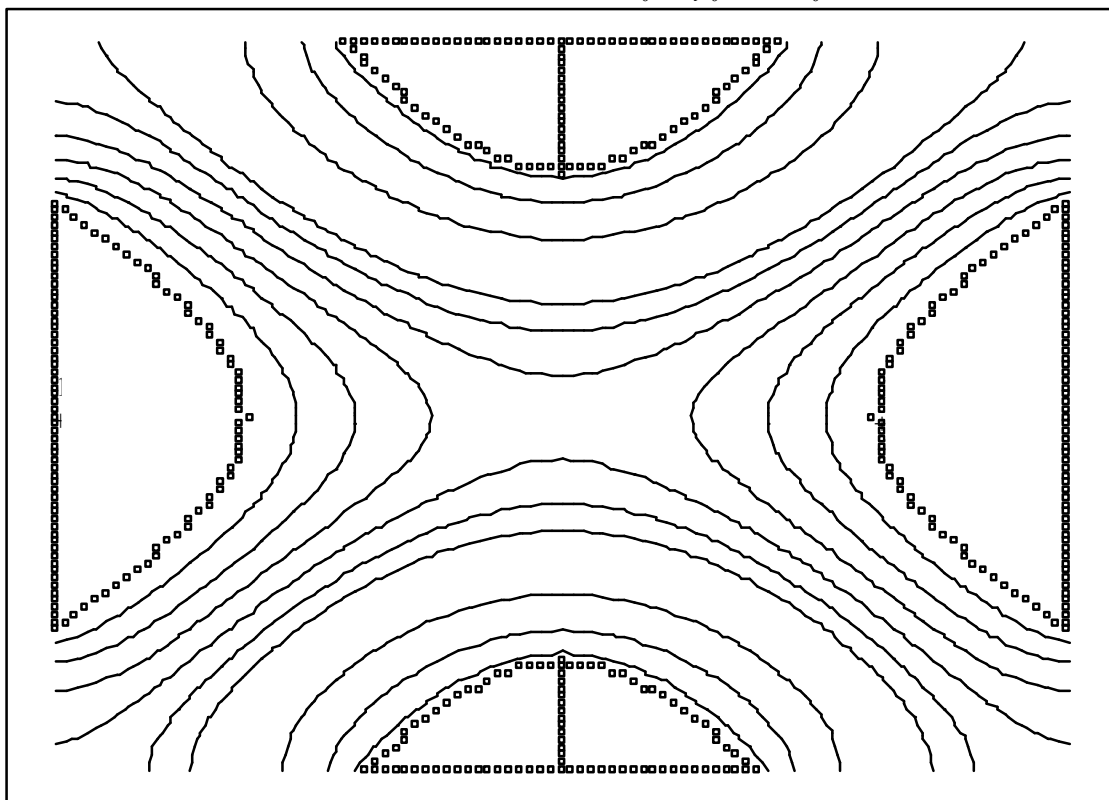
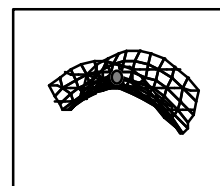


Figure III.2. Équipotentiellles dans le piège de Paul.

En notant  $m_p$  la masse de la particule à piéger et  $q_p$  sa charge, on introduit les grandeurs adimensionnées :



$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{4 \cdot q_p \cdot U}{m_p \cdot r_0^2 \cdot \omega^2} \\ q = \frac{2 \cdot q_p \cdot V}{m_p \cdot r_0^2 \cdot \omega^2} \\ \tau = \frac{\omega \cdot t}{2} \end{array} \right. \quad (\text{III.2})$$

où  $r_0^2 = x_0^2 + y_0^2$ . Le mouvement de la particule chargée placée dans le piège est alors régi par les équations de Matthieu :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2 \cdot q \cdot \cos(2 \cdot \tau)) \cdot x = 0 \\ \frac{d^2y}{d\tau^2} + (a + 2 \cdot q \cdot \cos(2 \cdot \tau)) \cdot y = 0 \\ \frac{d^2z}{d\tau^2} - 2 \cdot (a + 2 \cdot q \cdot \cos(2 \cdot \tau)) \cdot z = 0 \end{array} \right. \quad (\text{III.3})$$

La résolution de ces équations conduit à tracer un diagramme de stabilité dans le plan  $(a, q)$ , tel que celui présenté sur la figure III.3. Une fois fixés les paramètres géométrique  $r_0$  et électriques  $U$ ,  $V$ , et  $\omega$ , on voit que seules les particules dont le rapport  $q_p / m_p$  est dans les zones de stabilité horizontale et verticale hachurées sur le diagramme pourront être piégées. Le piège agit donc comme un filtre de masse. La sélectivité augmente avec  $a$ , c'est-à-dire avec la composante continue du champ appliqué dans le piège. Remarquons que c'est précisément pour cette action de filtre de masse que les quadripôles ont été initialement développés.

Remarquons que le diagramme de stabilité garde son allure tant que le mouvement de la particule est régi par les équations de Matthieu (III.3). Si l'on suppose que la particule est piégée et donc qu'elle reste au centre du piège, il suffit que le potentiel au centre du piège puisse être approché par l'équation (III.1). Or, pour tout dispositif à trois électrodes admettant simultanément une symétrie de révolution autour d'un axe vertical et un plan de symétrie horizontal, le développement limité à l'ordre 3 du potentiel au voisinage du centre du piège a justement la forme de l'équation (III.1). La géométrie du piège de Paul admet donc de multiples variantes, dont de très nombreuses ont été recensées par Hartung (Hartung et Avedisian, 1992) dans la littérature. En fait, le plan de symétrie horizontal n'est pas nécessaire. Cette propriété est utilisée dans le premier piège réalisé au laboratoire, qui sera présenté au paragraphe b. Par ailleurs, il est aussi possible de ménager dans les électrodes des ouvertures de petites dimensions sans que le champ électrique ne soit significativement perturbé.

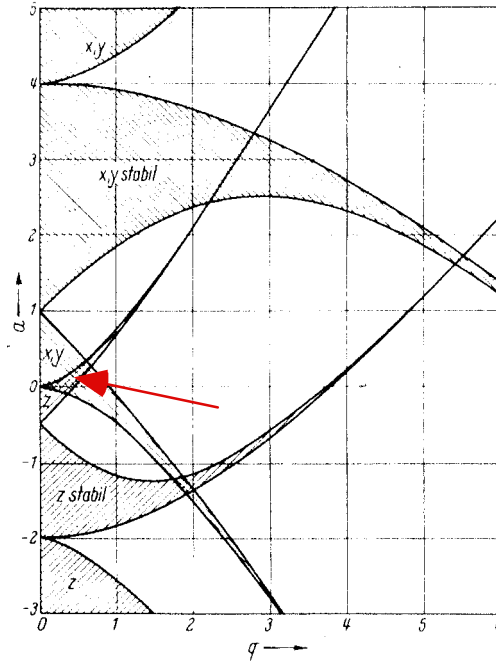


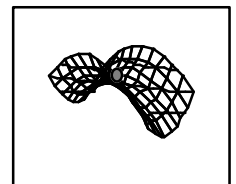
Figure III.3. Diagramme de stabilité des particules dans le piège de Paul. Les zones hachurées vers le bas sont stables en x et en y, celles hachurées vers le haut sont stables en z. Les zones de stabilité pour une particule dans le piège sont celles qui présentent ces deux stabilités. En pratique seule la première zone de stabilité (repérée par la flèche) présente un intérêt (Fischer, 1959)

Le développement précédant supposait que le poids de la particule était négligeable. Cette hypothèse, systématiquement vérifiée dans le cas des particules élémentaires, doit être prise avec précaution lorsque la particule grossit. En effet, le rapport  $q_p / m_p$  d'une particule macroscopique, même fortement chargée, est très inférieur à celui d'un proton. Par exemple, pour une goutte liquide, il est limité par la limite de charge de Rayleigh (Davis et Bridges, 1994, Lord Rayleigh, 1882). En effet la goutte de rayon  $r$ , de densité  $\rho$ , et de tension superficielle  $\sigma$  ( $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'eau) explose si sa charge  $q_p$  dépasse la valeur :

$$q_{p,\max} = \sqrt{64 \cdot \pi^2 \cdot r^3 \cdot \varepsilon \cdot \sigma} \quad (\text{III.4})$$

$\varepsilon$  étant la permittivité du milieu environnant. Si le puits de potentiel créé par le piège n'est pas suffisamment profond pour compenser le poids, il sera nécessaire d'ajouter à la configuration électrique du quadropôle un champ électrique vertical continu, de norme  $E = m_p g / q_p$ .

Parallèlement au traitement mathématique, il est possible d'avoir une compréhension plus intuitive du fonctionnement du piège. L'équation (III.1) traduit le fait qu'à chaque instant, la particule est sur un point selle (ou point col) de la surface à trois dimensions représentant le potentiel. La figure III.4 représente la coupe de cette surface dans un plan de symétrie vertical du piège à aiguilles construit au laboratoire (voir la figure III.6 dans le paragraphe suivant).



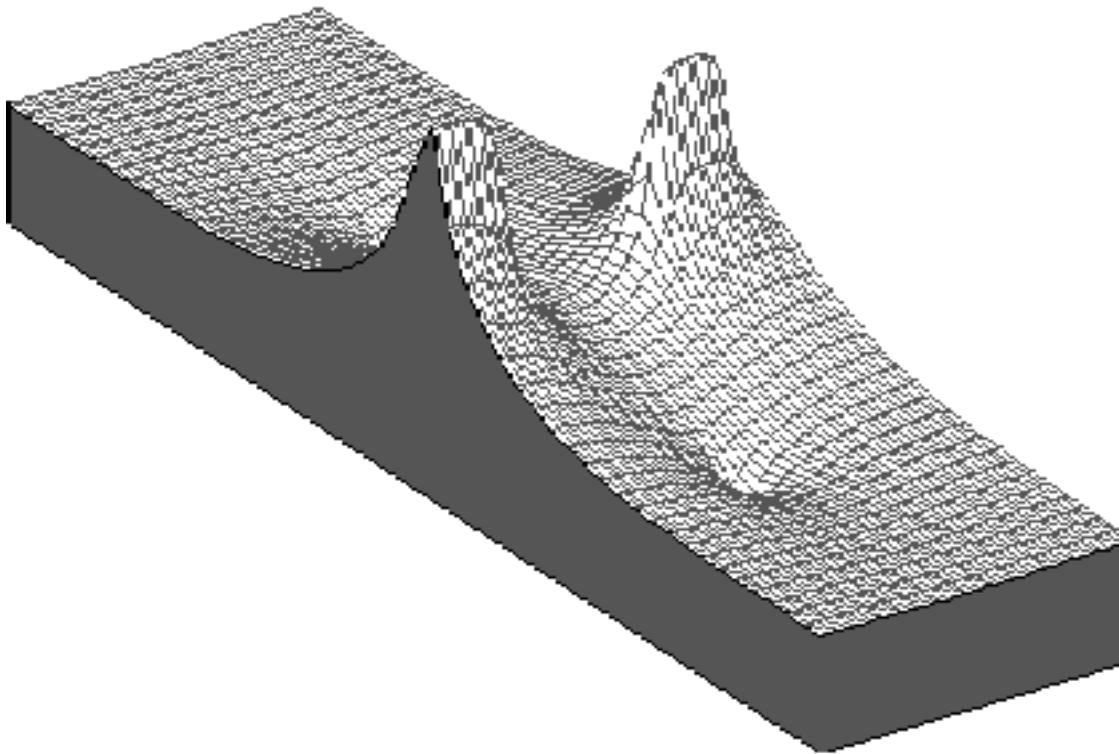


Figure III.4. Surface de potentiel sur un plan de symétrie du piège à aiguilles (voir figure III.6)

Simplifions le problème en nous ramenant à une surface à deux dimensions. Si on considère une analogie mécanique, notre particule au centre du piège est représentée par une balle placée au col d'une chaîne de montagnes, représentée sur la figure III.5. Elle est donc à chaque instant en équilibre stable selon la direction de la ligne de crête, mais en équilibre instable selon l'axe de la vallée.

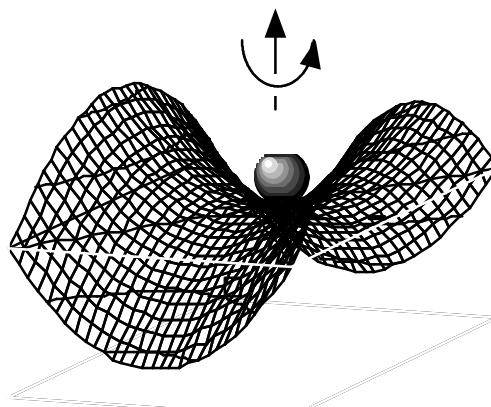


Figure III.5. Analogie mécanique du fonctionnement du piège : une balle posée sur un col

Mais le champ appliqué au centre du piège possède une composante alternative, ce qui se traduit dans notre analogie par... la rotation de la montagne ! Si cette rotation est suffisamment rapide, la balle qui commencera à tomber dans la vallée sera "rattrapée" par l'arrivée de la ligne de crête, et ramenée vers le centre. De la sorte, dans chaque direction, la balle voit "suffisamment souvent" une ligne de crête. La chute n'est donc possible nulle part. Elle est donc piégée au col, qui est centre de symétrie. Le cas où le poids de la particule chargée ne peut être considéré comme

négligeable peut aussi être mis en évidence dans l'analogie : il suffit d'imaginer que l'axe vertical de symétrie du col n'est pas exactement vertical. Tant que l'inclinaison n'est pas trop importante, le point d'équilibre de la balle est légèrement déplacé, mais le système reste stable. Si par contre l'inclinaison devient trop importante, la balle devient instable et tombe.

L'analogie mécanique ne permet par contre pas de mettre en évidence la sélectivité en masse, car la masse de la balle, joue le rôle de la charge électrique de la particule, conditionnant les forces de rappel dans le piège, en même temps qu'elle conditionne son inertie. L'équivalent du rapport  $q_p / m_p$  est donc le même pour toutes les masses dans un champ de pesanteur donné.

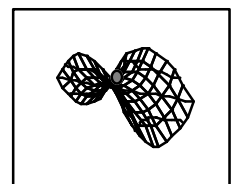
#### b. Les pièges réalisés au laboratoire

Dans le choix de la géométrie du piège électrodynamique à utiliser pour une expérience donnée, nous devons concilier deux contraintes. D'une part, nous souhaitons un signal stable sur de longues périodes, ce qui nécessite un très bon confinement des particules. Il est donc souhaitable de se rapprocher autant que possible de la géométrie quadrupolaire, pour maximiser la taille de la zone de stabilité autour du centre du piège. Mais d'autre part, les expériences nécessitent un bon accès optique à la particule piégée pour effectuer les mesures. La géométrie idéale ne permet guère un tel accès. Les compromis successifs choisis pour diverses mesures expliquent dans une large mesure la diversité des géométries de pièges que nous avons réalisés, présentée sur la figure III.6.

Tous ces pièges s'obtiennent à partir du piège quadrupolaire idéal en déformant les électrodes de manière continue, et éventuellement en leur ajoutant des trous de petites dimensions. L'espace entre les électrodes est pour toutes les géométries de l'ordre du centimètre. Pour piéger des particules de tailles de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns, les tensions alternatives appliquées varient entre 0,8 et 1,2 kV, avec une fréquence comprise entre 40 et 60 Hz. Pour faciliter le piégeage des particules, nous avons toujours pris une composante continue  $U$  nulle, c'est-à-dire que l'on se place sur l'axe  $a = 0$  du diagramme de stabilité de la figure III.3. On élargit ainsi la plage de stabilité du filtre de masse, ainsi que la profondeur du puits de potentiel, et par conséquent la stabilité des particules piégées.

D'autre part, pour prendre en compte le poids des particules à piéger, il est souvent nécessaire d'introduire une composante continue de 50 à 200 V entre les électrodes supérieure et inférieure. De la sorte, on réintroduit une forme de sélectivité en  $q_p / m_p$ , de manière similaire à la situation du condensateur plan de l'expérience historique de Millikan (Alonso et Finn, , Millikan, 1909, Millikan, 1911).

S'ils ont de nombreux points communs, les trois pièges utilisés ont chacun leurs atouts et leurs inconvénients. La première géométrie fait appel exclusivement à des électrodes planes. L'électrode supérieure se trouve réduite à une pastille centrale qu'entoure l'électrode annulaire. Ce piège nous a été fourni par Valérie Lefèvre-Seguin (Lefèvre-Seguin, 1994) qui l'a développé au laboratoire Kessler-Brossel de l'École Normale Supérieure à Paris. Sa configuration donne une bonne vue dans le plan horizontal sur la particule piégée, permettant en particulier l'enregistrement de la diffusion dans le plan horizontal. Mais les angles d'observation restent limités, à cause des pieds nécessaires pour tenir l'électrode supérieure.



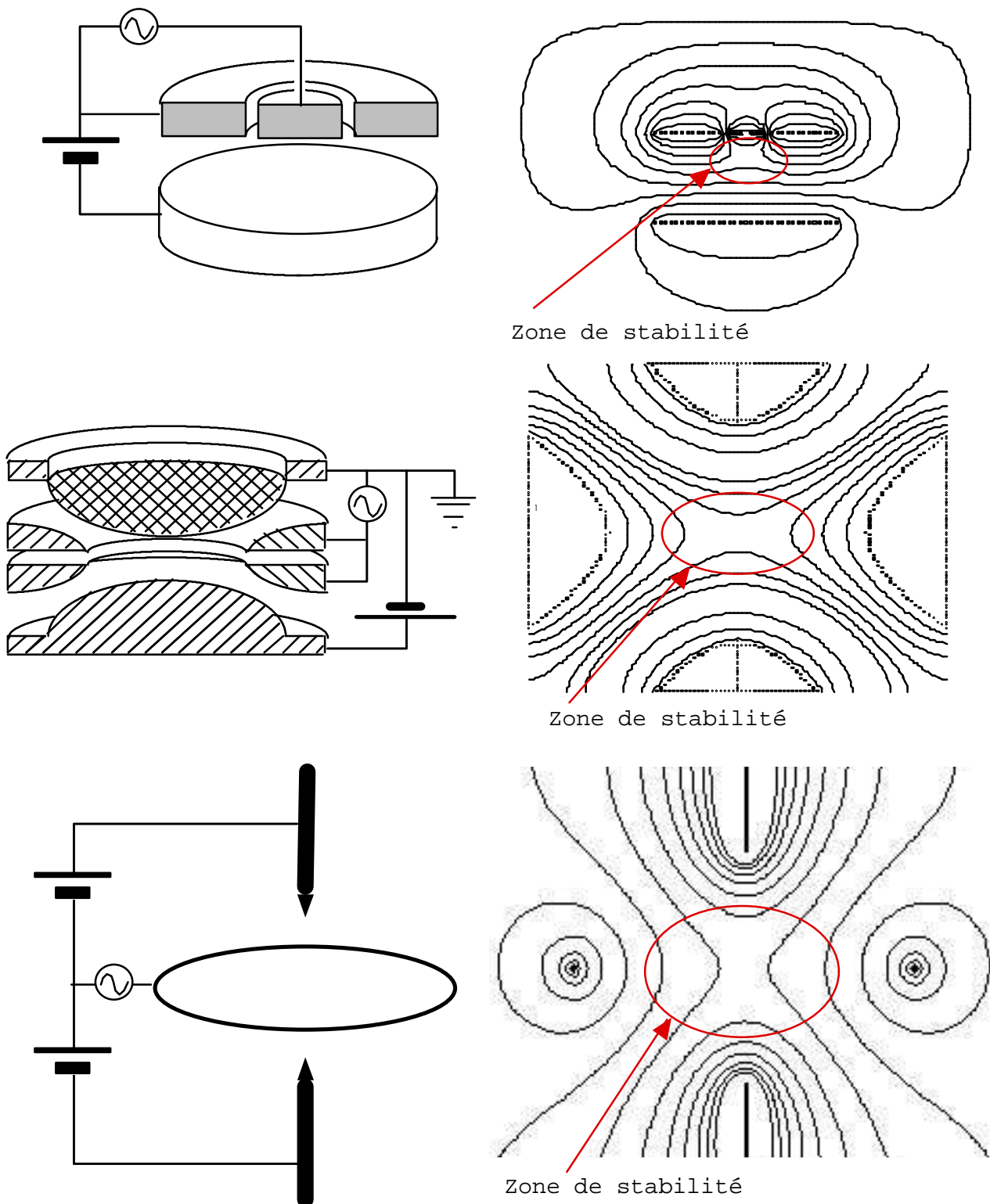


Figure III.6. Les variantes de pièges quadrupolaires construits au laboratoire, et les champs électriques calculés entre leurs électrodes. En haut : piège plan ; milieu : piège quadrupolaire ouvert au milieu ; bas : piège à aiguilles

La seconde géométrie est la plus proche du quadrupôle, ce qui se traduit par un meilleur confinement des particules. Elle s'en distingue par l'ajout d'une fente dans le plan de symétrie de l'électrode annulaire, et le remplacement de l'électrode supérieure par une grille. La fente permet l'observation dans le plan horizontal, même si l'ouverture de 3 mm ne permet pas l'analyse dans de

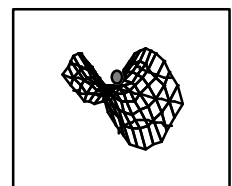
bonnes conditions. La grille quant à elle permet l'introduction aisée des particules à étudier ainsi que le passage d'un faisceau d'analyse sous microscope. Nous l'avons utilisé en particulier pour les études de spectroscopie Raman.

La troisième configuration, enfin, offre une vue très dégagée sur la particule piégée. Il est ainsi possible de mener simultanément plusieurs mesures optiques. De plus, l'angle solide intercepté par les électrodes est faible (de l'ordre de 0,69 sr), ce qui autorise l'inclusion du piège dans une sphère intégratrice pour mesurer la lumière totale diffusée par la particule placée au centre. Du point de vue du confinement, l'effet de pointe lié aux aiguilles améliore nettement la stabilité des aérosols piégés. De ce fait, ce piège est le seul à avoir un puits de potentiel suffisamment profond pour rendre inutile le recours à un champ électrique vertical destiné à compenser le poids. On peut par conséquent l'incliner pour faciliter son intégration dans une expérience préexistante. Précisons que ce piège a été développé en collaboration avec un groupe d'élèves de 1ère S du Lycée la Martinière-Duchère, encadrés par M.-T. Benoît dans le cadre des Olympiades de la Physique, et que ce travail leur a valu le premier prix national (Van Aggelen *et al.*, 1996).

Les pièges étant destinés à être utilisés à l'air libre, les particules sont soumises aux mouvements de l'air ambiant. Évaluons cette influence sur une particule de rayon  $r = 10 \mu\text{m}$  au centre du piège (Van Aggelen *et al.*, 1996). La force aérodynamique  $F_a$  correspondante est :

$$F_a = \frac{1}{2} \cdot C_x \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot v^2 \quad (\text{III.5})$$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'air, soit  $1,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . En estimant la vitesse  $v$  de l'air à  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , le  $C_x$  à 0,5, on estime la force  $F_a$  à  $10^{-10} \text{ N}$ . Cet ordre de grandeur est comparable à celui des forces électriques au centre du piège, compte tenu d'un champ électrique de l'ordre de  $1\,000 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  et d'une charge estimée à  $10^4 \cdot e$  pour des gouttes de  $10 \mu\text{m}$  de rayon. La perturbation est en effet très nette dans les expériences. Il est donc nécessaire de protéger le piège par un système d'écrans. Par ailleurs, quelle que soit la protection, on observe toujours un mouvement résiduel de la particule autour du centre du piège. Ce mouvement a la fréquence du champ électrique appliqué entre les électrodes. Il est dû au fait que la position d'équilibre n'est stable qu'en moyenne temporelle, mais pas instantanément, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent.





## 2. MESURE DE LA TAILLE ET DE L'INDICE PAR LA DIFFUSION DE MIE

La mesure des propriétés physico-chimiques des aérosols, telles que leurs coefficients de collage, leur réactivité chimique, ou leurs coefficients d'extinction ou de rétrodiffusion, nécessite de connaître leur taille avec une bonne précision. En effet, la masse ou la surface des particules intervient dans toutes les mesures que nous pourrions effectuer en laboratoire.

Par ailleurs, la mesure de taille est relativement facile à effectuer. De plus, on peut vérifier le résultat en mesurant la vitesse d'évaporation de gouttes liquides, processus dont on connaît par ailleurs la loi d'évolution. Elle est idéale pour mettre au point et valider le dispositif expérimental avant son utilisation dans des mesures plus complexes.

La mesure de taille repose sur la reconnaissance de la figure de diffusion de Mie de la particule. Nous avons choisi de nous intéresser à la diffusion aux petits angles, jusqu'à  $20^\circ$  environ, car comme le montre la figure I.1, le signal  $y$  est le plus intense.

### a. Dispositif expérimental

Le principe de la mesure est présenté sur la figure III.8. La particule à mesurer est introduite dans le piège et éclairée par un laser Hélium-Néon de puissance 10 mW et de longueur d'onde 632,8 nm. La lumière diffusée permet d'observer à l'œil nu (Figure III.7) le mouvement de la particule dans le piège pour ajuster l'alignement du dispositif et la tension appliquée sur les électrodes. Elle est par ailleurs collectée sur un miroir puis enregistrée sur une barrette de CCD dont le signal vidéo est visualisé sur un oscilloscope et imprimé sur une table traçante.

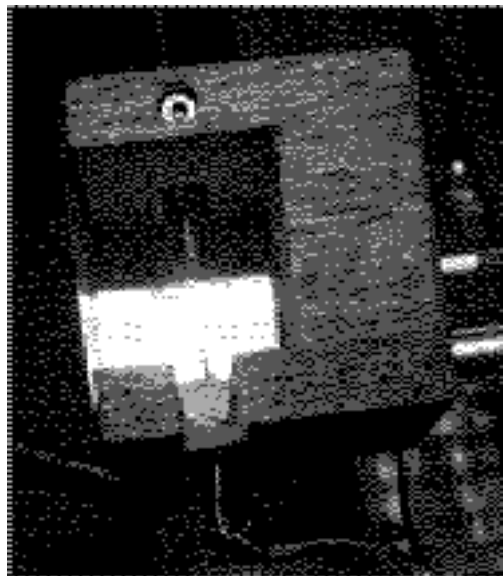


Figure III.7. Vue d'une particule dans le piège à aiguilles (Van Aggelen *et al.*, 1996)

Les trois pièges présentés au paragraphe 1 ont été testés au moyen de mesures de taille d'aérosols. Cependant, toute la mise au point a été faite avec le piège plan, et les résultats présentés concernent cet appareil.

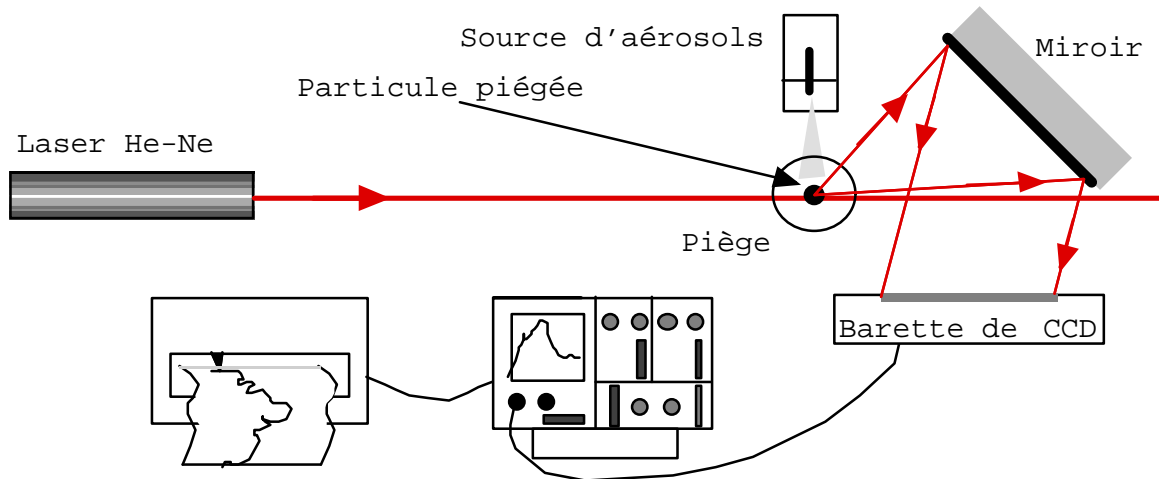


Figure III.8. Schéma de principe du dispositif expérimental pour la mesure de la taille des gouttes

Pour la source d'aérosols, nous avons choisi un générateur piézo-électrique, bien contrôlable et très reproductible. Son principe est schématisé sur la figure III.9. Le liquide à vaporiser est amené dans un capillaire entouré d'un tube en céramique piézo-électrique. La compression périodique de ce tube éjecte une goutte à chaque période. L'intensité et la durée de l'impulsion envoyée sur la céramique déterminent la taille de la goutte produite. Un dispositif de chauffage permet de vaporiser des liquides trop visqueux à température ambiante.

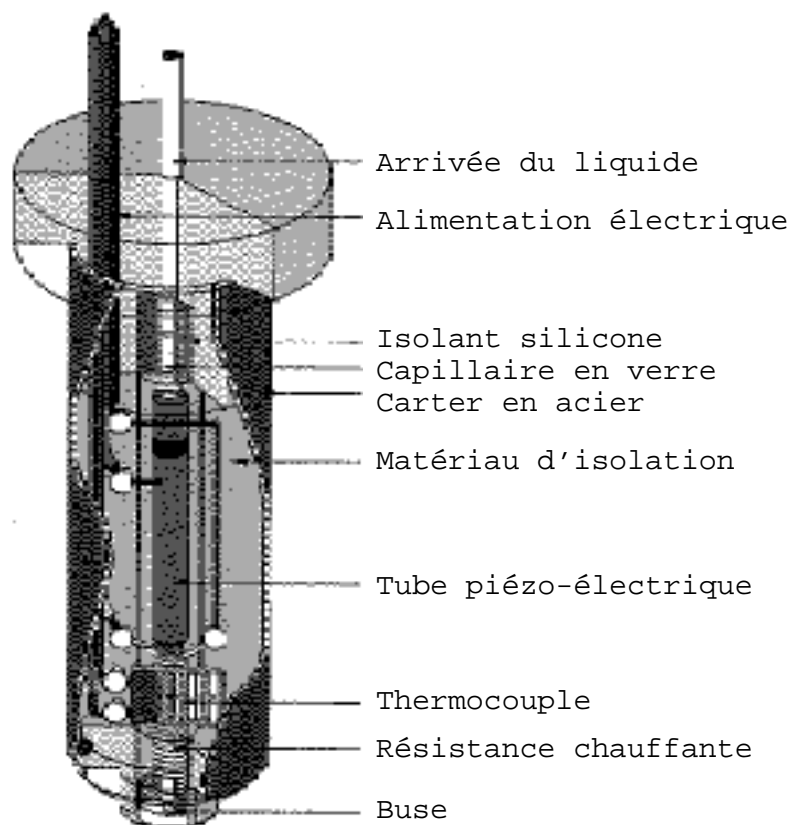
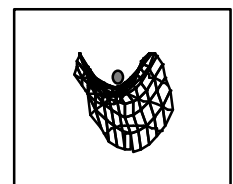


Figure III.9. Générateur piézo-électrique d'aérosols (Microdrop, 1994)



Les mesures d'évaporation ont été effectuées sur des gouttes d'eau distillée. Pour permettre de tester le comportement à long terme du piège, nous avons ajouté à certaines de l'éthylène-glycol, dans une proportion de 5 à 25 % : cet ajout permet de ralentir l'évaporation d'un facteur 50 à 100.

La barrette de CCD (Thomson TH 7803A(Z)) comporte 1728 pixels de largeur  $10\ \mu\text{m}$ , sur une surface sensible de 23 mm, soit un pas de  $13\ \mu\text{m}$ . La fréquence de lecture est de quelques dizaines de Hz, ce qui permet d'améliorer le signal en le moyennant sur plusieurs traces avant de l'enregistrer, sans pour autant perdre trop en résolution temporelle. Selon la position relative du détecteur et du miroir, nous pouvons enregistrer la figure de diffusion sur un intervalle d'angles large de 5 à  $10^\circ$  de largeur, entre les valeurs extrêmes de 5 et  $20^\circ$ .

### b. Résultats

La figure III.10 présente la dépendance angulaire de l'intensité diffusée par des gouttes de solution d'éthylène-glycol à 5 % dans l'eau. Comme nous l'avons vu au chapitre I., la figure de diffusion est caractéristique de la taille de la goutte. Par conséquent, l'ajustement d'un spectre calculé à la distribution angulaire mesurée nous permet d'estimer cette taille. Pour illustrer ce point, le calcul théorique de la diffusion par une goutte de  $15,5\ \mu\text{m}$  de rayon est superposé à la mesure : la concordance des maxima permet d'affirmer que la taille de la goutte de la figure III.10 est bien  $15,5\ \mu\text{m}$ . Les détails de la méthode de détermination de la taille des gouttes seront précisés dans le paragraphe c. Nous en donnons cependant les résultats avec les spectres pour faciliter la lecture.

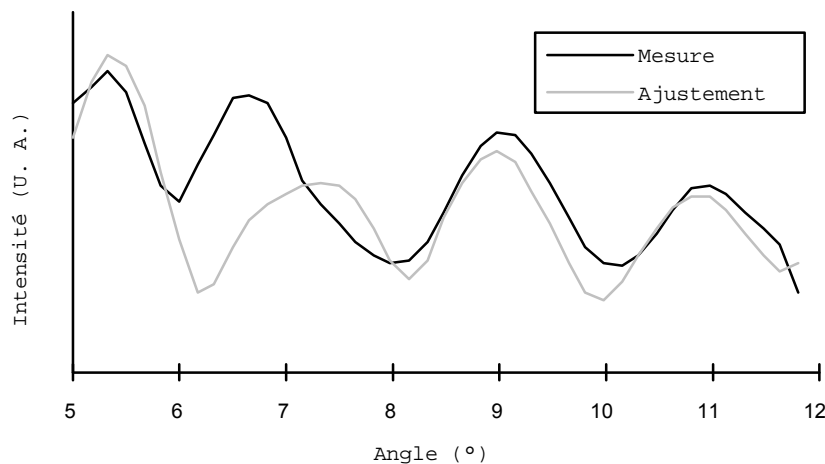


Figure III.10. Figure de diffusion de Mie expérimentale et théorique par une goutte de rayon  $15,5\ \mu\text{m}$  illuminée sous une longueur d'onde incidente de  $632,8\ \text{nm}$ .

La déformation des spectres de diffusion en fonction de la taille peut être utilisée pour mettre en évidence l'évaporation des gouttes. La figure III.11 présente l'évolution au cours du temps de la figure de diffusion d'une même goutte d'eau additionnée d'éthylène-glycol. On voit clairement l'interfrange augmenter, ce qui traduit l'évaporation de la particule.

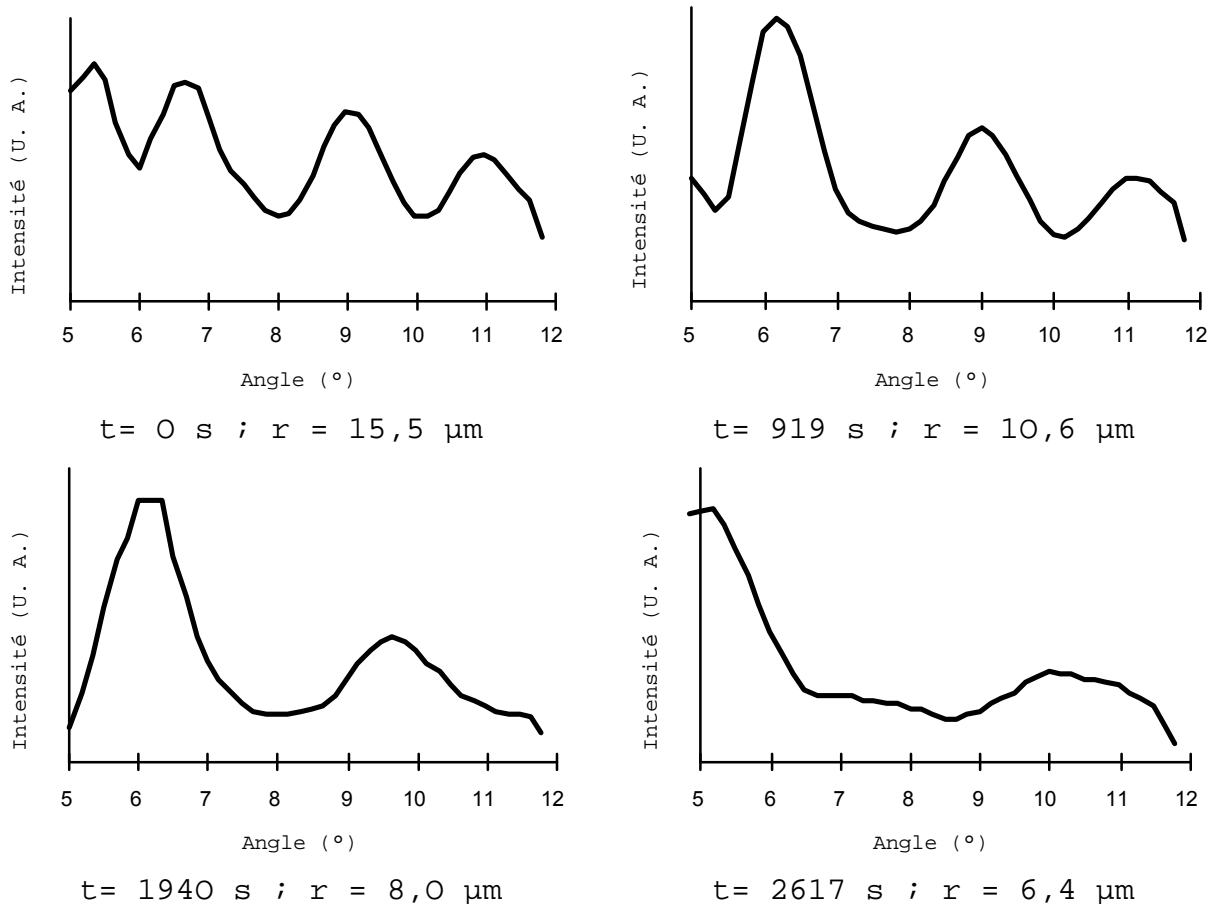
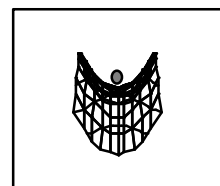


Figure III.11. Évolution temporelle du spectre angulaire de diffusion d'une même goutte d'eau additionnée de 5 % d'éthylène-glycol.

### c. Discussion

La méthode de détermination de la taille des gouttes suppose que celles-ci sont sphériques et homogènes, d'indice de réfraction connu (1,33 pour l'eau pure, 1,34 pour l'eau additionnée de 5 % d'éthylène-glycol) (Lide, 1992-1993). On peut alors calculer la figure de diffusion de sphères de même composition pour diverses tailles, afin d'ajuster la figure de diffusion à la courbe observée.

Le choix du critère de ressemblance entre les courbes théorique et mesurée est très délicat. Il s'agit de choisir quelle va être la quantité à minimiser au cours de l'ajustement. En particulier, et contrairement à ce que l'on pourrait attendre, prendre en compte la forme de la courbe ne permet pas d'obtenir de bons résultats, à moins de disposer au préalable d'un très bon encadrement du résultat attendu. En effet, dès que le paramètre de taille de la particule dépasse la valeur de quelques dizaines, le spectre aux petits angles est une succession de pics de hauteurs comparables et d'écartements relativement réguliers, comme le prévoit Fraunhofer. Sans encadrement du résultat, et dans la mesure où l'on ne dispose pas de la totalité du spectre, le risque est important de mettre en correspondance des pics d'ordre différents, et ainsi de fausser le résultat de manière importante. Enfin, la mesure des valeurs extrêmes de l'intervalle d'angle reçu sur le détecteur est délicate ; sa précision n'est au mieux que de l'ordre du degré pour le dispositif utilisé. Elle introduit donc une grande incertitude dans la mesure, et ce d'autant qu'une légère variation de la taille se traduit approximativement par un décalage en bloc de la figure de diffusion mesurée. La forme de la courbe ne peut donc être utilisée comme critère qu'avec précaution et pour un ajustement fin.



Le critère retenu tient compte de ces propriétés de nos enregistrements et du fait que toutes les gouttes à mesurer ont un paramètre de taille grand devant 1. Même lorsque l'on n'est pas vraiment dans la limite de Fraunhofer, l'intervalle moyen entre les pics est donc pratiquement une fonction décroissante de la taille, comme l'illustre la figure III.12. De plus, une erreur dans la détermination des angles mesurés ne l'affecte que faiblement. L'intervalle moyen admet néanmoins quelques minima locaux qui imposent d'être prudent lors de son utilisation. En particulier, la précision de l'ajustement est limitée par la largeur des minima locaux, soit environ  $0,2 \mu\text{m}$ . De nombreuses vérifications à partir de solutions connues dans divers domaines de tailles ont montré qu'il n'y a pas d'autre source d'instabilité dans le calcul. La précision de  $0,2 \mu\text{m}$  est effectivement atteinte en pratique. Elle représente entre 5 et moins de 1% selon la taille de la goutte. La qualité de l'ajustement est aussi attestée par le bon accord des calculs avec les mesures de la figure III.10.

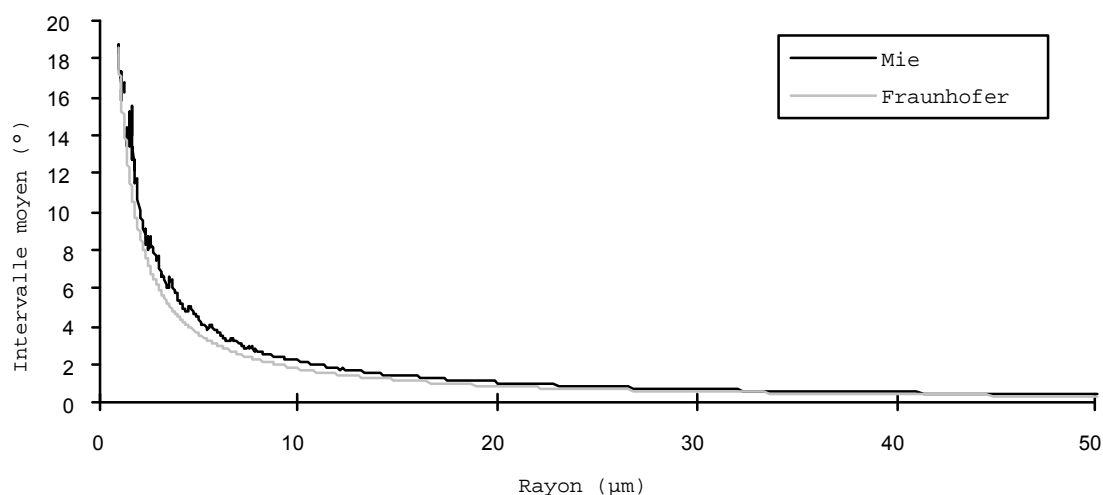


Figure III.12. Intervalle angulaire moyen entre les pics de diffusion dans l'intervalle de 0 à  $45^\circ$  pour des particules sphériques d'indice 1,34 sous une longueur d'onde 632,8 nm. La courbe en pointillés correspond au résultat de la limite de Fraunhofer

En réalité, l'algorithme utilisé est un peu plus complexe. Il prend en compte le fait qu'un battement peut exister dans la figure de diffusion, comme nous l'avons vu au paragraphe I.5.a. La figure III.13 illustre une telle situation. Ce battement dû à la sommation des modes de nombre  $n$  proches laisse un intervalle inhabituellement large entre deux pics consécutifs. Inversement, le bruit peut dédoubler artificiellement l'intervalle entre deux pics expérimentaux, donnant naissance à un intervalle anormalement étroit. De tels intervalles "exceptionnels" ne sont pas pris en compte dans le calcul de l'intervalle moyen entre pics sur lequel est basée la détermination de la taille des gouttes.

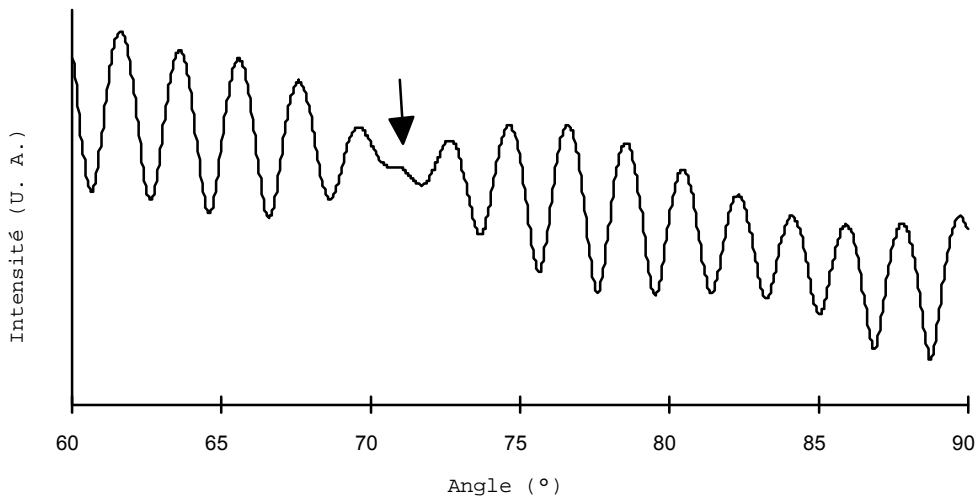


Figure III.13. Fonction de phase entre 60 et 90° pour la diffusion d'une bille de silice ( $n_1 = 1,486$ ) de rayon 9,58  $\mu\text{m}$ , illuminée par un laser non polarisé de longueur d'onde 632,8 nm. Le battement (flèche) modifie l'intervalle entre les pics

Si l'on applique l'algorithme décrit ci-dessus aux séries d'enregistrements telles que celle présentée sur la figure III.11, on obtient des courbes d'évolution de la taille des particules en évaporation, comme celles présentées sur les figures III.14 et III.15. Les vitesses d'évaporation mesurées sont très diverses, elles s'échelonnent de  $2 \cdot 10^{-15} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit 12 couches moléculaires par seconde pour une goutte de solution d'éthylène-glycol, à 5 % dans l'eau, de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, à  $5 \cdot 10^{-12} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$  (soit 1000 couches par seconde) pour une goutte d'eau pure de 35  $\mu\text{m}$ .

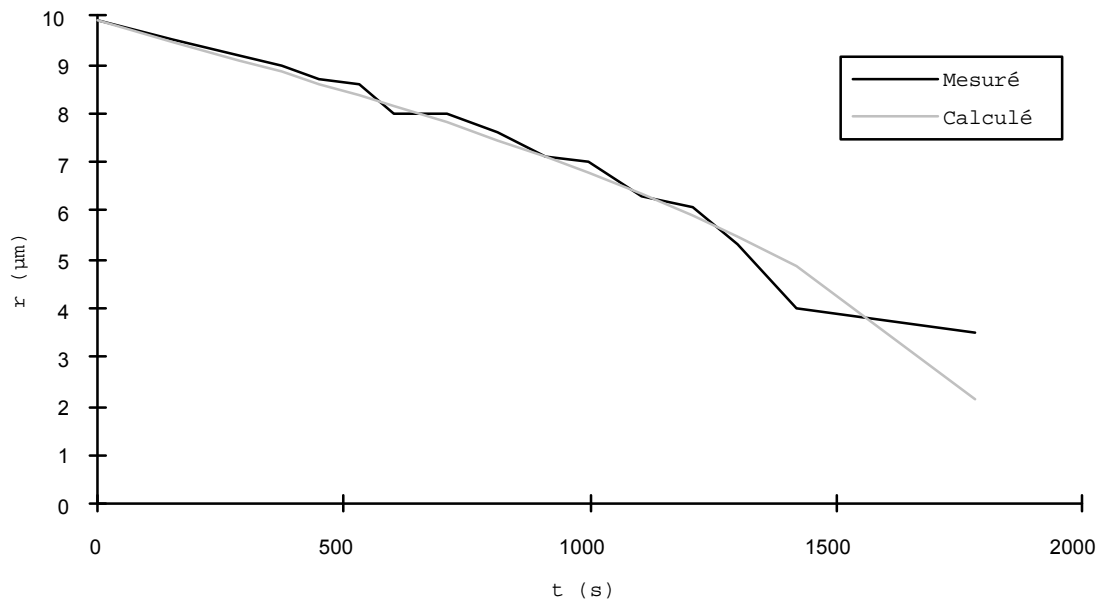
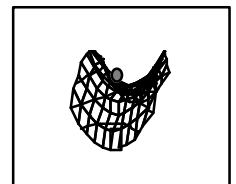


Figure III.14. Comparaison de l'évaporation mesurée et calculée d'une goutte de même composition que pour la figure III.11



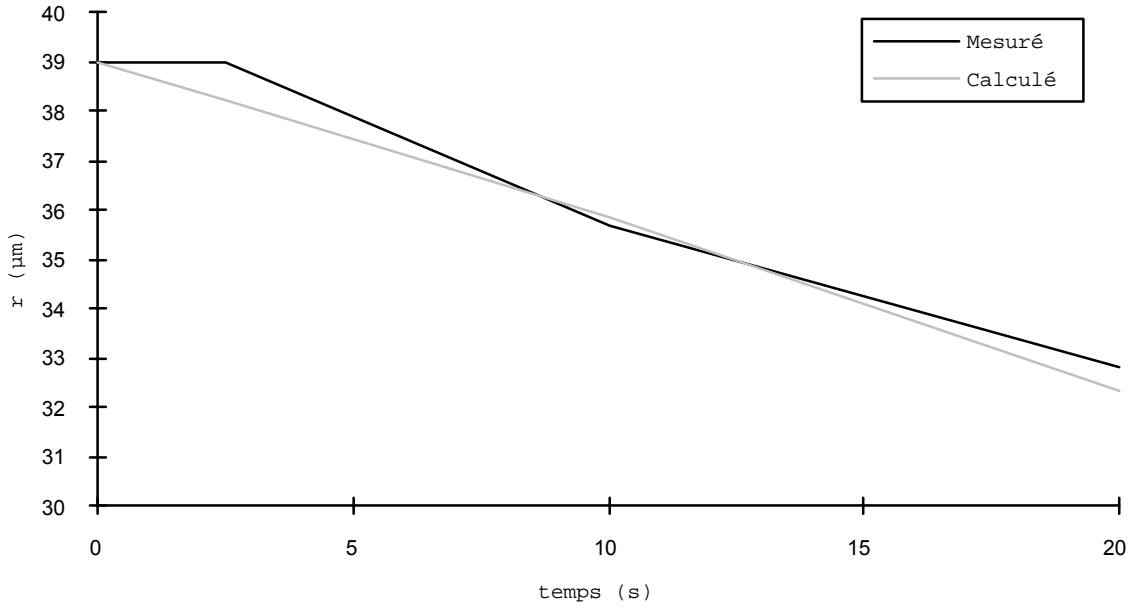


Figure III.15. Courbes d'évaporation mesurée et calculée pour une goutte d'eau distillée.

De telles courbes montrent un très bon accord avec les calculs de la vitesse d'évaporation basés sur la théorie isotherme de l'évaporation contrôlée par la diffusion (Davis et Ray, 1980). Celle-ci découle de l'équation de Maxwell pour le flux de masse  $J_c$  :

$$J_c = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{dm_p}{dt} = -\rho_L \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} \cdot (C_r - C_\infty) \quad (\text{III.6})$$

où  $m_p$  est la masse de la goutte qui s'évapore,  $\rho_L$  sa densité,  $C_r$  et  $C_\infty$  les concentrations massiques de vapeur respectivement à la surface de la goutte et à l'infini.  $D$  représente la diffusivité de la vapeur qui s'évapore dans le gaz environnant, donnée pour la vapeur d'eau dans l'air par la formule empirique (Pruppacher et Klett, 1978) :

$$D = 2,11 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1,94} \cdot \frac{P_0}{P} \quad (\text{III.7})$$

avec  $T_0 = 273,15$  K et  $P_0 = 1013,25$  hPa si  $D$  est exprimé en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour sa part, si l'on note  $p_{sat}$  la pression de vapeur saturante dans les conditions de l'expérience, et  $M$  la masse molaire de l'espèce en cours d'évaporation, l'hypothèse selon laquelle l'évaporation est contrôlée par la diffusion fixe la valeur de  $C_r$  :

$$C_r = \frac{p_{sat} \cdot M}{R \cdot T} \quad (\text{III.8})$$

L'équation différentielle (III.6) s'intègre en :

$$r^2(t) = r_0^2(t_0) - S \cdot (t - t_0) \quad (\text{III.9})$$

avec

$$S = \frac{2 \cdot D}{\rho_L} \cdot (C_r - C_\infty) \quad (\text{III.10})$$

L'expression (III.9) exprime le fait que l'évaporation d'une goutte d'aérosol est essentiellement un phénomène de surface. Son ajustement sur les données expérimentales concernant l'évaporation des gouttes piégées permet de déterminer le coefficient  $S$ , et par conséquent la

pression partielle en eau (ou en éthylène-glycol) au voisinage de la goutte. Les figures III.14 et III.15 illustrent cet ajustement. Examinons leurs résultats.

L'évaporation des gouttes d'eau distillée nous donne une valeur de  $S$  de  $23,7 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La température dans les conditions de l'expérience étant de  $20^\circ\text{C}$ , nous obtenons une pression partielle en eau "à l'infini" de  $66 \text{ Pa}$ , à comparer avec une pression de vapeur saturante de  $2\,340 \text{ Pa}$  à  $20^\circ\text{C}$ . L'humidité relative est donc de  $97 \%$ , ce qui est compatible avec l'indication d'un hygromètre dont la plage de mesure est limitée à  $90 \%$ , et qui était saturé lors des mesures. Pour des gouttes de solution d'éthylène glycol, les valeurs obtenues s'échelonnent entre  $0,05$  et  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , les variations étant dues au mauvais contrôle de la température autour du piège.

Les vitesses d'évaporation obtenues nous permettent aussi de vérifier que l'apport d'énergie dû au laser Hélium-Néon est négligeable. En effet, la puissance absorbée par la goutte de rayon  $r$  dans le faisceau laser de rayon  $r_{laser}$  est :

$$P_{abs} \approx (1 - e^{-\kappa \cdot r}) \cdot P_{incidente} \approx P_{laser} \cdot \frac{\kappa \cdot r^3}{r_{laser}^2} \quad (\text{III.11})$$

si l'on note  $\kappa$  le coefficient d'absorption de la goutte, supposé faible. À cette puissance correspond un échauffement, dont la vitesse est indépendante de la taille de la particule dès lors que son rayon est plus petit que celui du laser incident :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3 \cdot \kappa \cdot P_{laser}}{2 \cdot \pi \cdot \rho_L \cdot C_L \cdot r_{laser}^2} \quad (\text{III.12})$$

où  $C_L$  est la chaleur massique de la goutte et  $\rho_L$  sa masse volumique. Dans nos conditions expérimentales,  $P_{laser} = 10 \text{ mW}$ ,  $r_{laser} > 0,5 \text{ mm}$ , et pour des gouttes d'eau d'indice  $n_l = 1,33 + 10^{-8}i$  (Born et Wolf, 1985), on peut estimer  $\kappa$  à  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Dans ces conditions, l'échauffement est au plus de  $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit  $1,5 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ . Comparons cet échauffement au refroidissement que produit le mouvement résiduel de l'air autour de la particule. Si nous estimons sa vitesse à  $v = 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , et si nous supposons que l'air est en contact thermique avec la particule sur une épaisseur  $h = 1 \mu\text{m}$  seulement, l'échauffement  $\Delta T$  de l'air sera en régime permanent :

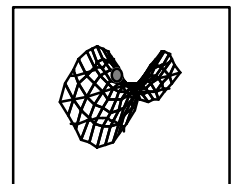
$$\Delta T = \frac{\kappa \cdot r^3 \cdot P_{laser}}{\rho_{air} \cdot C_{p_{air}} \cdot r_{laser}^2 \cdot v \cdot h} \quad (\text{III.13})$$

Pour l'air,  $\rho = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $C_p = 29 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , il suffit donc que l'air s'échauffe de  $\Delta T = 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}$  au voisinage de la goutte pour évacuer la puissance déposée dans la goutte par le laser. Cette puissance est donc sans influence sur nos mesures. De plus, dans le cas de mesures à long terme où la température devra être contrôlée, l'air sera un bon vecteur pour la régulation de la température.

On peut aussi évaluer l'influence de la puissance  $P_{abs}$  apportée par le laser à la particule en estimant la vitesse d'évaporation qu'elle induirait :

$$\left. \frac{dm_p}{dt} \right)_{laser} = \frac{P_{abs}}{L_v} = \frac{P_{laser} \cdot \kappa \cdot r^3}{L_v \cdot r_{laser}^2} \quad (\text{III.14})$$

Avec  $L_v = 2256 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , on obtient une vitesse d'évaporation induite de  $4 \cdot 10^{-16} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit quatre ordres de grandeur de moins que les vitesses mesurées effectivement. On vérifie de nouveau qu'il est légitime de négliger dans ces conditions l'apport d'énergie du laser sur la particule.





Une autre source éventuelle de perturbation des résultats est la charge portée par la particule. Mais il a été montré (Bohren et Hunt, 1977) que la présence d'une densité de charge à la surface d'une sphère n'influence pas significativement sa figure de diffusion. Nous pouvons donc avoir confiance dans nos déterminations des taille des gouttes.

Par ailleurs, on sait que la charge est responsable de l'explosion de la goutte lorsque la densité surfacique de charge est trop grande : c'est la limite de charge de Rayleigh (Davis et Bridges, 1994), que nous avons évoquée au paragraphe 1. Pour une goutte d'eau de rayon  $10\ \mu\text{m}$ , l'expression (III.4) donne  $q_{\text{Rayleigh}} = 4 \cdot 10^6 \cdot e$ , et  $4 \cdot 10^7 \cdot e$  pour un rayon de  $45\ \mu\text{m}$ ,  $e$  étant la charge élémentaire. Or, la tension continue pour compenser le poids des gouttes est de l'ordre de quelques dizaines de Volts, ce qui conduit à estimer la charge des gouttes entre  $3 \cdot 10^4 \cdot e$  pour un rayon de  $10\ \mu\text{m}$ , et  $10^6 \cdot e$  pour un rayon de  $45\ \mu\text{m}$ . Nous sommes donc nettement en dessous de la limite de charge de Rayleigh, ce que nous laissait prévoir l'absence de discontinuité caractéristique des explosions dans les courbes d'évaporation. Une autre manière de constater la faiblesse de la charge est de calculer sa densité surfacique à la surface de la goutte. Celle-ci est remarquablement constante sur toute la gamme de taille étudiée. Si l'on considère que la charge est répartie sur la surface de la goutte, elle correspond à l'ionisation d'une molécule sur 25 000 à 40 000 dans la monocouche de surface. Si l'on néglige les transferts de charge par frottements sur l'air, ceci indique que les molécules de surface chargées s'évaporent à la même vitesse que leurs voisines qui ne le sont pas.

Les mesures d'évaporation et les estimations précédentes montrent donc que dans nos conditions expérimentales, la charge ne semble pas perturber les vitesses d'évaporation mesurées, qui paraissent valides. Même si cette non-interférence doit être vérifiée pour chaque expérience, ce résultat permet d'être optimiste sur la possibilité d'étendre à des aérosols naturels les résultats acquis sur des gouttes piégées.

### 3. SPECTROSCOPIE RAMAN SUR DES PARTICULES PIÉGÉES

Le suivi de réactions chimiques ou d'adsorption d'espèces sur des particules d'aérosols nécessite de déterminer leur composition au fur et à mesure du processus. Comme il l'a déjà été dit, les mesures doivent être non destructives pour permettre au phénomène étudié de continuer à se dérouler. Ces contraintes conduisent à adopter une technique de spectroscopie optique.

Parmi les techniques disponibles, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la spectroscopie Raman. En effet, elle possède une grande sensibilité à la surface du milieu étudié, ce qui est favorable à l'étude de processus d'adsorption. Par ailleurs, les microgouttelettes formant des microcavités, elles augmentent la stimulation, et par conséquent l'intensité de leur signal Raman. C'est ainsi que la diffusion Raman stimulée est désormais observée de manière routinière dans des jets de particules (Snow *et al.*, 1985, Thurn et Kiefer, 1985). Par ailleurs, une variation de température modifie la largeur des raies Raman et les décale légèrement dans les liquides. On peut donc envisager de déterminer ainsi la température des particules piégées, difficilement accessible par une mesure directe (Vehring et Schweiger, 1992).

#### a. Éléments théoriques

L'effet Raman (Boyd, 1992) a été prévu théoriquement par Smekal (Smekal, 1923) et observé pour la première fois presque simultanément en 1928 par Raman et Krishnan dans les liquides et les gaz (Raman et Krishnan, 1928) et par Landsberg et Mandelstam dans les solides (Landsberg et Mandelstam, 1928). Lorsqu'un échantillon est illuminé par un faisceau lumineux intense, la lumière diffusée contient en général des fréquences différentes de celle de la source d'excitation. Ces composantes sont appelées Stokes ou anti-Stokes selon qu'elles sont décalées vers les fréquences plus faibles ou plus hautes par rapport à la lumière incidente. Le processus correspondant est

schématisé sur la figure III.16. Le processus de la diffusion Raman-Stokes consiste dans l'absorption d'un photon correspondant à la transition de l'état fondamental 1 vers un niveau virtuel, puis à l'émission d'un photon correspondant à la transition du niveau virtuel vers un niveau excité 2. La diffusion Raman-anti-Stokes consiste en la transition d'un niveau excité 2 vers l'état fondamental 1 *via* un niveau virtuel associé à un niveau 3. Comme à l'équilibre thermique la population du niveau 2 est plus faible que celle du niveau 1 d'un facteur de Boltzmann, les transitions anti-Stokes sont généralement beaucoup plus faibles que les transitions Stokes.

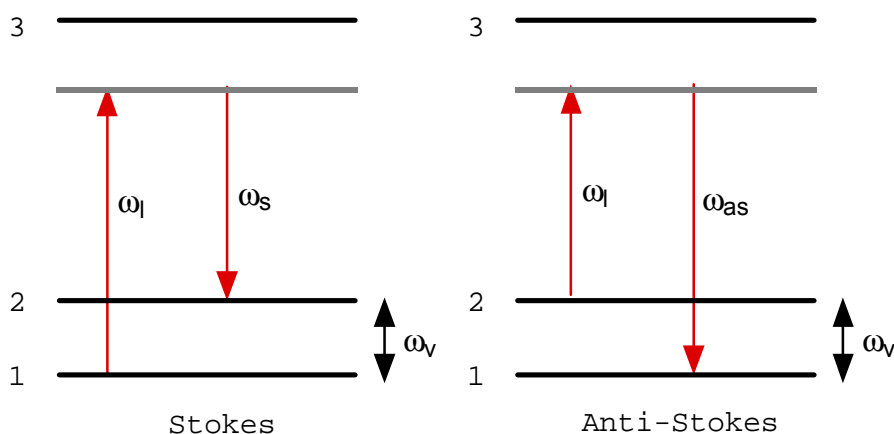


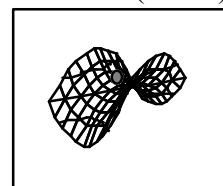
Figure III.16. Diagrammes de niveaux d'énergie pour les effets Raman Stokes et Anti-Stokes

L'état noté 2 est généralement un état vibrationnel des molécules, d'où la notation  $\omega_v$  sur la figure III.16. La différence d'énergie entre les radiations absorbée et diffusée nous renseigne donc sur les énergies de vibration des molécules présentes dans l'échantillon. Ces énergies sont caractéristiques des groupements chimiques et de leur environnement. La spectroscopie Raman s'avère donc un mode d'analyse chimique efficace. Contrairement à la spectroscopie d'absorption infrarouge, elle ne nécessite pas de savoir produire les longueurs d'ondes correspondant à la transition à étudier. Il suffit au contraire de disposer d'une raie laser suffisamment intense, de longueur d'onde arbitraire. La difficulté est alors de séparer lors de la détection la diffusion élastique, très intense, des raies Raman, dont le décalage en énergie et l'intensité peuvent être faibles.

La diffusion Raman spontanée est en effet un processus quasi-isotrope et très faible : la section efficace par molécule a une valeur typique comprise entre  $10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$  ( $1,6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$  pour l'azote liquide) et  $10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$  pour  $\text{LiNbO}_3$  (Boyd, 1992). Cependant, l'apparition du laser a donné un nouvel attrait à la diffusion Raman : sous une illumination par un faisceau intense, la diffusion Raman devient très efficace : c'est la diffusion Raman stimulée. Contrairement au processus spontané correspondant, elle peut atteindre un taux de conversion de la radiation incidente de 10 % et plus. Par ailleurs, elle est limitée à un cône étroit vers l'avant et l'arrière dans la direction du laser de pompe. La transition entre les régimes spontané et stimulé peut être comprise en terme d'occupation des modes dans la radiation incidente et émergente,  $m_i$  et  $m_s$  (Hellwarth, 1963). Par analogie avec les coefficients d'Einstein  $A$  et  $B$  pour l'émission spontanée et stimulée, on peut postuler que le peuplement des modes Stokes suit une loi horaire :

$$\frac{dm_s}{dt} = D \cdot m_i \cdot (m_s + 1) \quad (\text{III.15})$$

où  $D$  est une constante dépendant des propriétés physiques de l'échantillon. Dans le dernier facteur, le premier terme rendra compte de la diffusion stimulée,



tandis que le second correspond au processus spontané. Si l'on néglige l'atténuation du faisceau de pompe, cette équation différentielle s'intègre sur l'axe  $z$  de propagation du faisceau de pompe avec l'origine à l'entrée de l'échantillon :

$$m_s(z) = \left( e^{\frac{n_1 \cdot D \cdot m_l \cdot z}{c}} - 1 \right) \quad (\text{III.16})$$

On a noté  $n_l$  l'indice de réfraction du milieu et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. Pour les faibles puissances, le développement limité au premier ordre de cette expression donne bien un phénomène spontané, de section efficace :

$$\sigma = \frac{1}{N \cdot m_l} \cdot \frac{dm_s}{dz} = \frac{n_1 \cdot D \cdot M \cdot b}{c \cdot N} \quad (\text{III.17})$$

$N$  est la densité de molécules diffusantes,  $b$  est un facteur d'anisotropie, rapport de la moyenne de la distribution angulaire de la diffusion Stokes et de sa valeur dans la direction étudiée, et  $M$  est le nombre de modes distincts dans lesquels le système peut émettre un photon :

$$M = \frac{V \cdot \omega_s^2 \cdot \Delta\omega_s}{\pi^2} \cdot \left( \frac{n_l}{c} \right)^3 \quad (\text{III.18})$$

où  $\omega_s$  est la fréquence du mode de Stokes,  $V$  est le volume de la région dans laquelle les modes sont définis, et  $\Delta\omega_s$  représente sa largeur de bande.

Si l'on considère maintenant les fortes intensités, le terme -1 de l'équation (III.16) devient négligeable, et on retrouve un processus stimulé, de gain :

$$G = \frac{D \cdot m_l \cdot n_l}{c} = \frac{N \cdot \pi^2 \cdot c^2}{\omega_s^2 \cdot b \cdot n_l^2 \cdot h \cdot \omega_l} \cdot \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_0 \cdot I_l \quad (\text{III.19})$$

$I_l$  est l'intensité incidente, et  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_0$  est la densité spectrale de section efficace au centre de la raie Stokes. La croissance exponentielle de l'intensité Raman permet alors une efficacité de conversion importante.

Néanmoins, le démarrage de la diffusion Raman stimulée n'est pas immédiat (Lin *et al.*, 1994). Il nécessite en effet un amorçage qui se produit grâce à la diffusion Raman spontanée, dont nous avons déjà évoqué la faible section efficace et la faible anisotropie. La stimulation initiale est donc peu efficace. De ce fait, la diffusion Raman est retardée par rapport à l'impulsion de pompe, et l'impulsion correspondante est plus courte, comme le montre la simulation de la figure III.17.

Longueur d'onde du laser	351,1 nm
Longueur d'onde Stokes	352,04 nm
Puissance laser initiale	$2,2 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
Largeur spectrale Raman	$7,52 \cdot 10^9 \text{ Hz}$
Gain Raman stimulé	$6,76 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$
Gain Raman spontané	0
Diamètre du faisceau de pompe	24 cm
Distance de propagation	30 m

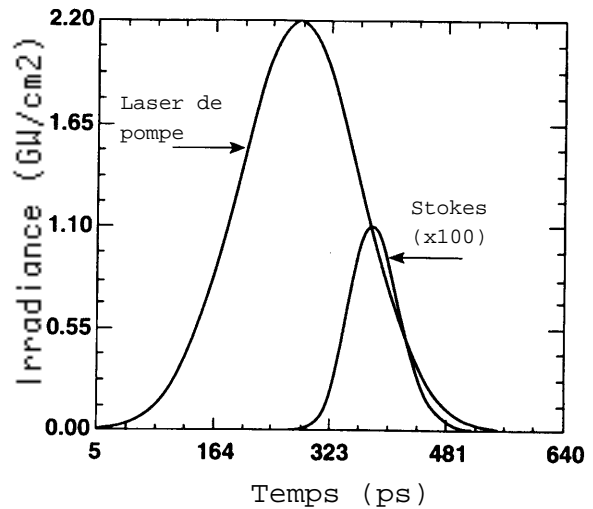


Figure III.17. Profil temporel de l'impulsion de pompe et de l'émission Raman stimulée. Les conditions du calcul sont récapitulées dans la partie gauche de la figure (Lin *et al.*, 1994)

La diffusion Raman stimulée se produit plus rapidement et plus efficacement si l'on injecte le milieu avec la longueur d'onde Stokes. L'amorçage est plus rapide et surtout plus efficace si l'injection est intense dès le début de l'impulsion de pompe, comme l'a montré Duncan (Duncan *et al.*, 1988). La figure III.18 illustre ce point : l'efficacité de conversion est maximale lorsque la pompe est en retard sur l'amorce d'une durée correspondant à la moitié de leur longueur. Dans ce cas, l'efficacité de conversion peut atteindre 75 %.

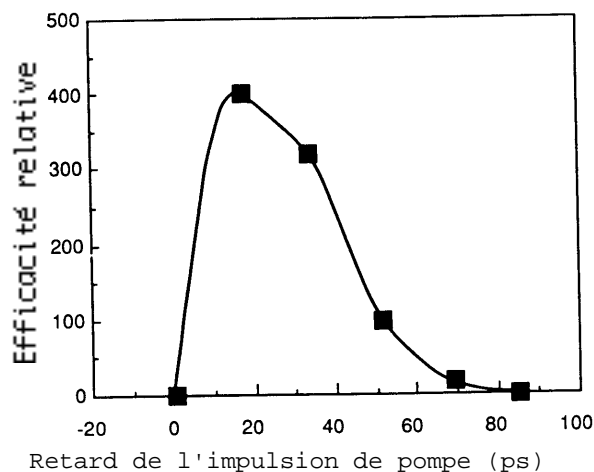
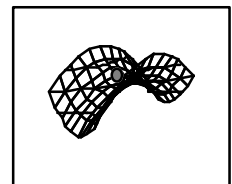


Figure III.18. Efficacité relative de la conversion Raman en fonction du retard de l'impulsion de pompe (de durée 40 ps) par rapport à l'impulsion d'injection (Duncan *et al.*, 1988)

Le comportement des microsphères comme des cavités de grand facteur de qualité permet de favoriser la stimulation. La diffusion Raman stimulée est donc couramment observée dans des jets de gouttes, avec (Fields *et al.*, 1996, Mazumder *et al.*, 1996) ou sans (Qian *et al.*, 1985, Snow *et al.*, 1985, Thurn et Kiefer, 1985) stimulation extérieure.

#### b. Dispositif expérimental

Les mesures de diffusion Raman ont été effectuées en collaboration avec le groupe de Bernard Champagnon, du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents. Le piège quadrupolaire est placé sous le microscope



d'un spectromètre micro-Raman (Dilor XY), selon le schéma de la figure III.19. Ce microscope est mis au point sur la particule piégée à travers l'électrode supérieure grillagée du piège. Il sert simultanément à focaliser le faisceau de pompe sur la particule, à collecter la rétrodiffusion Raman, et à observer visuellement la position de la particule grâce à un miroir mobile et à une caméra CCD. Par ailleurs, à titre de contrôle, nous pouvons analyser hors du piège des échantillons identiques aux particules piégées, afin de comparer les spectres Raman obtenus dans des conditions différentes.

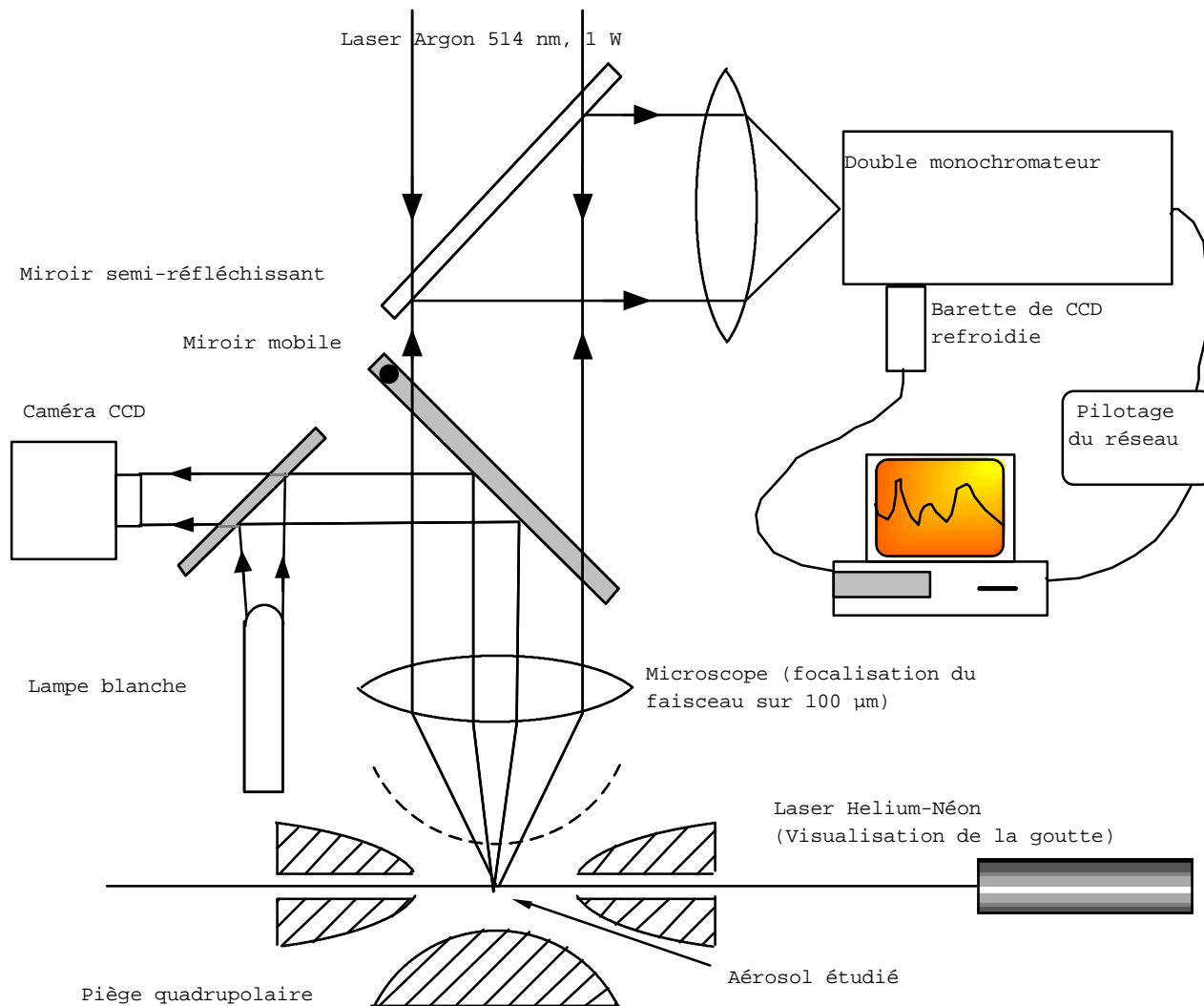


Figure III.19. Dispositif expérimental pour la mesure de la diffusion Raman par les aérosols piégés

Le laser de pompe utilisé est un laser argon de puissance 1 W et de longueur d'onde 514 nm, focalisé par le microscope sur 100  $\mu\text{m}$ . La lumière rétrodiffusée est analysée dans un double monochromateur pour séparer la diffusion élastique du signal Raman. La détection est assurée par une barrette de CCD refroidie. La détection simultanée d'une plage de longueurs d'onde permet de conserver un temps d'intégration de quelques minutes à quelques dizaines de minutes seulement.

Nous avons effectué les premiers tests sur des microcristaux de saccharose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , voir figure III.20) obtenus par broyage. Le saccharose a été choisi pour sa grande section efficace pour l'effet Raman. De plus, le fait de travailler sur des particules solides permet de s'affranchir de l'évaporation et des difficultés de réglage qu'elle entraîne. Nous avons ensuite fait des mesures sur

des gouttes d'éthylène glycol (CH<sub>2</sub>OH—CH<sub>2</sub>OH) diluée à 25 % dans l'eau, produites par notre générateur piézo-électrique. Ces aérosols ont été introduits à travers la grille de l'électrode supérieure du piège.

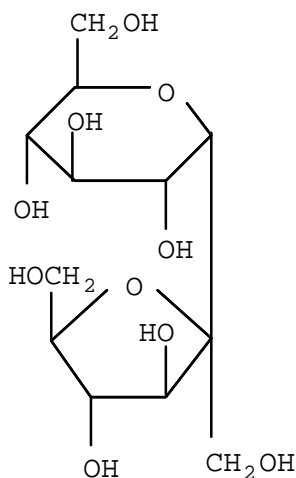


Figure III.20. Structure chimique du saccharose

### c. Résultats

La figure III.21 présente les spectres de diffusion Raman dans la bande d'étirement C—H à 3000 cm<sup>-1</sup> de cristaux de saccharose piégés et déposés, et de taille comparable, soit 30 μm environ. Le temps d'acquisition est de 200 s environ pour les deux spectres, mais l'échelle verticale est dilatée d'un facteur 5 pour la particule piégée.

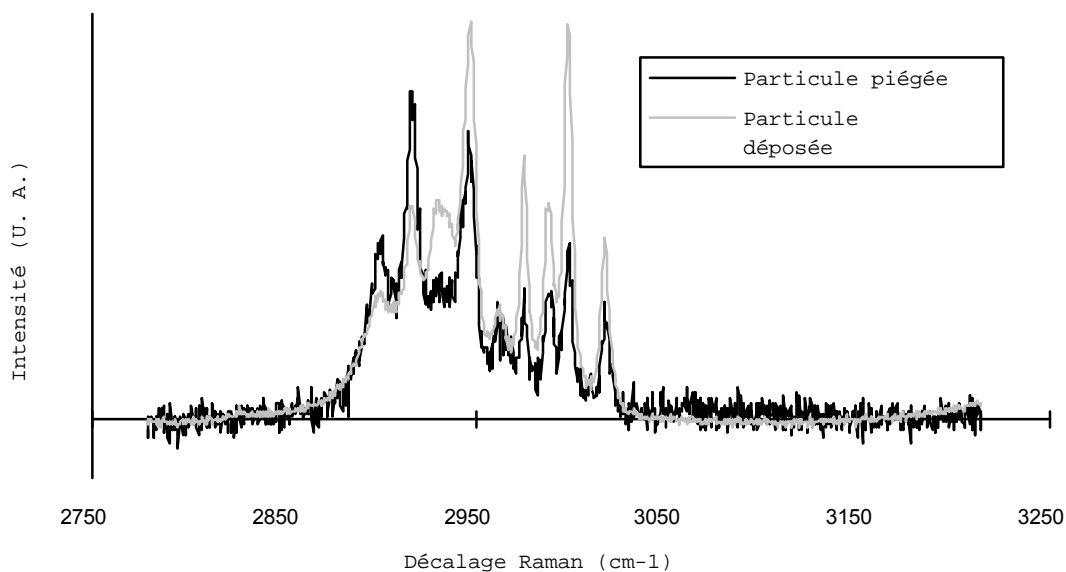
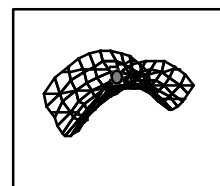


Figure III.21. Spectres Raman d'un cristal de saccharose piégé (courbe noire) et d'un cristal comparable déposé sur l'électrode inférieure du piège (courbe grise), dans la bande d'étirement C—H autour de 3000 cm<sup>-1</sup>

On constate d'abord que le signal correspondant à la particule piégée est nettement plus faible que celui obtenu pour la particule déposée. Par ailleurs, les positions des maxima ne sont pas affectées par la mise en suspension de la particule, tandis que leurs intensités relatives sont modifiées significativement.



Des observations semblables ont été obtenues dans la bande d'étirement de la liaison O—H, autour de  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

La figure III.22 présente les spectres de diffusion Raman d'une même solution d'éthylène glycol à 25 % dans l'eau, dans un bécher et dans une goutte piégée, dans la bande d'étirement C—H à  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Les temps d'acquisition sont respectivement de 50 s et 200 s. Compte tenu des conditions expérimentales, les échelles verticales des deux courbes ne sont pas comparables entre elles.

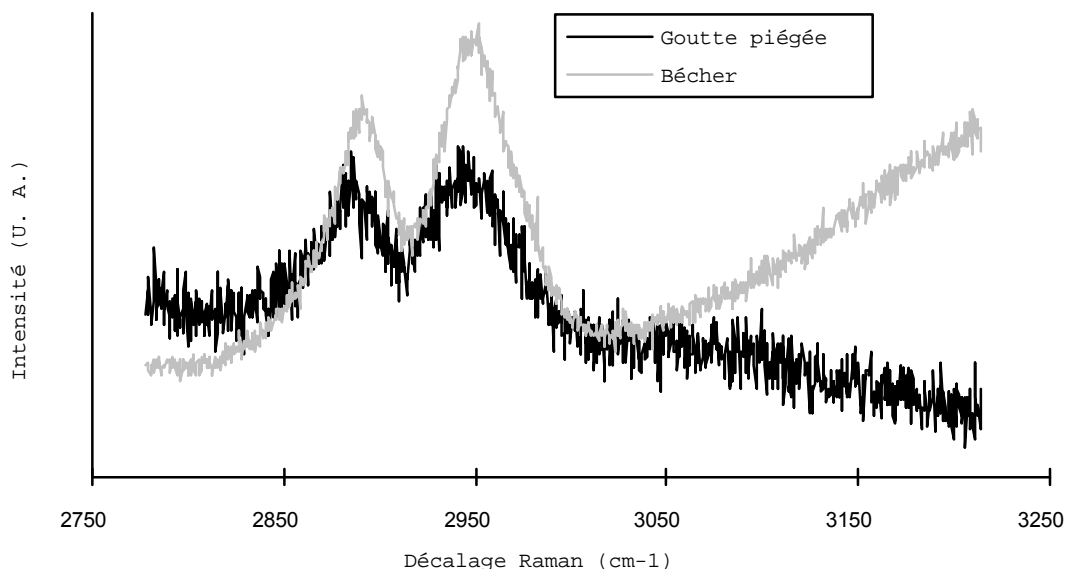


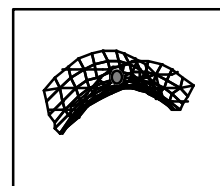
Figure III.22. Spectres Raman d'une même solution d'éthylène glycol à 25 % dans l'eau, dans un bécher et dans une goutte piégée. Les échelles verticales ne sont pas comparables entre elles

Si les deux bandes à  $2880$  et  $2950\text{ cm}^{-1}$  se retrouvent à la même position, on observe sur le spectre de la solution massive le début d'une bande très large et intense vers les décalages plus importants, à partir de  $3050\text{ cm}^{-1}$  qui n'apparaît pas sur le spectre de la goutte. Cette bande est en fait la bande d'étirement O—H de l'eau à  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

#### d. Discussion

L'affaiblissement du signal pour les particules piégées par rapport à celles qui sont déposées s'explique grâce à l'observation de la particule à travers le microscope pendant l'acquisition. Son mouvement résiduel autour de la position d'équilibre dans le piège a une amplitude du même ordre, voire plus grande, que le diamètre du faisceau laser de pompe. Par conséquent, le signal est réduit à concurrence de la proportion du temps passé dans le faisceau. L'enregistrement simultané de toutes les longueurs d'onde sur le détecteur CCD garantit que leur intensité relative n'est pas affectée par le phénomène. Améliorer le signal nécessite d'améliorer le confinement dans le piège. Néanmoins, les résultats présentés ici montrent que la configuration actuelle permet déjà des mesures en un temps raisonnable.

Les différences d'intensité relative relevées entre les pics sur les spectres du saccharose sont effectivement liées au confinement de la particule. Celle-ci est en effet libre dans le piège de tourner sur elle-même dans toutes les directions. Ce mouvement est rapide devant le temps d'acquisition : sa fréquence est de quelques Hz. La mesure enregistre donc une moyenne de la rétrodiffusion Raman sur toutes les



orientations de la particule par rapport au faisceau incident. Or, la microparticule que constitue le cristal étudié donne lieu à des résonances sur certaines facettes à des longueurs d'onde données. Ces résonances sont observées directement sur le spectre de la particule déposée, tandis qu'elles disparaissent dans celui de la particule piégée à cause du moyennage dû au mouvement.

La disparition de la bande de l'eau à  $3600\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la goutte de solution d'éthylène glycol illustre la capacité de la spectroscopie Raman à détecter les changements de composition des aérosols piégés. Illuminée par le laser argon de puissance 1 W, une goutte d'eau de rayon  $25\text{ }\mu\text{m}$  absorbe une puissance de  $10^{-7}\text{ W}$ , suffisante pour l'évaporer en moins de 4 min. Ce temps correspond au délai incompressible pour stabiliser la goutte et réaliser l'alignement fin du microscope sur le piège. Compte tenu de la grande différence de volatilité entre l'eau et l'éthylène glycol, la mesure porte donc en fait sur une goutte d'éthylène glycol pure. Il est donc normal de ne pas y détecter d'eau.

Cette observation montre aussi les précautions nécessaires pour utiliser à bon escient la spectroscopie Raman sur les aérosols piégés. Or, le cas précédant montre que la puissance nécessaire à la diffusion Raman est trop importante pour pouvoir considérer le procédé tel que nous l'avons utilisé comme non destructif.

L'utilisation d'un laser pulsé devrait permettre de résoudre cette difficulté. En effet, la perturbation est due à l'échauffement, donc à l'énergie reçue par la particule. Mais d'après l'équation (III.19), le gain de la diffusion Raman stimulée est proportionnel à la puissance de pompe. Par conséquent, à énergie égale, on augmente le signal Raman en utilisant une impulsion courte et intense.

À condition de prendre ces précautions, la spectroscopie micro-Raman devrait s'avérer très utile pour effectuer une analyse chimique de particules piégées sans perturber leur évolution. La durée d'acquisition de quelques minutes permet même des mesures suffisamment rapprochées pour suivre des cinétiques lentes. Par exemple, la mesure simultanée et répétitive de la diffusion Mie et Raman permettra de suivre l'évaporation différentielle des constituants d'un mélange. L'évolution des intensités relatives des pics Raman donne accès aux modifications de la composition de la goutte, donc de son indice, *via* une règle empirique comme celles introduites au paragraphe I.6.b. Cet indice permet à son tour d'interpréter les figures de diffusion de Mie selon la méthode du paragraphe 2 et de connaître la taille donc la masse de la particule. Cette méthode sera particulièrement intéressante à appliquer à un mélange d'eau et d'acides nitrique et sulfurique reproduisant la composition des PSC.



#### 4. MESURE DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION ET DE RETRODIFFUSION

Pour inverser des signaux lidar et déterminer la concentration d'aérosols dans l'atmosphère, il est nécessaire de connaître les paramètres entrant dans l'équation lidar et l'algorithme d'inversion de Klett (voir le paragraphe II.2.a), et en particulier le rapport des coefficients d'extinction  $\alpha$  et de rétrodiffusion  $\beta$ . Mais ces paramètres dépendent à leur tour des caractéristiques des aérosols rencontrés sur le chemin du faisceau laser. Ils peuvent être calculés lorsque les particules le permettent par la théorie de Mie ou une méthode approchée, comme celle présentée au paragraphe II.2.a. Mais pour des particules quelconques ou mal caractérisées, le calcul peut s'avérer délicat ou impossible. Nous proposons ici une méthode expérimentale pour mesurer le rapport  $\alpha / \beta$  d'une particule d'aérosol individuelle, grâce à notre piège électrodynamique, et nous présentons les résultats des premiers tests de faisabilité.

##### a. Dispositif expérimental

Le principe de la mesure (Mondelain, 1996) est schématisé sur la figure III.23. Les électrodes du piège à aiguilles sont incluses dans les parois d'une sphère intégratrice. Il s'agit d'une sphère creuse enduite à l'intérieur d'un revêtement diffusant blanc, avec un très haute réflectance. Le revêtement utilisé est le *White reflectance coating* de Kodak, dont le coefficient de réflexion diffuse est donné sur la figure III.24. La lumière diffusée par la particule est ainsi rediffusée sur les parois. Sans l'atténuation résiduelle, la lumière serait ainsi piégée à l'intérieur de la sphère. Il suffit d'y pratiquer une petite ouverture pour collecter cette lumière sur une fibre optique, en prenant la précaution de garder la particule hors du champ de vue de la fibre, pour éviter de privilégier la réflexion spéculaire dans la direction de l'ouverture. La lumière collectée par la fibre est alors représentative de la lumière diffusée par la particule, intégrée sur toute la sphère.

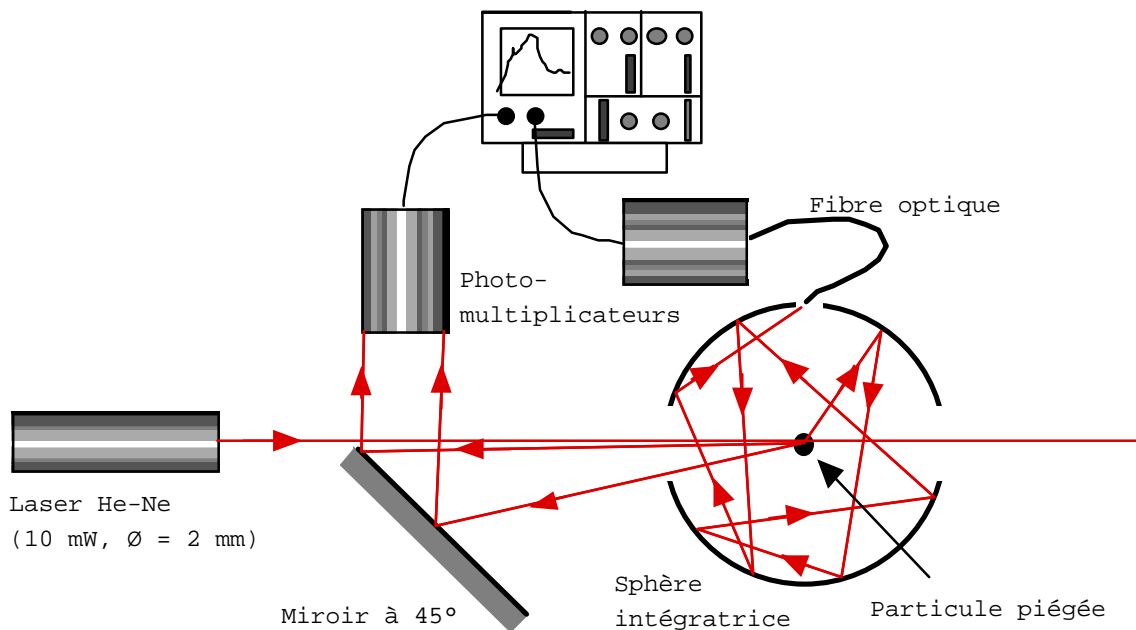
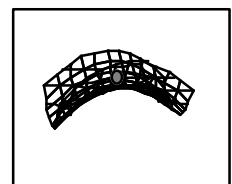


Figure III.23. Schéma de principe du dispositif expérimental pour la mesure du rapport  $\alpha / \beta$  d'aérosols. Le piège est omis pour alléger la figure



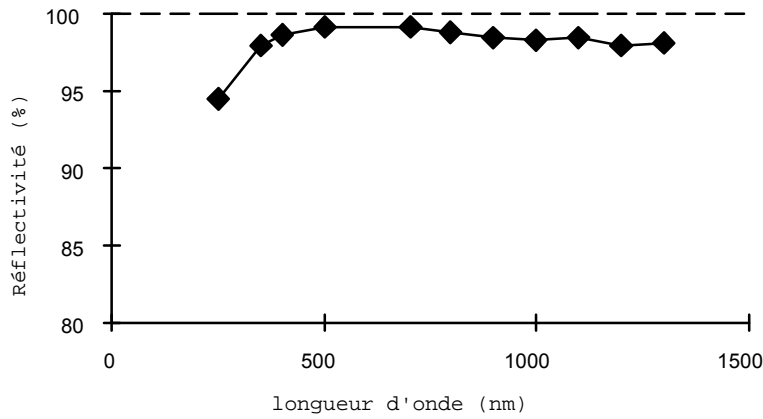


Figure III.24. Réflectivité diffuse du *White reflectance coating* de Kodak, pour une couche de 1,5 mm (D'après un document Kodak)

En fait, la sphère est percée de plus d'un trou : deux sont nécessaires pour permettre au faisceau de pompe d'arriver jusqu'à la particule et de ressortir de la sphère, et un pour introduire les particules dans le piège. Ces ouvertures nous empêchent de collecter la lumière aux petits angles, c'est-à-dire là où la diffusion est la plus intense. Mais les petits angles solides correspondant à ces ouvertures (6 mm de diamètre dans une sphère de 38 mm, soit 0,154 sr pour chaque trou) compensent l'intensité dans les directions correspondantes. Plus précisément, la mesure dans la sphère dont les trous d'entrée et de sortie ont des angles d'ouverture de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , nous donne accès à la quantité :

$$s = \iint_A I(\theta, \phi) \cdot dS = \int_{\alpha_1}^{\pi - \alpha_2} \int_{-\pi}^{\pi} I(\theta, \phi) \cdot d\phi \cdot R^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta \quad (\text{III.20})$$

où  $I(\theta, \phi)$  est la fonction de phase,  $R$  est le rayon de la sphère intégratrice et  $\hat{A}$  est la surface effectivement diffusante. Dans l'expression précédente, le facteur  $\sin \theta$  est responsable de la moindre importance des petits angles, malgré les hautes valeurs de  $I(\theta, \phi)$ . L'efficacité de collecte est alors le rapport de la quantité  $s$  définie ci-dessus avec la diffusion totale par la particule. Cette diffusion totale est égale à la valeur de  $s$  lorsque  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont nuls.

La figure III.25 illustre le résultat de ce calcul dans le cas de particules sphériques : l'efficacité de collecte sur la sphère intégratrice est meilleure que 90 % sur toute la gamme de taille de particules pertinente. Le signal que nous mesurons est donc significatif de la diffusion totale de la particule, avec une distorsion de 10 % dans le cas le plus défavorable où la diffusion aux petits angles varie de manière totalement indépendante de celle aux angles interceptés par la sphère. On peut donc effectivement considérer que notre instrument permet de mesurer l'efficacité de diffusion, et donc l'efficacité d'extinction pour les particules dont l'absorption est nulle, comme mentionné au paragraphe I.1. Cette approximation, est cependant fautive pour des particules fortement absorbantes telles que les suies.

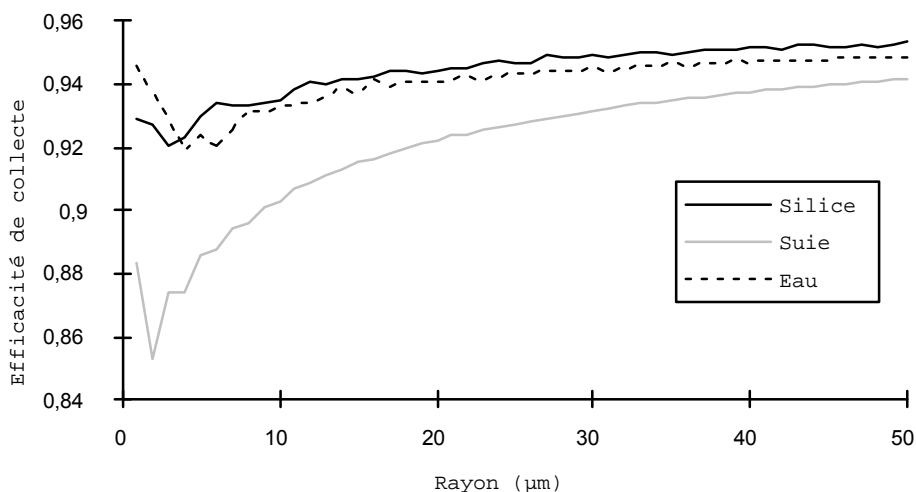


Figure III.25. Calcul de la part de la diffusion totale collectée sur la sphère intégratrice de 38 mm de diamètre, en fonction de la taille des particules illuminées sous une longueur d'onde de 632,8 nm, pour des gouttes d'eau ( $n_1 = 1,34$ ), des billes de silice ( $n_1 = 1,486$ ), et des particules de suie lacunaires à 50% ( $n_1 = 1,5 - 0,5 \cdot i$ )

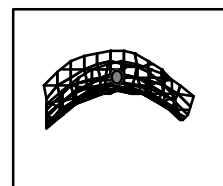
La mesure de la rétrodiffusion est quant à elle faite de manière classique. Un miroir à 45° placé à proximité du faisceau laser permet de renvoyer la lumière rétrodiffusée vers une fibre qui l'amène au photomultiplicateur. L'angle de collecte est  $5 \cdot 10^{-5}$  sr, et l'angle de diffusion mesuré est de quelques degrés. Nous avons vérifié numériquement sur des cas représentatifs de nos mesures que la lumière que nous mesurons est réellement représentative de la rétrodiffusion. Plus précisément, nous mesurons un signal plus faible qu'à 180°, mais le rapport des intensités ne varie pas de plus de 10%. La qualité de notre mesure est donc acceptable.

Par ailleurs, les mesures sont intégrées sur plusieurs secondes. De la sorte, on s'affranchit des fluctuations liées au micromouvement de la particule dans le piège, dont la constante de temps est beaucoup plus rapide.

### b. Résultats

Les premières mesures ont été effectuées sur des billes de silice calibrées de 50 μm de diamètre, afin de calibrer les flux lumineux enregistrés. Pour ces particules, nous enregistrons sur le photomultiplicateur un flux de  $4,5 \cdot 10^{-12}$  W  $\pm$  20 % pour la mesure de diffusion et de  $4 \cdot 10^{-14}$  W  $\pm$  50 % pour la rétrodiffusion. Ces valeurs nous permettront de calibrer les valeurs mesurées pour des particules inconnues.

Un résultat typique pour des gouttes de solution d'éthylène glycol à 25 % dans l'eau est présenté sur la figure III.26. L'évaporation se traduit par une baisse progressive du signal, visible malgré le bruit. Ce bruit est dû aux mouvements résiduels de la particule dans le piège ainsi qu'à la faiblesse du signal par rapport à la sensibilité du photomultiplicateur. Lorsque la particule est totalement évaporée, au temps repéré par une flèche sur les graphes, l'on n'observe plus que le bruit de fond.



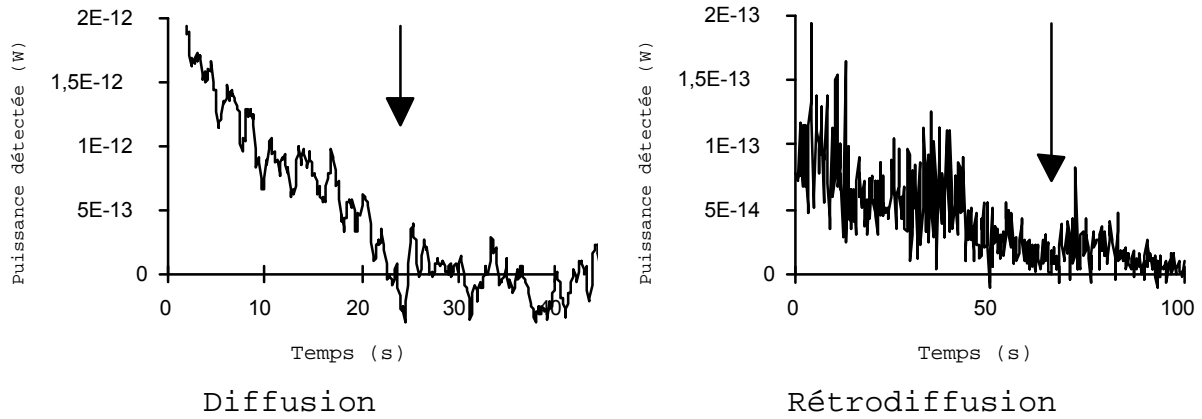


Figure III.26. Intensités diffusée et rétrodiffusée par deux gouttes (distinctes) de solution d'éthylène glycol à 25 % dans l'eau, illuminées sous une longueur d'onde de 632,8 nm

Enfin, le signal de diffusion d'une particule de suie prélevée sous le tunnel de la Croix-Rousse à Lyon, dans des conditions similaires à celles décrites au paragraphe II.1 a pu être estimé. La puissance reçue dans les mêmes conditions que précédemment est environ  $10^{-14} \text{ W} \pm 500 \%$ , soit l'extrême limite inférieure de la sensibilité de notre appareillage. L'importance de l'incertitude atteste d'ailleurs de la faible qualité de la mesure. Il n'a donc pas été possible de mesurer la rétrodiffusion pour ce type de particule. En effet, comme le montre la mesure sur les billes de silice ainsi que le calcul, la diffusion, quantité intégrée sur toutes les directions, domine la rétrodiffusion d'un facteur de l'ordre de 10 à 100 environ, selon la taille des particules. On peut rapprocher ce rapport de la valeur de  $\alpha / \beta$  calculé au chapitre II., qui est de l'ordre de quelques dizaines de sr.

### c. Discussion

La théorie de Mie donne les efficacités de diffusion et de rétrodiffusion pour une bille de silice de rayon  $25 \mu\text{m}$  : ils valent respectivement  $2,07$  et  $10^{-2} \text{ sr}^{-1}$ , soit une section efficace  $\sigma_{diff} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$  et  $\sigma_{\pi} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ . Or, les billes de  $25 \mu\text{m}$  de rayon reçoivent du laser de puissance  $10 \text{ mW}$  et de  $2 \text{ mm}$  de diamètre de faisceau un flux de  $800 \mu\text{W}$ . Si nous comparons cette valeur à celles mesurées au paragraphe précédant, nous voyons que l'efficacité de la collecte par notre dispositif est très faible. Elle vaut  $k_{diff} = 3,5 \cdot 10^{-7}$  pour la diffusion et  $k_{\pi} = 0,012$  pour la rétrodiffusion.

En ce qui concerne la mesure de diffusion, nous pouvons comparer la valeur obtenue pour  $k_{diff}$  au rendement théorique  $k_{sphère}$  d'une sphère intégratrice (Labsphère, 1994) :

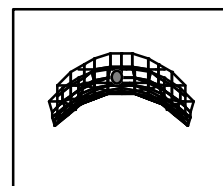
$$k_{sphère} = \frac{\phi_d}{\phi_i} = \frac{\rho \cdot A_d \cdot \Omega}{\pi \cdot A_s \cdot \left(1 - \rho \cdot \left(1 - \frac{A_{trous}}{A_s}\right)\right)} \quad (\text{III.21})$$

Dans cette expression,  $\phi_d$  et  $\phi_i$  sont le flux reçu sur le détecteur et le flux incident,  $A_s$  est la surface de la sphère,  $A_d$  est la surface de collecte du détecteur sur la paroi de la sphère,  $A_{trous}$  est la surface totale des trous, et  $\rho$  est la réflectivité du revêtement diffusant.  $\Omega$  est quant à lui l'angle solide d'ouverture du champ de vue du détecteur. Si nous reprenons les caractéristiques de notre sphère, avec pour la dimension du détecteur et son champ de vue ceux de la fibre optique ( $400 \mu\text{m}$  de diamètre de coeur et  $20^\circ$  de demi-angle de vue), nous obtenons  $k_{sphère} = 3,5 \cdot 10^{-5}$  pour  $\rho = 98 \%$ , soit 100 fois plus que l'efficacité mesurée.

Nos deux mesures ont donc chacune une efficacité “instrumentale” de l’ordre de 1 %. Cette différence peut s’expliquer par plusieurs facteurs. D’une part, le facteur expérimental prend en compte le couplage de la fibre avec la sphère ou avec la lumière rétrodiffusée, ainsi qu’avec le photomultiplicateur. Il correspond aussi à la différence d’efficacité entre notre sphère intégratrice et une sphère idéale. Ainsi, l’efficacité réelle de la couche diffusante est probablement moindre que les spécifications présentées sur la figure III.24. En effet, les particules non piégées s’accumulent sur le revêtement et l’altèrent progressivement. C’est en particulier le cas des gouttes d’eau vaporisées hors du piège. Pour ce qui est de la rétrodiffusion, le fait que la fibre soit placée loin de la particule limite l’angle solide de collecte, et donc le signal. De plus, l’angle de mesure n’est pas exactement 180°. Or, l’intensité décroît de part et d’autre de la rétrodiffusion. L’efficacité “instrumentale” est difficile à améliorer, si ce n’est par un entretien régulier du revêtement de la sphère. Pour améliorer notre dispositif, il nous faut donc agir en amont, en optimisant mieux les dimensions de la sphère.

Ayant estimé les efficacités de collecte de notre dispositif pour les billes de silice calibrées, vérifions la linéarité de ces efficacités. Pour cela, nous allons les appliquer aux mesures concernant les gouttes d’eau piégées. La vérification nous sera fournie comme au paragraphe III.2 par l’étude de la vitesse d’évaporation. Comme nous l’avons vu précédemment, nous pouvons négliger la perturbation due à la puissance apportée par le laser. La démarche est la suivante. Pour une taille de goutte donnée, nous savons calculer grâce à la théorie de Mie les efficacités d’extinction et de rétrodiffusion. Connaissant  $k_{diff}$  et  $k_{\pi}$ , nous en déduisons le flux lumineux qui doit être mesuré dans notre expérience. L’ajustement des courbes d’évaporation théoriques ainsi déterminées avec les courbes expérimentales doit nous donner en particulier le rayon initial  $r_0$  de la goutte et sa vitesse  $S$  d’évaporation.

La figure III.27 illustre un tel ajustement pour l’extinction, et la figure III.28 pour la rétrodiffusion. Les valeurs de  $S$  obtenues ainsi s’échelonnent entre 3 et 10  $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues d’après l’étude des franges de Mie, mais elles restent raisonnables. Cependant, comme les conditions de température et d’humidité ne sont pas bien contrôlées, les variations de  $S$  ne peuvent pas être interprétées plus précisément. Nous avons ainsi obtenu un bon ajustement des intensités diffusée et rétrodiffusée avec celles que l’on mesure tout au long de l’évaporation des gouttes. Les valeurs des efficacités  $k_{diff}$  et  $k_{\pi}$ , sont donc valables pour toute la plage d’intensités étudiées. Nous avons ainsi montré la linéarité de la mesure dans la sphère intégratrice.



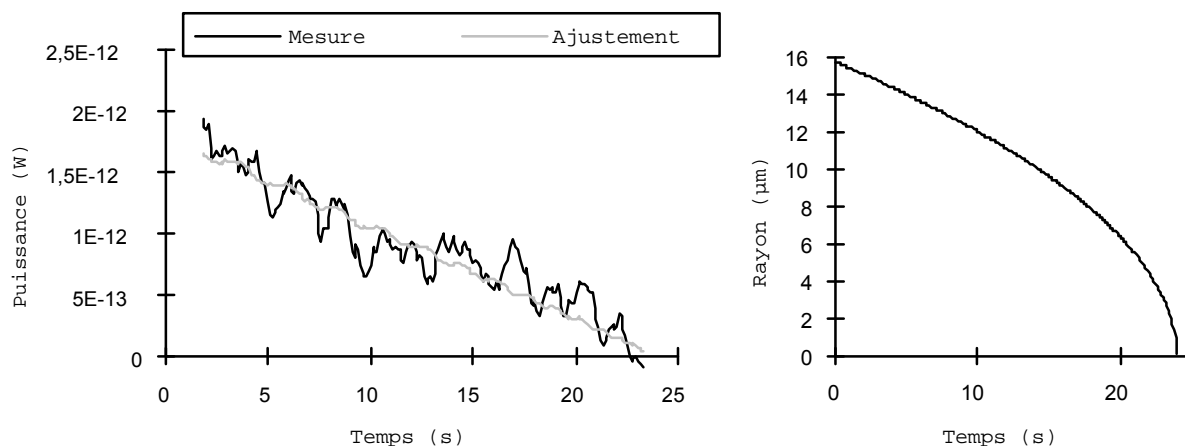


Figure III.27. Ajustement de la taille initiale et de la vitesse d'évaporation sur un enregistrement de la diffusion d'une particule piégée dans la sphère intégratrice. Les paramètres de l'ajustement sont  $S = 10,4 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $r_0 = 15,8 \mu\text{m}$

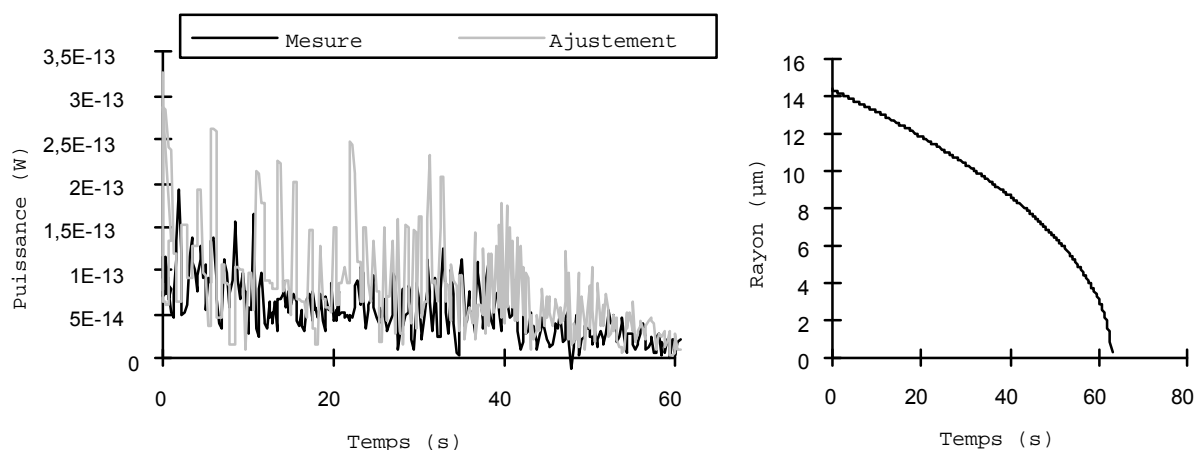


Figure III.28. Ajustement de la taille initiale et de la vitesse d'évaporation sur un enregistrement de la rétrodiffusion d'une particule piégée dans la sphère intégratrice. Les paramètres de l'ajustement sont  $S = 3 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $r_0 = 14,4 \mu\text{m}$

La normalisation définie ci-dessus nous permet de déterminer quelle est la taille d'une particule de suie à partir de l'intensité de la diffusion mesurée dans la sphère. Pour cela, on assimile la particule de suie à une sphère lacunaire, avec une fraction volumique de carbone de 50 %. On calcule alors sa section efficace d'extinction, comme présenté sur la figure III.29. La comparaison de cette section efficace avec le signal mesuré nous permet d'estimer le diamètre de la particule. Dans le cas de la particule mentionnée dans le paragraphe précédent, on peut évaluer son diamètre à 3,2 µm. Cette taille est raisonnable compte tenu de la distribution de taille des particules atmosphériques mise en évidence dans le chapitre précédent.

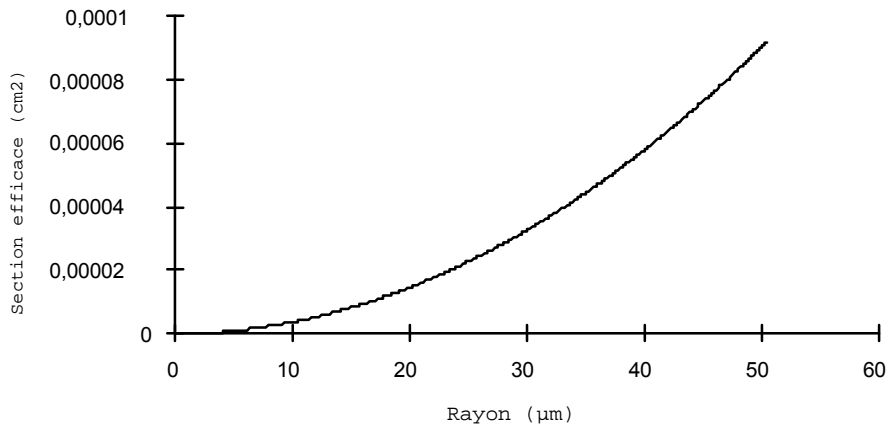


Figure III.29. Variation de la section efficace de diffusion d'une particule de suie d'indice  $n_1 = 1,5 - 0,5 \cdot i$  en fonction du paramètre de taille

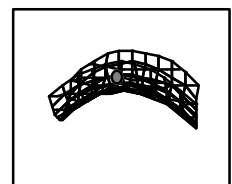
#### d. Perspectives

Les résultats précédents montrent que la technique consistant à introduire un piège électrodynamique dans une sphère intégratrice est valable, mais que le rapport signal / bruit de notre dispositif est beaucoup trop faible. Il s'agit donc désormais d'améliorer ce rapport. Pour cela, deux stratégies sont possibles.

La première possibilité part du constat que l'une des sources de bruit est la diffusion du laser sur les bords des trous d'entrée et de sortie de la sphère. Pour réduire cette source de perturbation, nous avons construit une nouvelle sphère, de 72 mm de diamètre. Cet agrandissement nous permet d'agrandir les trous d'entrée et de sortie du laser, tout en réduisant les angles solides correspondant aux trous à  $41 \cdot 10^{-3}$  sr au lieu de 0,154 sr. La part de la diffusion totale qui est collectée par la sphère est donc légèrement améliorée, comme le montre la figure III.30. De plus, le diamètre du trou de sortie est dorénavant plus grand que celui d'entrée. Ainsi, la diffusion directe du laser à l'intérieur de la sphère par le revêtement du bord du trou de sortie est supprimée. Par contre, du fait de l'augmentation du diamètre de la sphère, l'équation (III.21) montre que l'efficacité théorique de la sphère chute d'un facteur 3 pour s'établir à  $10^{-5}$ . Cette sphère est actuellement en cours de test.

La seconde stratégie repose sur le fait que l'écrantage de la particule piégée par les électrodes n'est pas négligeable. Elle consiste à réduire la sphère pour que son diamètre corresponde à celui de l'électrode annulaire, soit 10 mm. Celle-ci sera alors incorporée dans la paroi de la sphère, de manière à supprimer l'écrantage par les électrodes de la lumière diffusée par la goutte. De plus, cette sphère plus petite aura une efficacité théorique plus grande, de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-4}$ , soit quatre fois plus que la sphère actuelle.

De plus, il est possible d'inclure la fibre optique dans la paroi de la sphère, au bord du trou d'entrée du laser. De la sorte, on la rapproche à 5 mm de la particule, et donc on augmente d'un facteur 400 l'angle de collecte. Contrairement à la fibre utilisée pour mesurer la diffusion, elle est dirigée directement vers la particule. De plus, son champ de vue est étroit pour limiter l'influence de la diffusion par la paroi de la sphère située derrière la particule.



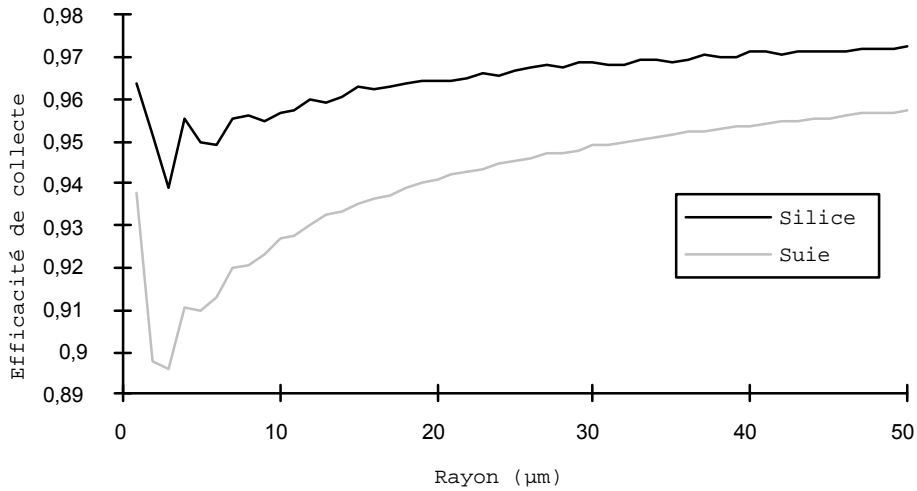


Figure III.30. Calcul de la part de la diffusion totale collectée par une sphère intégratrice de diamètre 72 mm, en fonction du rayon des particules illuminées sous une longueur d'onde de 632,8 nm pour des billes de silice ( $n_1 = 1,486$ ) et des particules de suie lacunaires à 50 % ( $n_1 = 1,5 - 0,5 \cdot i$ )

Par contre, les ouvertures pour le passage du laser ne peuvent être réduites. L'angle qu'elles interceptent augmente donc, et la part de la diffusion totale que la sphère intercepte diminue, comme le montre la figure III.31. Néanmoins, les variations relatives du taux de collecte sont faibles, de l'ordre de 10 %. Ainsi, la représentativité de la mesure par rapport à la diffusion totale reste assurée. Quant à la moindre lumière collectée, cette proportion est prise en compte dans l'efficacité de la sphère calculée précédemment. Nous avons vu qu'elle est plus que compensée par la réduction du diamètre de la sphère et l'intégration des électrodes dans la paroi. Cette sphère intégratrice est donc susceptible de donner de bons résultats.

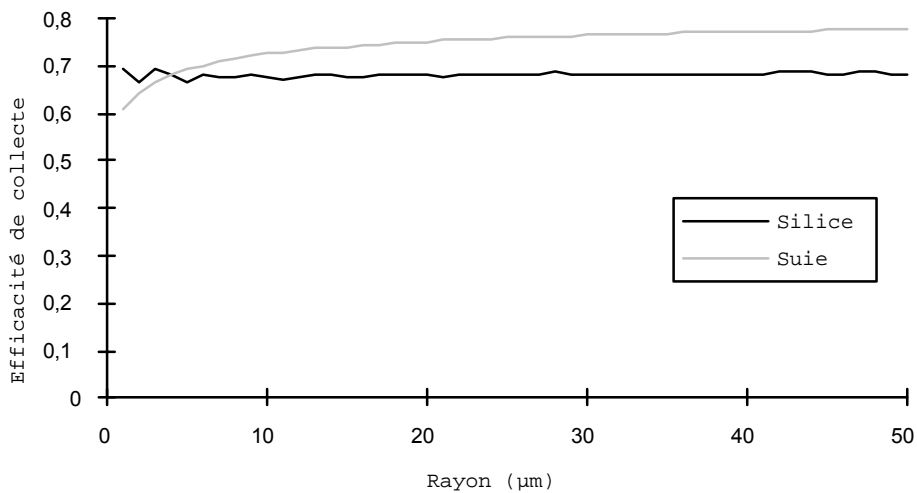


Figure III.31. Calcul de la part de la diffusion totale collectée par une sphère intégratrice de diamètre 5 mm, en fonction du rayon des particules illuminées sous une longueur d'onde de 632,8 nm pour des billes de silice ( $n_1 = 1,486$ ) et des particules de suie lacunaires à 50 % ( $n_1 = 1,5 - 0,5 \cdot i$ )



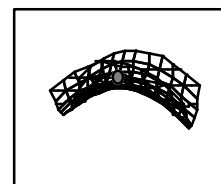
## 5. ENCEINTE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE

Comme indiqué au début du chapitre, les développements instrumentaux présentés ci-dessus sont destinés à fournir des moyens d'analyse pour les particules piégées dans une enceinte de réaction permettant de contrôler l'atmosphère dans laquelle baigne le piège. De tels dispositifs commencent à être utilisés dans quelques laboratoires. Ainsi Krämer *et al.* (Krämer *et al.*, 1997) ont observé la transition vers la glace de gouttes d'eau piégées : elle se traduit par le brouillage des franges de Mie. Ils ont mesuré la dépolarisation moyenne par les particules gelées ainsi que les vitesses de nucléation des cristaux de glace avec une très bonne précision. D'autres auteurs (Anders *et al.*, 1996, Imre et Xu, 1996, Lamb *et al.*, 1995) se sont intéressés à des mélanges ternaires d'eau et d'acides sulfurique et nitrique, caractéristiques des PSCs. Ils ont mesuré leurs vitesses de condensation et d'évaporation en fonction de leur composition, de la température et de l'humidité.

Notre enceinte est en cours de test. Son principe est schématisé sur la figure III.32. Elle est composée de deux chambres placées l'une dans l'autre. La plus interne est la chambre de réaction proprement dite. Elle est équipée d'une entrée et d'une sortie de gaz pour contrôler la composition et l'humidité de l'atmosphère qu'elle contient par une circulation lente du gaz ayant la composition souhaitée. Par ailleurs, elle est entourée d'un serpentin où circule de l'azote liquide qui permet de la refroidir jusqu'aux températures mesurées l'hiver dans la stratosphère polaire, soit  $-80^{\circ}\text{C}$  environ. L'isolation thermique est assurée par la seconde enceinte, qui maintient un vide d'isolation autour de la chambre de réaction. Quatre fenêtres dans le plan horizontal permettent le passage du laser d'alignement. On peut ainsi mesurer la diffusion de Mie pour déterminer la taille des particules piégées, et de visualiser la particule à l'oeil nu.

Par ailleurs, certaines expériences, en particulier les mesures de spectroscopie micro-Raman, nécessitent d'observer la particule piégée au microscope. Pour permettre cette observation, tous les branchements ont été faits sur les flasques inférieures des enceintes. Les flasques supérieures sont donc libres pour recevoir un hublot surbaissé, ou même les éléments optiques d'un microscope, selon le schéma de la figure III.33.

La première expérience programmée dans l'enceinte est la mesure des efficacités de diffusion et de rétrodiffusion de particules représentatives des PSCs. Ces données seront utiles, on l'a vu, pour interpréter efficacement les échos lidar obtenus précédemment lors de campagnes de mesures dans la stratosphère polaire. De plus, la mesure étant déjà au point à l'air ambiant, elle est bien adaptée pour servir de test lors de la première utilisation de l'enceinte. Nous pourrons ainsi enfin commencer à appliquer les développements instrumentaux présentés dans ce chapitre pour effectuer des mesures d'intérêt atmosphérique.



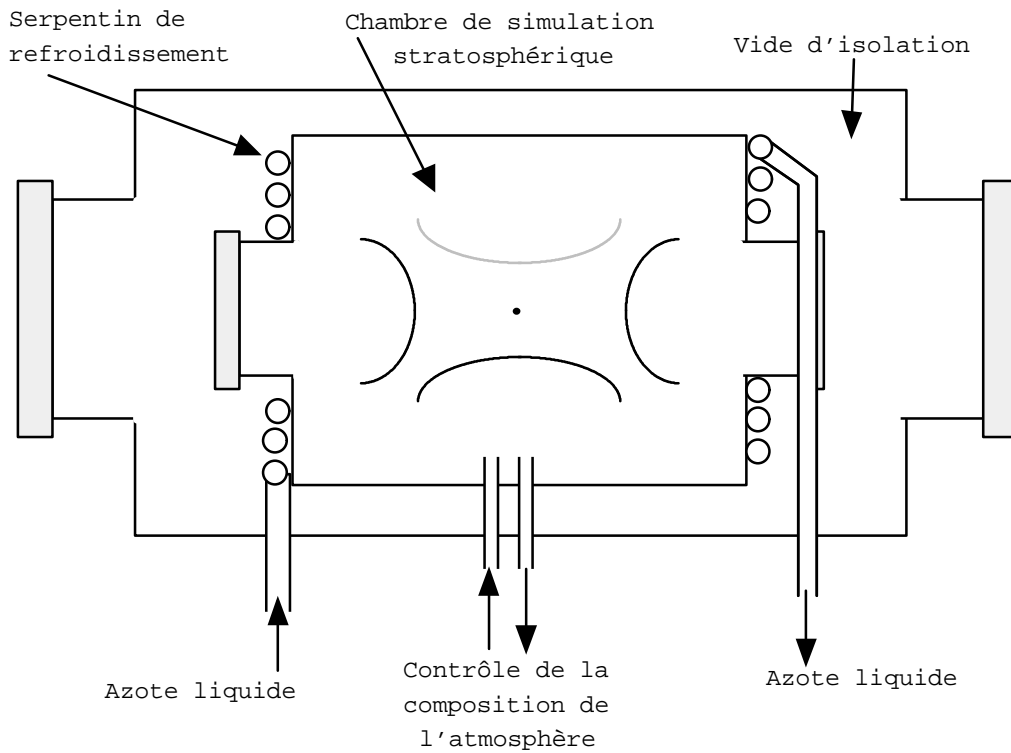


Figure III.32. Schéma de principe de l'enceinte de simulation stratosphérique

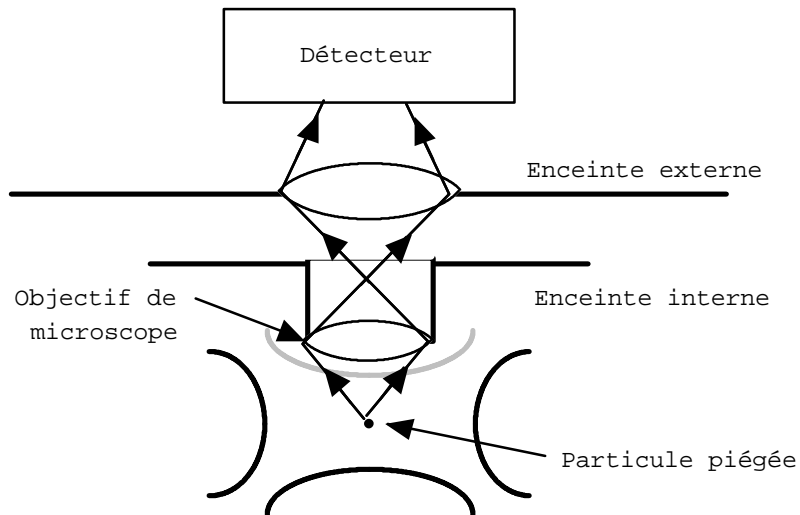


Figure III.33. Schéma de principe du microscope intégré aux flasques supérieures. Le détecteur peut être une caméra CCD ou un spectromètre Raman



## IV. Spectroscopie non-linéaire sur des aérosols

Les difficultés pour inverser l'équation lidar, illustrées dans le chapitre II., démontrent le besoin d'accéder à d'autres sources d'information pour caractériser correctement les aérosols atmosphériques. Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on souhaite déterminer la distribution de taille des particules en présence, avec le moins possible d'hypothèses préalables. Rappelons à ce propos que les méthodes classiques font appel à l'ajustement d'une distribution de taille dont la forme est choisie *a priori*, et dont le signal calculé est comparé avec ceux obtenus à quelques longueurs d'onde.

Dans la recherche d'informations supplémentaires, l'utilisation de la diffusion non-linéaire est un bon candidat. Nous avons donc choisi d'étudier ces effets, et en particulier la génération de troisième harmonique. Ces études présentent aussi un intérêt théorique important. Les théoriciens commencent en effet à savoir calculer la diffusion de Mie non-linéaire par des particules dont la taille est semblable à celle des aérosols atmosphériques, soit quelques microns. Le besoin de données expérimentales permettant de vérifier ces calculs se fait donc sentir.

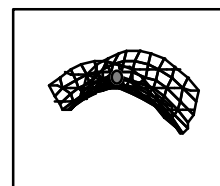
De même, l'exploration des courtes échelles de temps dans les microcavités est mieux fournie en données théoriques qu'en expériences permettant de les valider. Les expériences antérieures sur les microcavités, telles que celles évoquées au paragraphe I.5.a, ont en effet toutes pour point commun de concerner des impulsions laser longues devant les dimensions de la cavité. On est alors dans un régime quasi-continu.

Nous nous sommes au contraire intéressés à la diffusion d'impulsions dont la longueur est du même ordre de grandeur que les particules diffusantes. En même temps, la largeur de bande est beaucoup plus large, ce qui modifie le couplage des modes de galerie. Ce chapitre présente les mesures de diffusion non-linéaire que nous avons effectuées sur des microgouttes d'eau illuminées par un laser femtoseconde. Nous discuterons en particulier la figure de diffusion angulaire ainsi que les possibilités d'application au lidar de la diffusion non-linéaire.

### **1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

Les expériences relatées dans ce paragraphe ont été effectuées en collaboration avec l'équipe de Ludger Wöste à la Freie Universität de Berlin. Nous avons étudié d'une part la composition spectrale de la diffusion non-linéaire par les microgouttelettes, et d'autre part la distribution angulaire de la génération de troisième harmonique (ou THG, pour *Third Harmonic Generation*).

Le dispositif utilisé pour les mesures de diffusion non-linéaire est schématisé sur la figure IV.1. Un jet de gouttes croise le faisceau d'un laser à impulsions ultrabrèves. Une fibre optique en quartz collecte la lumière diffusée et l'amène à l'entrée d'un monochromateur sur lequel est monté un photomultiplicateur.



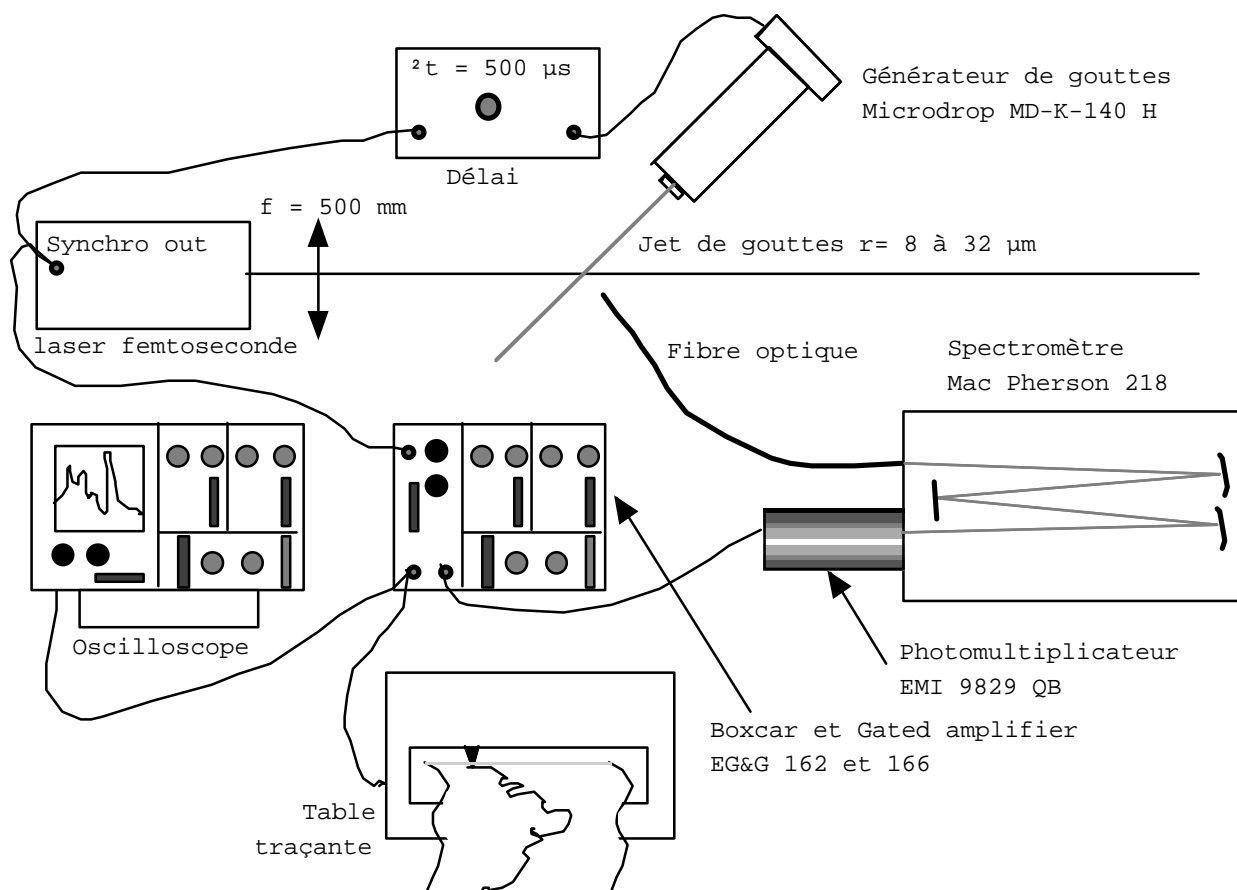


Figure IV.1. Schéma de principe du dispositif expérimental pour la mesure de la diffusion non-linéaire par des microgouttelettes

Les premiers essais avaient été effectués sur des gouttes piégées. Mais l'énergie déposée par le laser déstabilisait les gouttes dans le piège. Les mesures présentées ici ont donc été faites sur des particules en jet. Ce jet est produit par notre générateur piézo-électrique synchronisé sur les impulsions du laser, avec un retard choisi pour que les gouttes se trouvent dans le faisceau du laser au moment de l'impulsion. En jouant sur l'intensité et la durée de l'impulsion électrique envoyée sur le cristal piézo-électrique, nous pouvons régler le rayon des gouttes entre 8 et 32  $\mu\text{m}$ .

La stabilité du jet d'une goutte à l'autre est contrôlée indépendamment par deux moyens. D'une part, le jet est illuminé par un laser hélium-néon et nous contrôlons la stabilité des franges de diffusion de Mie sur un écran. Compte tenu de la forte dépendance de la figure de diffusion en fonction de la taille, des franges immobiles sont le signe de la grande stabilité du jet : la taille des gouttes produites varie de moins de 2 % sur les périodes de quelques minutes nécessaires aux enregistrements. D'autre part, l'observation directe sous un microscope optique équipé d'une caméra CCD branchée à un moniteur vidéo confirme ces observations. Le microscope permet aussi de vérifier que les gouttes successives sont placées de manière identique dans le faisceau laser. Il est donc légitime d'accumuler des spectres pour un réglage donné et de traiter l'enregistrement correspondant comme s'il provenait d'une seule goutte.

Pour atteindre les hautes densités de puissance nécessaires à l'obtention des effets optiques non-linéaires sans augmenter l'énergie déposée sur les particules de manière déraisonnable, nous avons utilisé un laser à impulsions ultrabrèves. Il s'agit d'un laser Ti:Saphir *Tsunami* de Spectra-Physics, doté d'un amplificateur régénératif. Son fonctionnement est schématisé sur la

figure IV.2. Il produit des impulsions de 80 fs à un taux de répétition de 1 kHz. Sa longueur d'onde est centrée à 810 ou 820 nm selon les expériences, et la largeur de bande est de l'ordre de 11 nm à mi-hauteur. L'énergie par impulsion vaut 400  $\mu\text{J}$ , ce qui correspond à une puissance crête de 5,3 GW, ou encore  $1,7 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  lorsque le faisceau est focalisé sur 200  $\mu\text{m}$ .

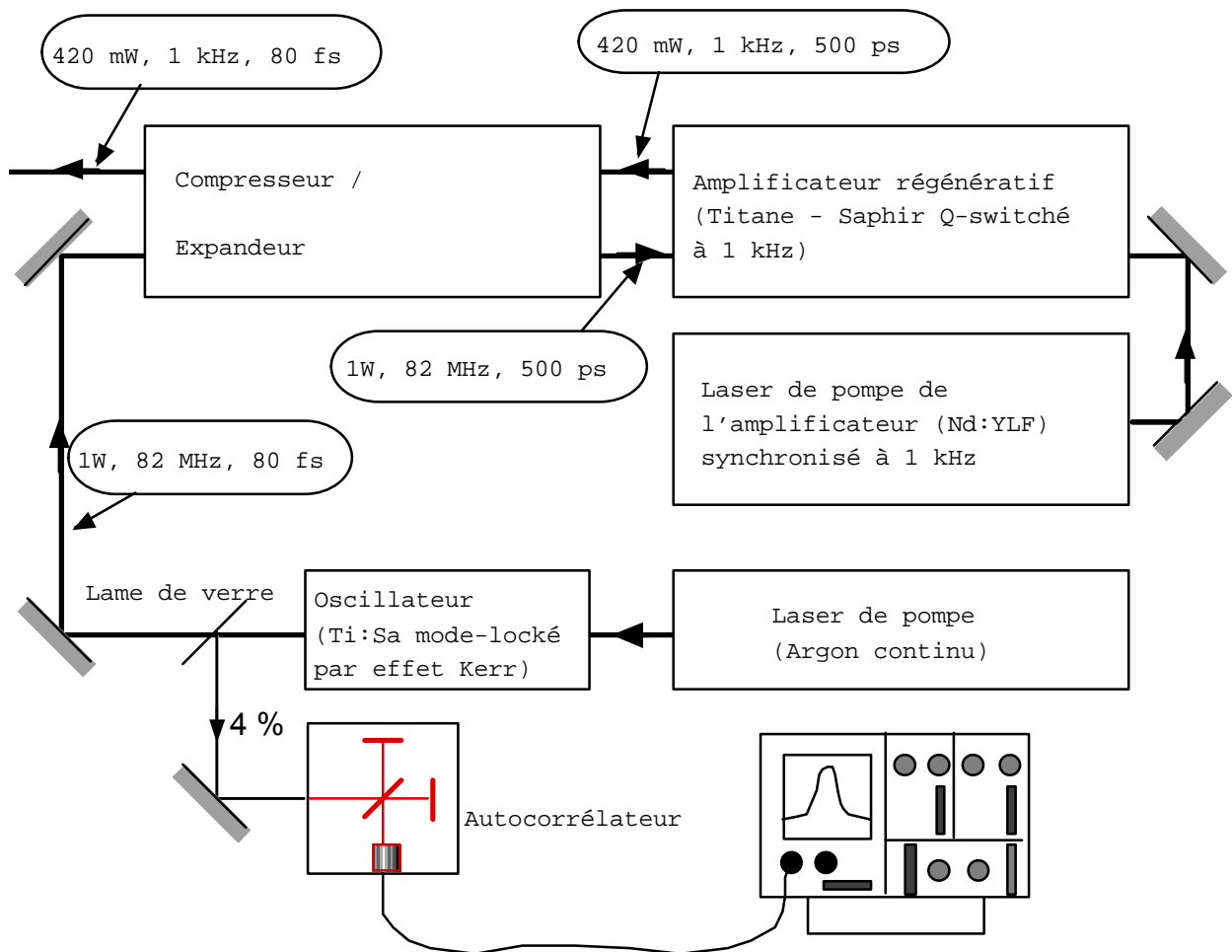
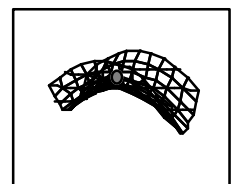


Figure IV.2. Schéma de principe du système laser femtoseconde utilisé. Les cartouches indiquent la puissance moyenne, le taux de répétition, et la durée d'impulsion en divers points du faisceau

La lumière diffusée est collectée par une fibre optique en quartz, de diamètre 400  $\mu\text{m}$ , montée sur un goniomètre piloté par un moteur pas-à-pas. La figure IV.3 définit les notations pour les angles de diffusion. Le dispositif permet d'analyser la diffusion aux angles  $\theta$  compris entre  $18^\circ$  et  $160^\circ$ , avec une résolution de  $1^\circ$ . L'introduction d'une lame à retard sur le chemin du laser incident permet de varier l'angle de polarisation  $\phi$  entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , la symétrie rendant inutile l'étude sur un plus grand intervalle. La lumière collectée par la fibre est analysée dans un spectromètre et détectée sur un tube photomultiplicateur.



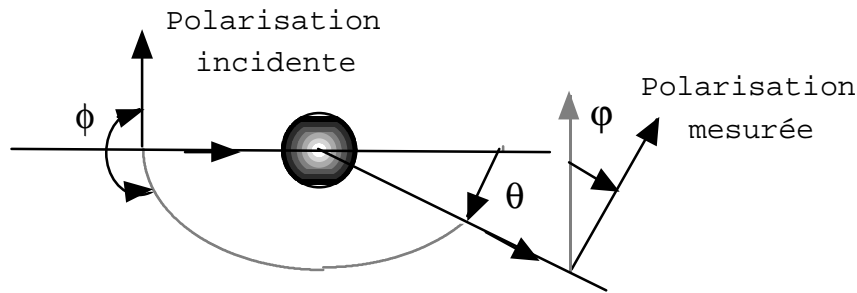


Figure IV.3. Définition des angles  $\theta$ ,  $\phi$ , et  $\phi$

Nous introduirons dans l'analyse des spectres de diffusion non-linéaire une *section efficace équivalente*, définie comme la section efficace (au sens habituel) du terme qu'aurait le processus s'il était linéaire. Contrairement à une vraie section efficace, elle est fonction du flux incident. Son seul intérêt est de permettre les comparaisons des efficacités des divers processus étudiés dans des termes habituels.

## 2. RESULTATS (KASPARIAN ET AL., 1997A)

### a. Mesures spectrales

À partir d'une puissance laser de  $4,8 \cdot 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , on détecte une bande dans la troisième harmonique du faisceau de pompe, soit 273 nm. Une puissance dix fois plus importante est nécessaire pour détecter la diffusion non-linéaire hors de cette bande, avec une puissance beaucoup plus faible. La figure IV.4 montre un résultat typique d'une telle mesure pour une longueur d'onde incidente centrée sur 820 nm, et à un angle de diffusion de  $32^\circ$ . Pour améliorer la sensibilité de ces mesures, nous avons travaillé sur des gouttes de grand diamètre, de 20 à 25  $\mu\text{m}$ , et nous avons amené la fibre à proximité de la particule, avec un angle de collecte de  $7,6^\circ$ . De ce fait, on lisse la fonction de phase en la moyennant sur un petit intervalle angulaire.

La première caractéristique du spectre de la figure IV.4 est le très intense pic correspondant à la génération de troisième harmonique. Sous un flux de  $1,4 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , on peut estimer la *section efficace équivalente* de la génération de troisième harmonique à environ  $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$  pour une goutte de 25  $\mu\text{m}$  de rayon. La même section efficace est d'environ  $10^{-12}$  dans les mêmes conditions à 330 nm, longueur d'onde choisie comme représentative de la bande de lumière blanche : la génération de troisième harmonique domine d'un facteur 1000 tous les autres processus non-linéaires dans la bande de longueurs d'onde observée. Précisons que la diffusion Raman stimulée, effet non-linéaire de plus bas seuil dans les microcavités (Leach *et al.*, 1990), est située à 1,14  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire hors de notre intervalle d'étude. La figure IV.5 montre la dépendance en puissance de la génération de troisième harmonique. Comme on peut s'y attendre pour un processus à trois photons, la THG varie avec le cube du flux incident.

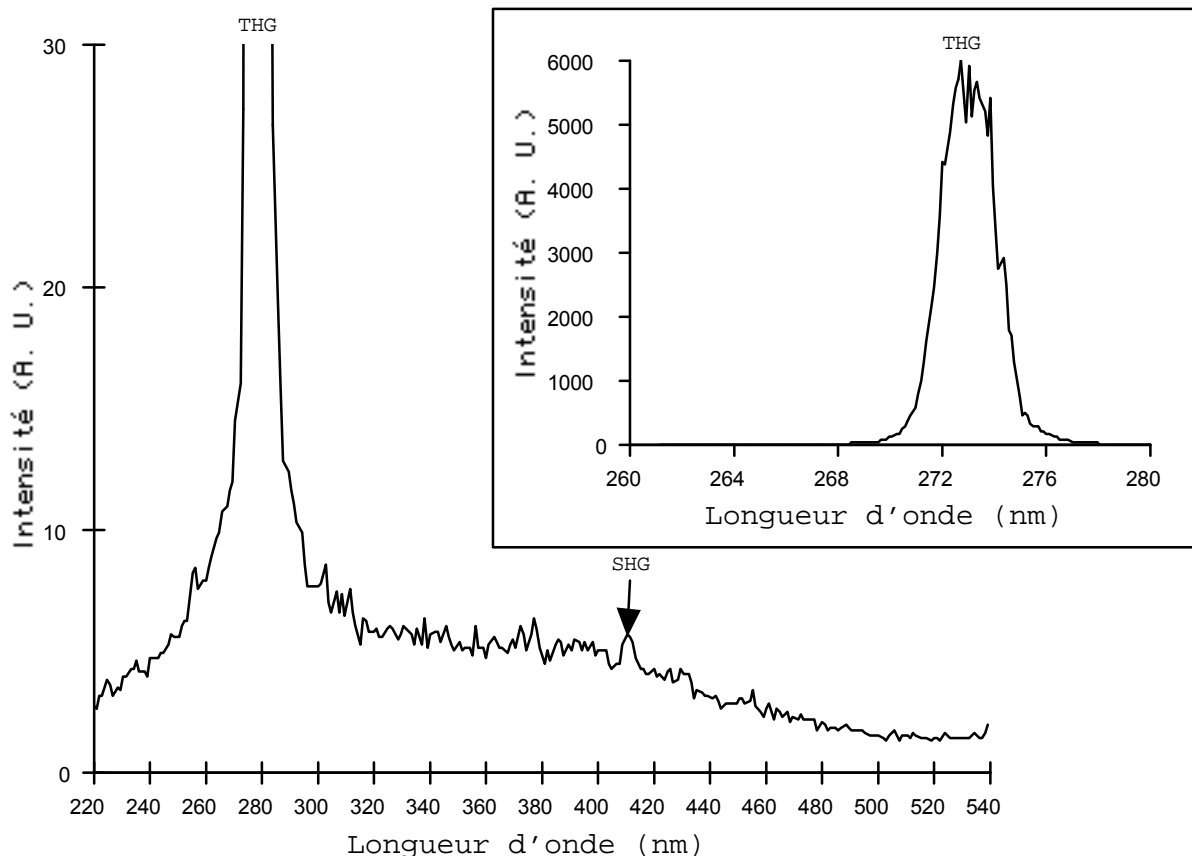


Figure IV.4. Spectre de la diffusion à  $32^\circ$  entre 200 et 550 nm par une goutte de rayon  $25 \mu\text{m}$  sous une puissance de  $1,7 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Le temps d'intégration est environ de 100 impulsions du laser

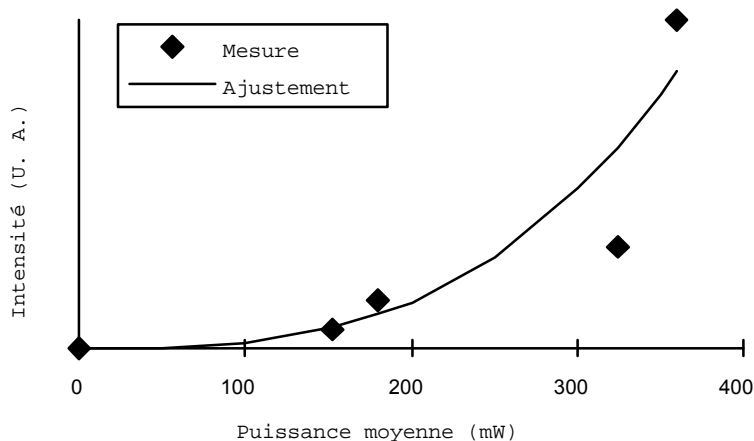
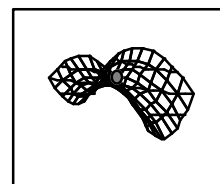


Figure IV.5. Dépendance en puissance mesurée pour l'intensité de la génération de troisième harmonique, et ajustement en  $I^3$

La largeur de bande à mi-hauteur du pic de la troisième harmonique vaut 3 nm. Cette valeur est celle que l'on attend pour un processus d'ordre 3 pompé par une radiation de profil gaussien de 10 nm largeur de bande. On note par ailleurs l'élargissement très important du pied du pic de la THG, avec une nette asymétrie en faveur des grandes longueurs d'onde.





La génération de seconde harmonique (ou SHG, pour *Second Harmonic Generation*) est extrêmement faible : elle émerge à peine de la large bande de lumière blanche. Ceci atteste de la sphéricité des gouttes. En effet, la SHG est interdite par symétrie dans les particules sphériques, comme tous les processus faisant appel à la polarisabilité non-linéaire d'ordre pair.

Par ailleurs, on ne mesure aucune diffusion Raman stimulée pompée par la troisième harmonique, attendue à 303 nm. Ce résultat est surprenant car la diffusion Raman est habituellement observée avec un seuil beaucoup plus faible que la THG (Leach *et al.*, 1990, Leach *et al.*, 1993).

À titre de vérification, nous avons comparé le spectre des gouttes avec celui de la diffusion du laser sur un écran : aucune fréquence n'est détectable hors de la diffusion linéaire. On peut donc affirmer que les spectres présentés ne correspondent pas à la diffusion élastique par les gouttes d'une radiation incidente qui apporterait déjà la 3ème harmonique.

### b. Rétrodiffusion

Dans l'optique d'une application au lidar, le signal rétrodiffusé est particulièrement important. Pour sa mesure, nous avons inséré sur le trajet du laser incident un miroir dichroïque à 45°. Celui-ci transmet la fondamentale mais réfléchit la troisième harmonique vers la fibre optique placée en face de lui. Comme les longueurs d'onde que nous mesurons n'existent pas dans le faisceau incident, la diffusion du faisceau de pompe sur le miroir dichroïque ne perturbe pas notre mesure. Nous pouvons donc mesurer exactement la rétrodiffusion, et non l'intensité diffusée aux petits angles.

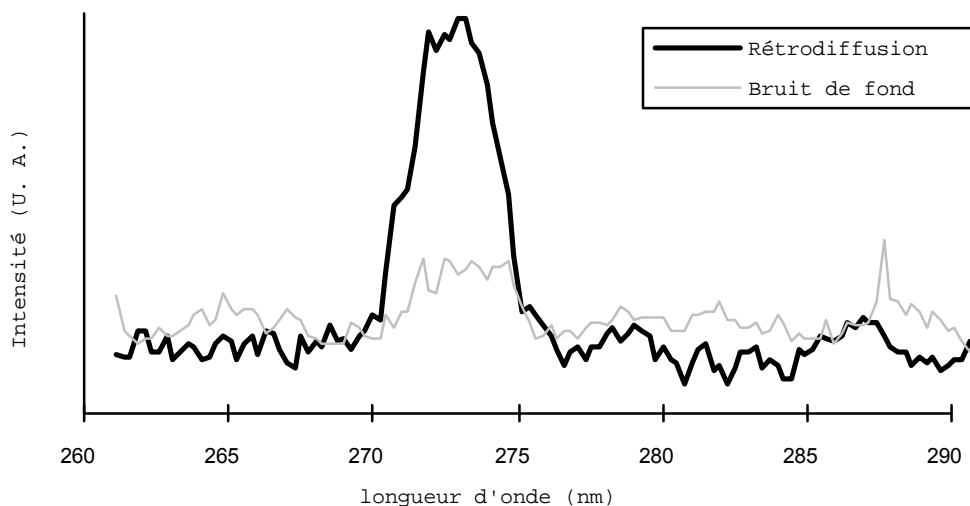


Figure IV.6. Spectre de rétrodiffusion par une goutte d'eau autour de la troisième harmonique, pour un flux incident de  $1,7 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Le temps d'intégration est de l'ordre de 1 s, soit 1000 impulsions du laser

Par contre, la puissance laser nous oblige à placer le miroir loin du point focal pour ne pas l'endommager. On mesure alors la diffusion dans un angle solide de  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ sr}$  seulement, soit une ouverture de  $0,05^\circ$ . En contrepartie de cette excellente résolution angulaire, l'efficacité de détection baisse considérablement, et on ne peut observer que la génération de troisième harmonique, comme le montre la figure IV.6.

La section efficace équivalente pour la rétrodiffusion de la troisième harmonique peut être estimée de l'ordre de  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$  sous un flux incident de  $1,7 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cette valeur est dix fois plus faible que celle de la diffusion à  $32^\circ$ . Ceci représente une différence bien plus faible que celle

observée pour la diffusion de Mie linéaire, pour laquelle le rapport des intensités est de l'ordre de 1000.

### c. Mesures angulaires

La fibre montée sur un goniomètre permet de mesurer la distribution angulaire entre 18 et 160° de la génération de troisième harmonique. Pour toutes ces mesures, la longueur d'onde du laser est centrée sur 810 nm. De plus, un filtre interférentiel passe-bande de largeur 10 nm à 270 nm est ajouté à l'entrée du photomultiplicateur, pour assurer la réjection maximale de la fondamentale.

Les figures IV.7 et IV.8 présentent la figure angulaire de distribution de la génération de troisième harmonique par des gouttes d'eau de rayon compris entre 8,1 et 32 μm, pour des angles compris respectivement entre 18° et 100°, et entre 76° et 160°. La répartition angulaire de la THG est extrêmement simple. Elle dépend remarquablement peu du rayon des gouttes sur l'intervalle de taille considéré, en particulier vers l'avant. Seuls deux larges maxima sont observés aux alentours de 30° et de 150°. Leur position et leur largeur ne varient que de quelques degrés en fonction de la taille des gouttes. Ces pics se détachent d'une large zone comprise entre 50 et 130° où l'intensité est trop faible pour être mesurée. Par ailleurs, l'intensité des maxima avant et arrière sont du même ordre de grandeur.

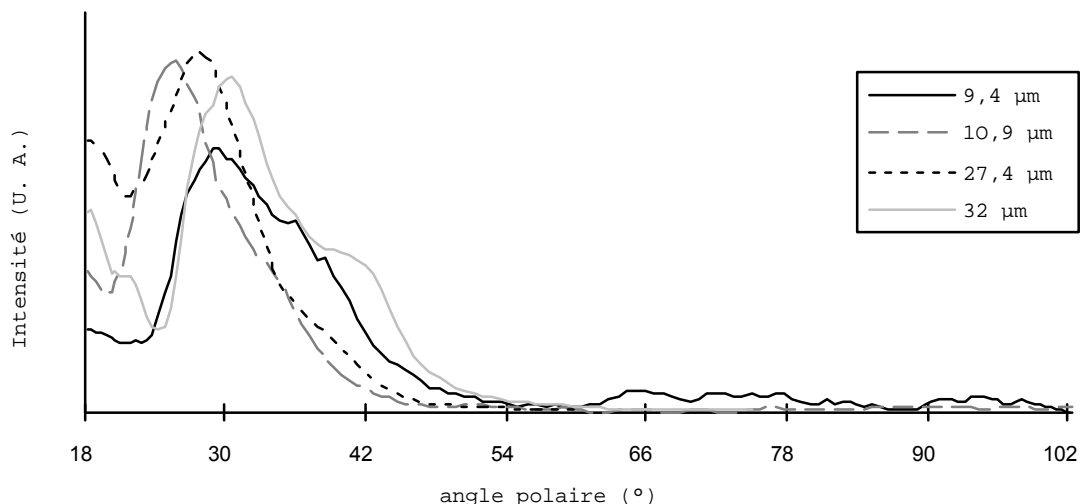
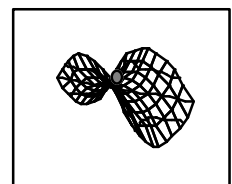


Figure IV.7. Distribution angulaire selon l'angle polaire  $\theta$  de la génération de troisième harmonique par des gouttes d'eau de plusieurs tailles, pour un angle azimutal  $\phi = 0$

Ce comportement contraste nettement avec celui des figures de diffusion de Mie linéaire observées pour des gouttes de taille comparable. Celui-ci est au contraire caractérisé par de nombreux lobes d'intensités variables et une forte dépendance en fonction de la taille. De plus, l'intensité diffusée élastiquement vers l'avant est beaucoup plus intense que vers l'arrière.



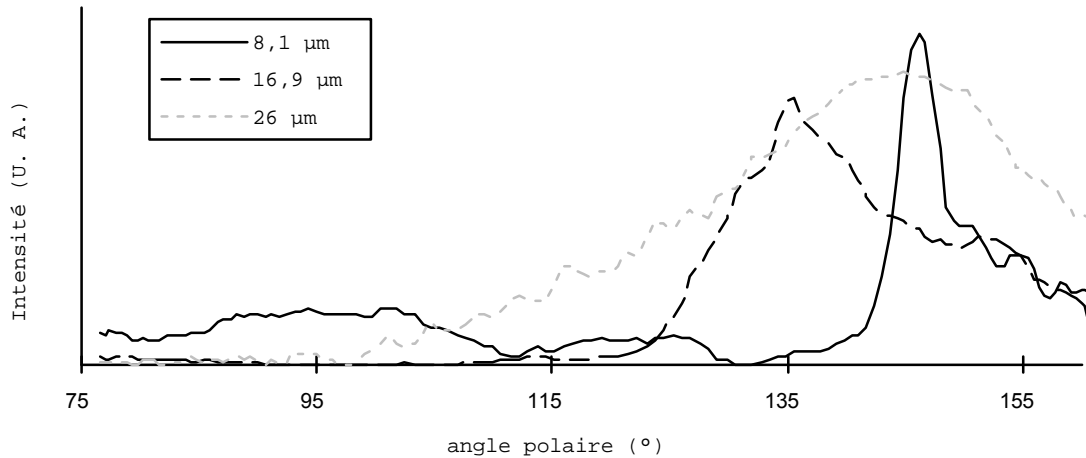


Figure IV.8. Distribution en angle polaire de la génération de troisième harmonique par des gouttes d'eau de rayon compris entre 8,1 et 27  $\mu\text{m}$ , pour un angle azimutal  $\phi = \pi$

Grâce à une lame demie-onde, nous avons modifié la polarisation du laser incident, initialement horizontale. Ceci revient à tourner le plan de mesure repéré par l'angle  $\phi$ , sans modifier l'angle  $\theta$  de polarisation de la mesure. Nous avons ainsi pu étudier l'influence de l'angle azimutal  $\phi$  (voir la figure IV.3). La figure IV.9 montre les spectres angulaires en fonction de  $\theta$  de la génération de troisième harmonique par une même goutte d'eau de rayon 10,9  $\mu\text{m}$ , pour  $\phi = \pi/2$  et pour  $\phi = 0$ . On voit que l'angle azimutal n'a qu'une influence très faible sur l'intensité de la génération de troisième harmonique. Cette faible dépendance est aussi observée pour la diffusion linéaire par des particules de grande taille. En particulier, la diffusion de Fraunhofer est indépendante de l'angle azimutal. Sur ce point, la THG se comporte donc de manière similaire à la diffusion linéaire.

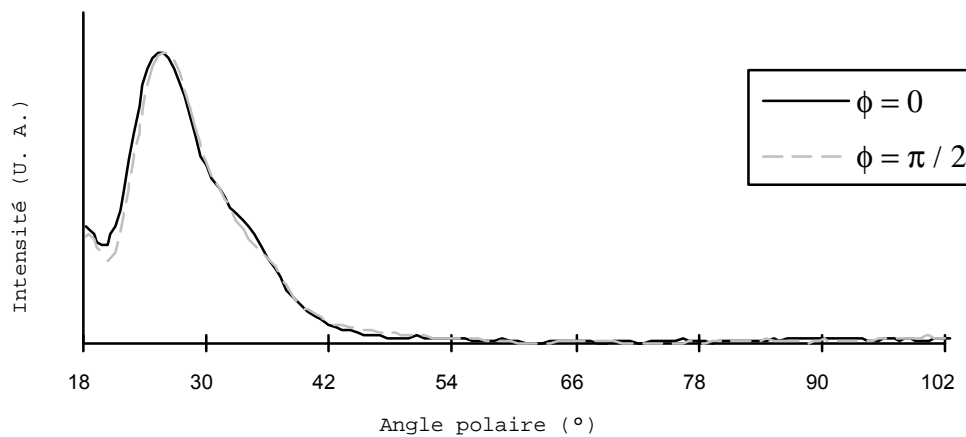


Figure IV.9. Distribution angulaire de la THG par une goutte d'eau de rayon 10,9  $\mu\text{m}$ , pour des angles azimutaux  $\phi = 0$  et  $\phi = \pi/2$ . Les deux courbes ont la même échelle

Simultanément à la mesure angulaire, un cube de Glan placé devant l'entrée de la fibre permet d'étudier la polarisation de la lumière diffusée par les gouttes, en variant l'angle  $\phi$ . Quelle que soit la direction de diffusion ( $\theta, \phi$ ), les mesures montrent que la génération de troisième harmonique par les gouttes sphériques ne dépolarise que très faiblement la lumière incidente. Le rapport des intensités mesurées avec des polarisations parallèle (c'est à dire pour  $\phi = 0$ ) et orthogonale ( $\phi = \pi/2$ ) à celle de la lumière incidente est en effet 2 %. Ce rapport excède peu la réjection du polariseur : la

dépolarisation est donc très faible. Sur ce point, la THG se comporte donc comme la diffusion de Mie linéaire.

À haute énergie de pompe, les gouttes explosent. Cependant, cette explosion a une constante de temps beaucoup plus longue que celle de l'impulsion laser. De ce fait, la lumière voit la goutte non déformée, et l'on peut toujours considérer que l'on étudie bien des gouttes sphériques. Ceci est illustré par la très faible intensité de la génération de seconde harmonique. Par contre, le nuage résultant de l'explosion des gouttes demande quelques dixièmes de secondes pour se disperser. Il est donc encore présent lorsque l'impulsion laser atteint la goutte suivante. Les gouttes du nuage diffusent aussi la lumière et sont le siège de génération de troisième harmonique. Par conséquent, on doit se demander si elles entrent significativement dans le signal observé.

Pour cela, nous avons réduit la fréquence de répétition du laser de 1 000 Hz à 10 Hz, de sorte que le nuage résiduel autour des gouttes pendant la mesure était très réduit. Aucune modification dans le signal des gouttes n'a pu être observé, ce qui atteste de l'influence négligeable du nuage sur les mesures présentées ci-dessus.

Inversement, il est possible de privilégier la diffusion par les gouttelettes du nuage en gardant le laser à 1 000 Hz tout en déclenchant la génération d'une goutte toutes les 100 impulsions seulement. De la sorte, le signal dû à la goutte est réduit d'un facteur 100 par rapport à celui des gouttelettes du nuage. La figure IV.10 présente un résultat typique pour cette mesure. Pour les petites tailles, la stabilisation des figures de diffusion cesse. L'intensité est importante pour les angles inférieurs à 40°. Le signal est par contre très faible au delà de 45°, et ce au moins jusqu'à 100°.

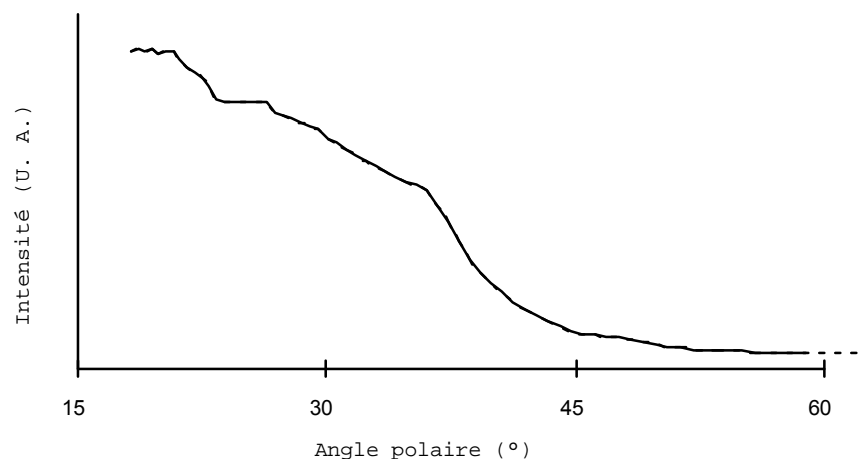
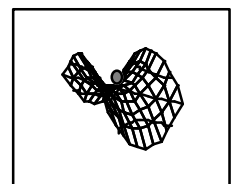


Figure IV.10. Distribution angulaire de la génération de troisième harmonique par un nuage de gouttelettes d'eau de rayon environ 1  $\mu\text{m}$

### 3. DISCUSSION

Les résultats de spectroscopie non-linéaire présentés ci-dessus ont fait apparaître plusieurs caractéristiques inattendues. En particulier, on a noté que la troisième harmonique domine largement les autres phénomènes non-linéaires dans la plage de longueurs d'onde étudiées. De plus, sa distribution angulaire est étonnamment simple. La discussion ci-dessous tentera d'expliquer ces particularités.

Nous montrerons ensuite que nos observations peuvent en principe s'appliquer à un lidar non-linéaire. Cette application, bien qu'actuellement



spéculative, pourrait améliorer significativement la télédétection des aérosols atmosphériques.

#### a. Caractéristiques spectrales

Nous avons vu que le spectre de la figure IV.4 présente un élargissement important du pied du pic correspondant à la génération de troisième harmonique. La largeur de ce pied est environ de 200 nm à mi-hauteur, avec une forte asymétrie en direction des grandes longueurs d'onde. Cet élargissement suggère une auto-modulation de phase liée à la variation brutale de l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  du milieu. En effet, pour de fortes intensités lumineuses  $I$ , l'indice de réfraction du milieu de propagation s'écrit :

$$n_1 + n_2 \cdot I \quad (\text{IV.1})$$

où  $n_2$  vaut  $4,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  pour l'eau (Auston, 1977) et  $5,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  pour l'air (Simoji *et al.*, 1989). Les fortes variations temporelles d'intensité entraînent donc des variations brutales de l'indice non-linéaire du milieu. Après une propagation sur une distance  $l$ , elles induisent donc un décalage en fréquence (Shen, 1984) :

$$\Delta\nu = \frac{l}{\lambda} \cdot n_2 \cdot \frac{dI}{dt} \quad (\text{IV.2})$$

L'estimation de  $\Delta\nu$  dans les conditions de notre expérience conduit à un élargissement en longueur d'onde de 370 nm par mm de propagation dans l'eau. Par conséquent, cet effet explique largement l'élargissement observé : une distance de propagation de 1 mm correspond à un facteur de qualité de seulement  $7 \cdot 10^3$ .

En ce qui concerne l'absence de raie Raman pompée par la troisième harmonique dans nos résultats, la différence provient de la durée de l'impulsion laser utilisée. Les résultats obtenus précédemment utilisent des impulsions beaucoup plus longues que les nôtres, typiquement 100 ps (Leach *et al.*, 1990, Leach *et al.*, 1993). On est donc en régime quasi-continu et la largeur de bande est beaucoup plus étroite que dans nos expériences. Le couplage avec un éventuel mode de haut facteur de qualité ( $Q > 10^6$ ) est donc très bon. De plus, les raies Raman sont suffisamment larges, de l'ordre de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , pour inclure systématiquement un mode de haut  $Q$  susceptible d'entretenir la stimulation. La diffusion Raman stimulée est donc fortement favorisée. À l'inverse, l'accord de phase impose à la troisième harmonique d'être étroite, comme l'impulsion de pompe. *A priori*, elle ne recouvre donc pas de résonance, ce qui la défavorise.

Il en va tout autrement dans le cas d'une impulsion ultrabrève. La grande largeur de bande nuit au couplage avec les modes de grand  $Q$  et donc inhibe les processus stimulés. Nous reviendrons en détail sur les facteurs qui s'opposent à l'émergence de la diffusion Raman stimulée dans des cavités pompées par des impulsions ultracourtes au paragraphe e. Par contre, le couplage avec les nombreux modes de faible facteur de qualité présents dans la large bande du laser est très bon. Or, la génération de troisième harmonique n'est pas un processus stimulé, elle est seulement sensible à l'intensité du laser de pompe disponible au point considéré. Un bon couplage avec des modes nombreux, même s'ils sont de faible durée de vie, lui est donc favorable.

#### b. Stabilisation des spectres angulaires et optique géométrique

Avant d'examiner nos résultats à travers la théorie de Mie, nous pouvons comprendre intuitivement la stabilisation des figures angulaires des grosses particules grâce à l'optique géométrique. En effet, leur rayon est nettement plus grand que les longueurs d'onde mises en jeu. Nous pouvons tracer les trajectoires des rayons incidents sur la particule (Srivastava et Jarembski, 1991). Pour des gouttes dont le paramètre de taille est supérieur à 100, c'est à dire à partir de  $10 \mu\text{m}$  environ de rayon, les résultats issus de l'optique géométrique sont en accord avec la théorie de Mie (Jarembski et Sriwastava, 1989).

Dans la discussion suivante, nous nous intéresserons en détail à la diffusion vers l'avant. La figure IV.11 présente les paramètres du problème : nous étudions un rayon qui entre dans la sphère à un point repéré par un angle  $\alpha$  et atteint l'hémisphère opposé en un point repéré par  $\beta$ . Du fait de la dispersion, la génération de troisième harmonique est peu efficace à l'intérieur de la goutte. Par contre, l'interface permet d'obtenir l'accord de phase et donc un triplage efficace. Nous déterminerons donc d'abord la densité de puissance lumineuse disponible au point N de cette surface en fonction de l'angle  $\beta$ . Puis nous étudierons la condition d'accord de phase pour déterminer la direction  $\gamma$  dans laquelle est émise la troisième harmonique.

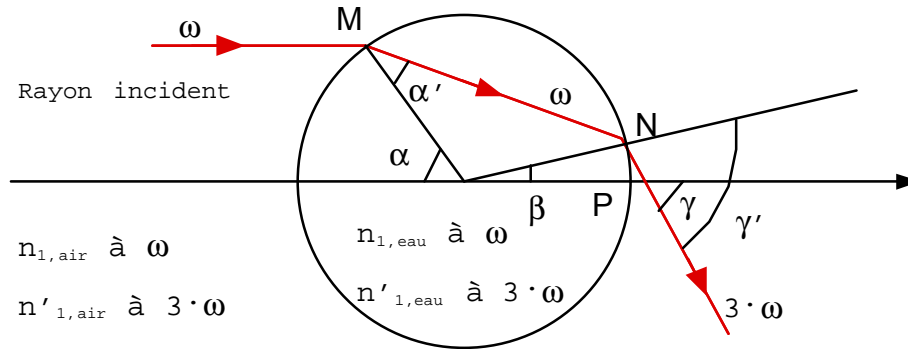


Figure IV.11. Tracé d'un rayon dans une sphère. Pour simplifier, seule une réflexion interne a été représentée

L'étude du rayon à l'intérieur de la sphère montre que l'angle  $\beta$  est lié à  $\alpha$  par la relation :

$$\beta = 2 \cdot \sin^{-1} \left( \frac{\sin(\alpha)}{n_1} \right) - \alpha \quad (\text{IV.3})$$

où  $n_1 = n_{1,eau} / n_{1,air}$ . Cette relation est indépendante du rayon de la sphère. En effet, le tracé des rayons est invariant par un changement d'échelle. Cette propriété est à l'origine de la stabilisation des spectres angulaires dès que l'on entre dans le régime de l'optique géométrique.  $\beta$  se dérive par rapport à  $\alpha$ :

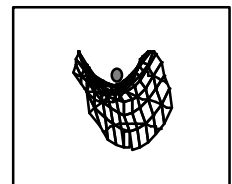
$$\frac{d\beta}{d\alpha} = \frac{2 \cdot \cos(\alpha)}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2(\alpha)}} - 1 \quad (\text{IV.4})$$

Il admet donc un maximum lorsque  $\alpha$  atteint la valeur critique  $\alpha_c$  :

$$\alpha_c = \sin^{-1} \left( \sqrt{\frac{4 - n_1^2}{3}} \right) \quad (\text{IV.5})$$

Ceci signifie que lorsque le rayon incident s'éloigne de l'axe, le point N monte, puis se stabilise et redescend de nouveau vers le point P. L'intensité est donc accrue au voisinage du point de rebroussement. De ce fait, l'essentiel de l'intensité réfractée l'est dans une direction privilégiée, qui ne dépend que de l'indice, et par conséquent de la longueur d'onde *via* la relation de dispersion. C'est le phénomène mis en jeu dans les arcs-en-ciel.

Étudions ceci en détail dans le cas où la génération de troisième harmonique intervient. Pour cela, considérons un pinceau de rayons incidents compris entre les positions d'incidence  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$ . La position de sortie est comprise entre  $\beta$  et  $\beta + d\beta$ . Si nous négligeons l'absorption dans la goutte, et si nous supposons que la goutte est uniformément illuminée, la densité de lumière par unité de surface autour du point N est :



$$S = \frac{T \cdot dA \cdot \cos \alpha}{dA'} \quad (\text{IV.6})$$

où  $T$  est le coefficient de transmission lors de la réfraction au point M, donné par les lois de Snell-Descartes, et les surfaces infinitésimales  $dA$  et  $dA'$  sont les anneaux formés sur la sphère par les points situés entre les angles  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$ , (respectivement  $\beta$  et  $\beta + d\beta$ ) :

$$\begin{cases} dA = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \\ dA' = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sin \beta \cdot d\beta \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

Dans cette expression,  $r$  désigne le rayon de la sphère. On peut par conséquent réécrire  $S$  comme :

$$S(\alpha) = \frac{T \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \frac{d\beta}{d\alpha}} = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha + \sqrt{n_1 + \cos^2 \alpha - 1}} \cdot \frac{\sin \alpha \cdot \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \frac{d\beta}{d\alpha}} \quad (\text{IV.8})$$

De nouveau, on constate que l'expression de  $S$  est indépendante du rayon de la goutte, tant que les lois de l'optique géométrique s'appliquent. Pour une goutte d'eau ( $n_{1,eau} = 1,33$ ), les variations de  $S$  en fonction de  $\alpha$  sont représentées sur la figure IV.12. L'amplification géométrique est très grande autour de l'angle d'incidence  $\alpha_c = 59^\circ$ , correspondant à l'angle critique  $\beta_c = 21^\circ$ . Expérimentalement, l'amplification atteint dans l'eau un facteur de l'ordre de 20 (Srivastava et Jarembski, 1991), et elle apparaît au microscope comme une couronne claire sur les sphères (Jarembski et Sriwastava, 1989). Ce contraste sera encore accentué par la dépendance en  $I^3$  de la génération de troisième harmonique.

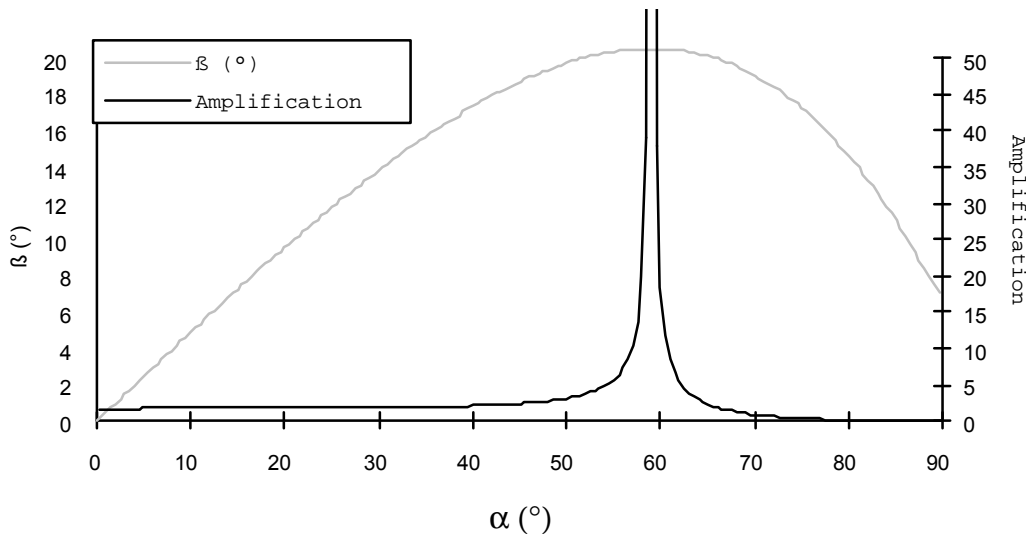


Figure IV.12. Variations de la densité de puissance lumineuse  $S$  en fonction de l'angle  $\alpha$  pour une goutte d'eau

Pour relier ce résultat aux distributions angulaires observées, on doit déterminer dans quelle direction  $\gamma$  la troisième harmonique générée sera émise. Cet angle est donné par les conditions d'accord de phase et les conditions aux limites (Shen, 1984).

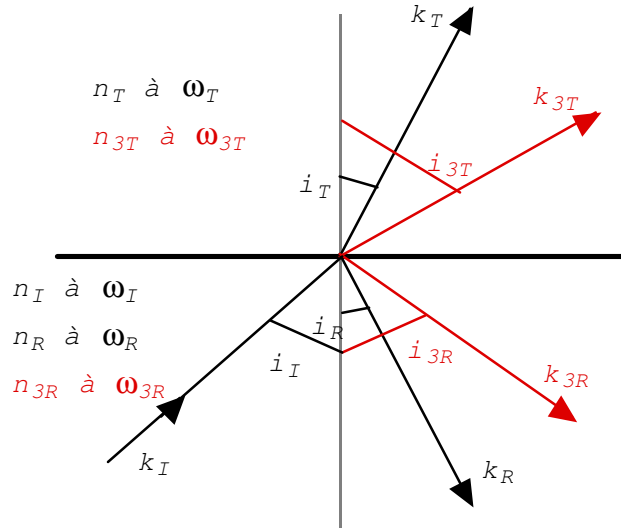


Figure IV.13. Définition des notations utilisées dans la discussion des conditions d'accord de phase

Le triplage de fréquence étant peu efficace à l'intérieur de la goutte, nous négligeons sa contribution ainsi que l'atténuation de la pompe. Nous devons donc *a priori* considérer six champs à l'interface : la radiation fondamentale incidente, réfractée et réfléchie, et le champ à la fréquence triple créé par la polarisabilité d'ordre 3 de l'eau, notée  $P^{(3)}$  dans la suite, et la troisième harmonique émise vers l'intérieur et vers l'extérieur de la sphère. La figure IV.13 introduit les notations correspondantes. La conservation du champ électrique à l'interface de la goutte s'écrit alors à tout instant  $t$  et pour tout point de la surface de la sphère repéré par  $\hat{r}$  :

$$\begin{aligned}
 E_I \cdot e^{i(\hat{k}_I \cdot \hat{r} - \omega_I t)} + E_R \cdot e^{i(\hat{k}_R \cdot \hat{r} - \omega_R t)} + P^{(3)} \cdot E_I^3 \cdot e^{3i(\hat{k}_I \cdot \hat{r} - \omega_I t)} + E_{3R} \cdot e^{i(\hat{k}_{3R} \cdot \hat{r} - \omega_{3R} t)} \\
 = E_T \cdot e^{i(\hat{k}_T \cdot \hat{r} - \omega_T t)} + E_{3T} \cdot e^{i(\hat{k}_{3T} \cdot \hat{r} - \omega_{3T} t)}
 \end{aligned} \quad (IV.9)$$

Cette relation ne peut être vérifiée à tout instant que si :

$$\begin{cases} \omega_I = \omega_R = \omega_T \\ 3 \cdot \omega_I = \omega_{3R} = \omega_{3T} \end{cases} \quad (IV.10)$$

Nous pouvons donc découpler le problème entre la fondamentale et la troisième harmonique de la radiation incidente. La vérification de l'équation (IV.9) en tout point de l'interface nécessite donc :

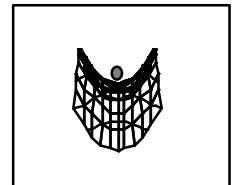
$$\begin{cases} \kappa_I = \kappa_R = \kappa_T \\ 3 \cdot \kappa_I = \kappa_{3R} = \kappa_{3T} \end{cases} \quad (IV.11)$$

où les  $\kappa$  sont les composantes des vecteurs d'onde selon l'interface. La première relation conduit aux lois de Snell-Descartes. Nous ne nous intéresserons donc désormais qu'à la seconde, qui en est une généralisation non-linéaire. Après simplification, elle se réécrit :

$$n_{1,eau} \cdot \sin i_I = n'_{1,air} \cdot \sin i_{3T} = n'_{1,eau} \cdot \sin i_{3R} \quad (IV.12)$$

Dans le cas de l'interface eau-air, l'émission de troisième harmonique par la goutte ne peut donc avoir lieu que pour un angle d'incidence  $i_I$  inférieur à  $49^\circ$ . Par ailleurs, l'accord de phase pour les radiations à la fréquence triplée nécessite la conservation du vecteur d'onde :

$$3 \cdot \hat{k}_I = t_3 \cdot \hat{k}_{3T} + r_3 \cdot \hat{k}_{3R}$$





où  $r_3$  et  $t_3$  sont les poids respectifs de la réflexion et de la réfraction des photons issus de la THG. La composante parallèle à l'interface, associée à la relation (IV.12) nous permet de vérifier que  $r_3 + t_3 = 1$ . La composante normale nous montre qu'une partie de la troisième harmonique générée est obligatoirement réfléchie vers l'intérieur de la sphère. Plus précisément, elle donne les valeurs de  $r_3$  et  $t_3$  :

$$\begin{cases} r_3 = \frac{n_{3T} \cdot \cos i_{3T} - n_I \cdot \cos i_I}{n_{3T} \cdot \cos i_{3T} + n_{3R} \cdot \cos i_{3R}} \\ t_3 = \frac{n_{3R} \cdot \cos i_{3R} + n_I \cdot \cos i_I}{n_{3T} \cdot \cos i_{3T} + n_{3R} \cdot \cos i_{3R}} \end{cases} \quad (IV.14)$$

Remarquons que  $r_3$  peut être négatif, ce qui traduit un déphasage de  $\pi$  pour l'onde considérée. Ces résultats s'appliquent directement au tracé de rayons dans notre goutte avec  $n_I = n_{I,eau}$ ,  $n_{3R} = n_{I',eau}$ ,  $n_{3T} = n_{I',air}$ ,  $i_I = \alpha$ ,  $i_{3T} = \gamma$ . On lie ainsi  $\gamma$  à  $\alpha$  :

$$\gamma = \alpha + \sin^{-1} \left( \frac{n_{1,air}}{n_{1,air}'} \cdot \sin \alpha \right) - 2 \cdot \sin^{-1} \left( \frac{n_{1,air}}{n_{1,eau}} \cdot \sin \alpha \right) \quad (IV.15)$$

soit en dérivant :

$$\frac{d\gamma}{d\alpha} = 1 + \frac{\cos \alpha}{\sqrt{\left( \frac{n_{1,air}'}{n_{1,air}} \right)^2 - \sin^2 \alpha}} - \frac{2 \cdot \cos \alpha}{\sqrt{\left( \frac{n_{1,eau}}{n_{1,air}} \right)^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (IV.16)$$

Finalement, l'intensité par unité d'angle solide collectée dans la direction  $\gamma$  est proportionnelle à :

$$\begin{aligned} I(\gamma) &\propto S^3(\alpha) \cdot \left( \frac{d\gamma}{d\alpha} \right)^{-1} \cdot t_3 \\ &\propto S^3(\alpha) \cdot \left( \frac{d\gamma}{d\alpha} \right)^{-1} \cdot \frac{d\beta}{d\alpha} \cdot \sin \beta \cdot t_3 \end{aligned} \quad (IV.17)$$

Cette expression est de nouveau indépendante du rayon de la goutte.

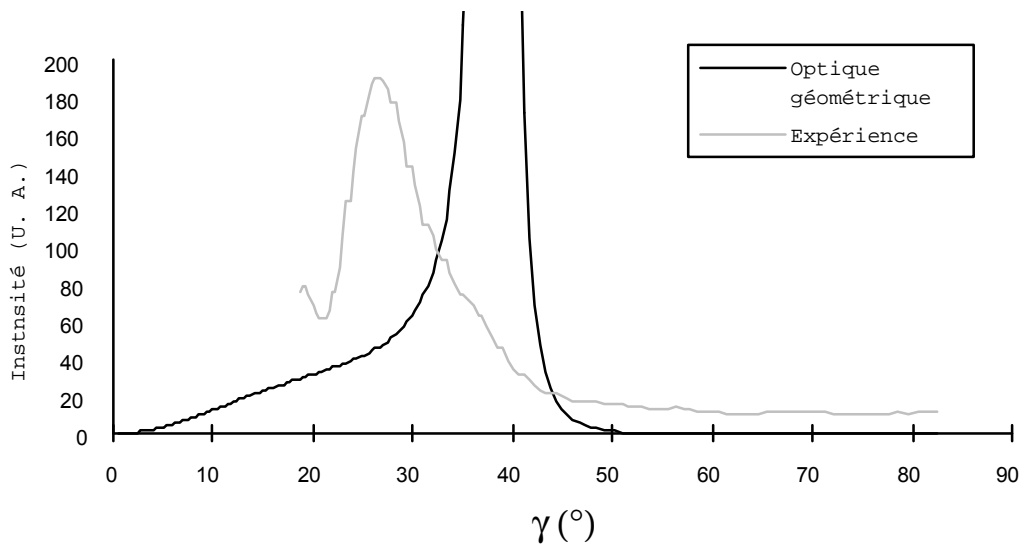


Figure IV.14. Dépendance angulaire de la génération de troisième harmonique par une sphère selon l'optique géométrique, comparée avec un spectre expérimental

Les variations de  $I$  en fonction de  $\gamma$  sont présentées sur la figure IV.14. L'optique géométrique appliquée aux gouttes microscopiques permet qualitativement de comprendre la stabilisation des spectres et la présence d'un maximum large et intense vers l'avant : ils sont dus à l'effet de focalisation de la sphère sur elle-même. Nous pouvons donc en déduire que les modes de haut facteur de qualité sont faiblement excités, ce qui était prévisible compte tenu de la largeur de bande du laser.

L'accord quantitatif de l'optique géométrique avec nos mesures, en particulier en ce qui concerne la position des maxima angulaires, n'est par contre pas exact. Ces différences sont probablement dues au fait que les conditions nécessaires pour appliquer l'optique géométrique ne sont pas strictement réunies dans notre cas. D'une part, l'optique géométrique suppose que l'on se trouve en régime permanent, ce qui est loin d'être le cas avec une impulsion de 80 fs, soit seulement 300 périodes pour une longueur d'onde de 800 nm.

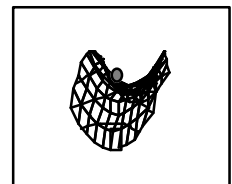
D'autre part, les gouttes de 10  $\mu\text{m}$  de rayon ont un paramètre de taille de seulement 77. Négliger la courbure de leur surface devant la longueur d'onde est donc discutable. *A contrario*, nous pouvons penser que nous observons la transition vers un régime où l'optique géométrique n'est plus applicable lorsque nous observons dans nos expériences que la stabilisation de la distribution angulaire cesse et que le maximum à 25-30° disparaît dans les gouttes de 1  $\mu\text{m}$ . Ceci explique probablement les différences quantitatives observées.

En ce qui concerne la rétrodiffusion, le processus est identique, mais il concerne la troisième réflexion interne. À cause de la faible efficacité des réflexions internes sous une incidence importante, la contribution de cet effet est moindre devant les modes de plus grand facteur de qualité. Ceci explique la moindre stabilisation des spectres vers l'arrière. Le calcul étant beaucoup plus lourd, nous n'insisterons pas dessus. Le but de ce paragraphe est en effet seulement de donner une explication intuitive de la stabilisation des figures angulaires observées.

#### c. Calcul de la distribution angulaire par la théorie de Mie non-linéaire

Parallèlement à nos mesures de la distribution angulaire de la génération de troisième harmonique, Jörg Dewitz, du groupe de K. Bennemann à la *Freie Universität* de Berlin a effectué le calcul théorique des figures de diffusion correspondantes, pour des tailles allant jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  environ (Dewitz *et al.*, 1996, Kasparian *et al.*, 1997a). Ces calculs sont basés sur une extension non-linéaire de la théorie de Mie. Dans un premier temps, le champ incident, de fréquence  $\nu$ , génère en chaque point une charge  $q_i$  que l'on décompose en composantes  $q_i^{(n)}$  oscillant à la fréquence  $n\nu$ . Ces composantes  $q_i^{(n)}$  génèrent à leur tour un champ correspondant à la  $n$ -ième harmonique. On suppose que l'on peut écrire chaque  $q_i^{(n)}$  comme la puissance  $n$ -ième de  $q_i^{(1)}$ , qui est quant à lui donné par la polarisabilité issue de la théorie de Mie.

Par ailleurs, les résultats sont moyennés sur un intervalle de paramètre de taille correspondant à la largeur de bande du laser utilisé pour les expériences, soit environ 5%. De la sorte, l'intervalle de calcul contient toujours quelques résonances. En régime continu, le calcul montre que l'intensité de la troisième harmonique générée à la résonance domine celle générée hors résonance d'un facteur  $10^6$ . En effet, la non-linéarité de la THG amplifie les contrastes d'intensité de la radiation de pompe intracavité. De ce fait, le calcul de la figure de diffusion par une sphère se ramène à la combinaison linéaire des figures que donnerait chaque résonance si elle était seule. Le calcul est ainsi fortement allégé puisque les longueurs d'onde hors résonance n'ont pas à être prises en compte.



Dans le cas d'impulsions ultrabrèves, Bennemann suppose que malgré la grande largeur de bande du laser, le couplage avec les modes résonnants est suffisamment bon pour que ces résonances dominent encore la figure de diffusion.

Le calcul de la distribution angulaire de la génération de troisième harmonique par un nuage de gouttes dont la distribution de taille est centrée sur  $1 \mu\text{m}$  est présentée sur la figure IV.15. Elle est caractérisée par deux maxima à  $0^\circ$  et  $180^\circ$ , comme dans le cas de la diffusion élastique. Néanmoins, la figure de diffusion est beaucoup plus simple que pour le cas linéaire, avec seulement un maximum secondaire au voisinage de  $25^\circ$ . La comparaison avec la distribution angulaire expérimentale correspondante, figure IV.16, fait apparaître un relativement bon accord. En particulier, la mesure et le calcul s'accordent pour décrire une intensité très faible en dessous de  $40^\circ$ , et une intensité croissante vers les petits angles.

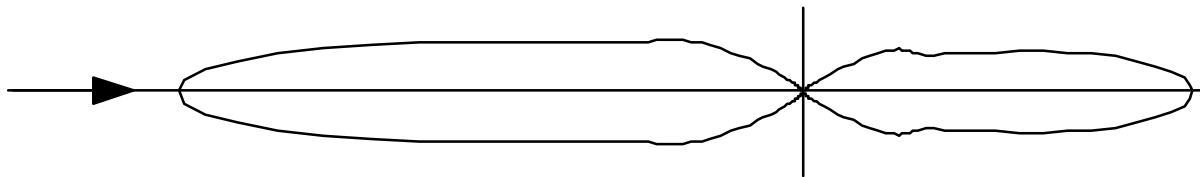


Figure IV.15 Calcul de la distribution angulaire de la génération de troisième harmonique par des gouttes dont la distribution de taille est centrée sur un rayon de  $1 \mu\text{m}$ , dans le plan défini par  $\phi = 0$ . Le laser incident provient de la gauche du graphe (flèche)

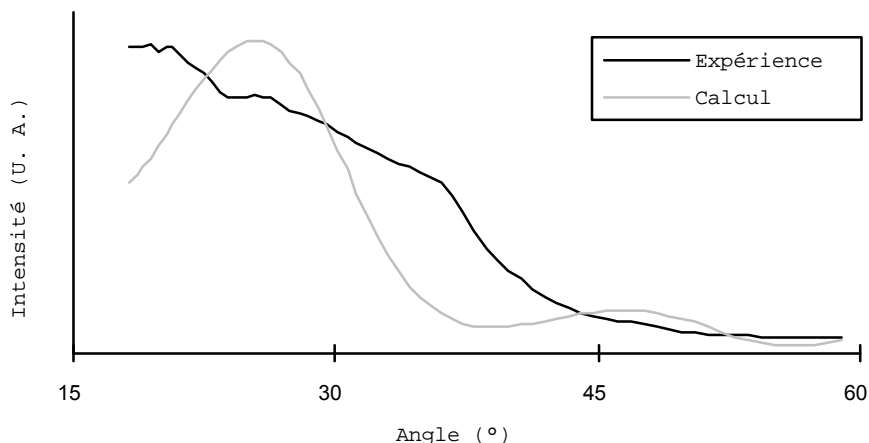


Figure IV.16. Comparaison des distributions angulaires mesurée et théorique de la génération de troisième harmonique par des gouttes d'eau dont la distribution de taille est centrée sur un rayon  $r = 1 \mu\text{m}$  dans le plan  $\phi = 0$ , pour des angles polaires  $\theta$  entre  $18^\circ$  et  $60^\circ$

La figure IV.17 présente le résultat de ce calcul pour une particule de  $10 \mu\text{m}$ , dans le plan de polarisation du laser. La figure angulaire de la génération de troisième harmonique est caractérisée par deux maxima vers  $10^\circ$  et  $158^\circ$ . Comme cela a été observé expérimentalement, le calcul montre une stabilisation pour les grandes tailles de la distribution angulaire de la génération de troisième harmonique : la position des maxima dépend très peu de la taille des particules. De plus, les maxima vers l'avant et vers l'arrière ont des amplitudes comparables. Ces deux points, on l'a vu, contrastent avec le cas de la théorie de Mie linéaire. Le calcul montre aussi qu'aux petits angles, non mesurés dans nos expériences, l'intensité chute nettement. La stabilisation de la figure de diffusion en

fonction de la taille pourrait être liée au fait que les figures correspondant à chaque résonance sont toutes semblables. De la sorte, les variations de la figure de diffusion qui se produisent hors résonance n'ont pas d'influence.

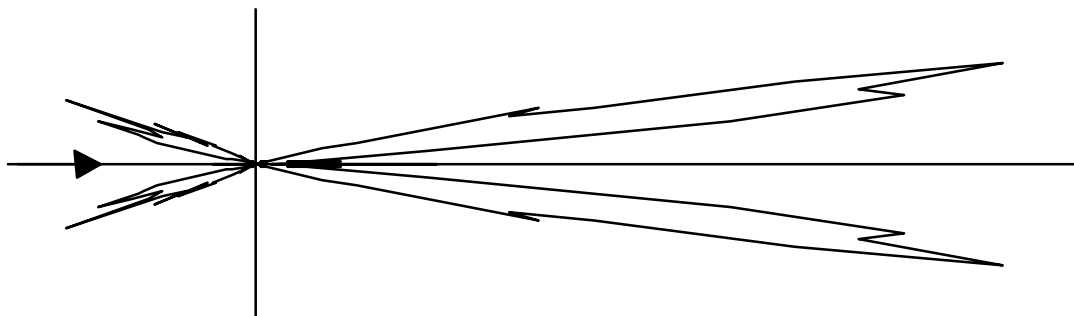


Figure IV.17. Calcul de la distribution angulaire de la génération de troisième harmonique par une goutte de rayon  $10\ \mu\text{m}$ , dans le plan défini par  $\phi = 0$ . Le laser incident provient de la gauche du graphe (flèche)

Les figures IV.18 et IV.19 présentent la comparaison du calcul théorique avec nos mesures de la distribution angulaire de la génération de troisième harmonique. L'accord est relativement bon vers l'arrière. En particulier, la position du pic coïncide, et le calcul prévoit effectivement les intensités très faibles pour les angles au dessous de  $130^\circ$ . Par contre, vers l'avant, l'accord quantitatif est moins bon. Le pic observé vers  $26^\circ$  est prévu à  $10^\circ$ , c'est-à-dire hors de l'intervalle de mesure. De ce fait, l'interprétation des différences est difficile à effectuer.

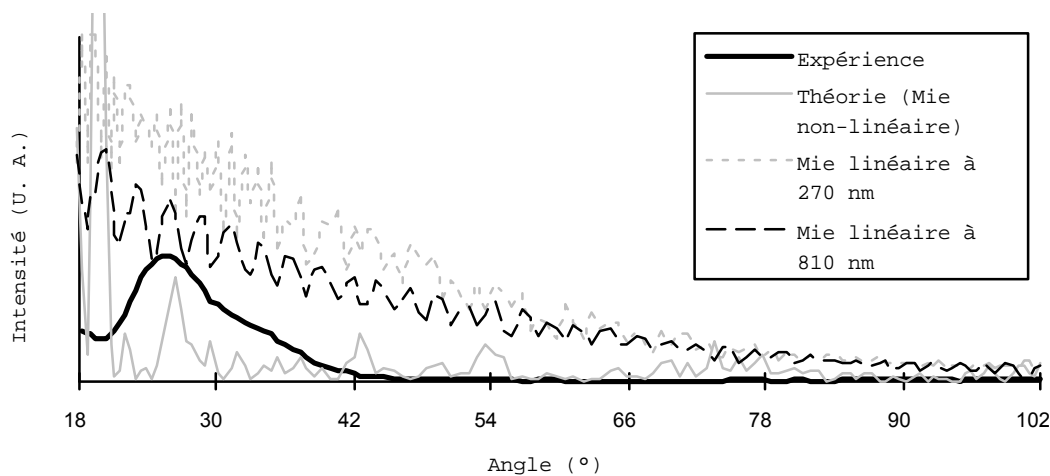
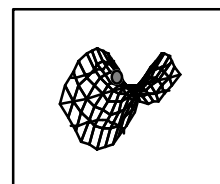


Figure IV.18. Comparaison des distributions angulaires mesurée et théorique de la génération de troisième harmonique par une goutte d'eau de rayon  $r = 10,9\ \mu\text{m}$  dans le plan  $\phi = 0$ , pour des angles polaires  $\theta$  entre  $18^\circ$  et  $102^\circ$ . Sont ajoutées les figures de diffusion linéaire à  $810\ \text{nm}$  et  $270\ \text{nm}$ , c'est-à-dire les longueurs d'onde de la fondamentale et de la troisième harmonique



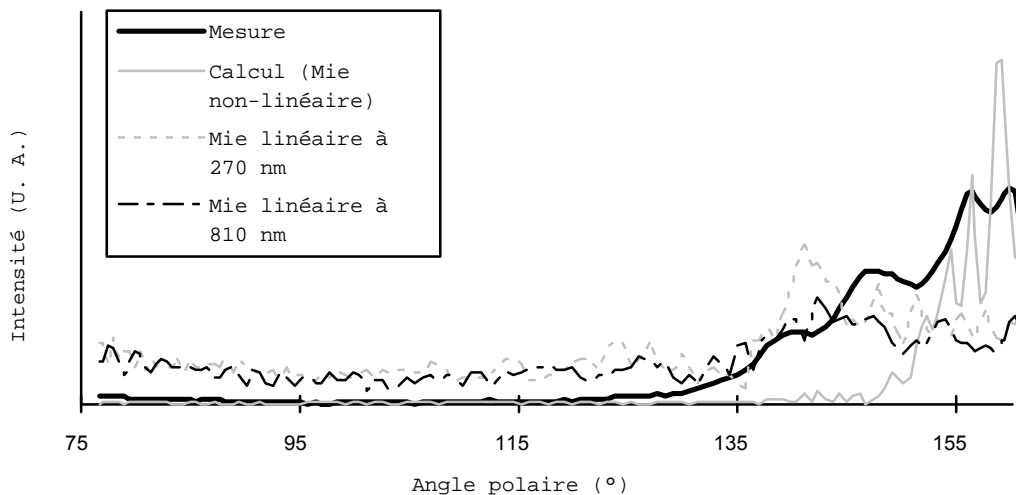


Figure IV.19. Comparaison des distributions angulaires mesurée et théorique de la génération de troisième harmonique par une goutte d'eau de rayon  $r = 10 \mu\text{m}$  dans le plan  $\phi = 0$ , pour des angles polaires  $\theta$  entre  $76^\circ$  et  $160^\circ$ . Sont ajoutées les figures de diffusion linéaire à 810 nm et 270 nm, c'est-à-dire les longueurs d'onde de la fondamentale et de la troisième harmonique

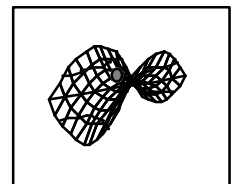
On peut néanmoins avancer une explication aux divergences dans les figures de diffusion non-linéaires observées et calculées. Le calcul est une extension de la théorie de Mie. Il repose donc sur l'hypothèse implicite d'une illumination des particules par une radiation incidente continue et de longueur d'onde donnée. Or, nous avons vu au chapitre I. que le fait d'utiliser un laser à impulsions ultrabrèves, et donc de large bande, fait chuter le couplage avec les modes de haut facteur de qualité et favorise les modes de plus courte durée de vie. La déformation des modes prévus par rapport aux modes observés pourrait provenir de cette différence de couplage, dont l'effet est amplifié par la non-linéarité de la génération de troisième harmonique. Cette hypothèse devrait être vérifiée par une expérience en cours de réalisation, qui consiste à comparer les figures de diffusion linéaire d'une sphère soumise à une impulsion ultrabrève et à un laser continu de même longueur d'onde.

#### d. Vers un lidar non-linéaire ?

Les hauts seuils de détection pour la diffusion non-linéaire montrent que le recours à un laser à impulsions brèves était effectivement nécessaire, afin d'obtenir des puissances-crêtes élevées. Même sous ces flux lumineux importants, la section efficace équivalente reste un à deux ordres de grandeur plus faible que la diffusion de Mie. Néanmoins, l'intensité du signal de rétrodiffusion obtenu pour les gouttes d'eau laisse envisager une application au lidar.

Supposons en effet que l'on change l'échelle de l'expérience. L'angle de 1,5 mrad sous lequel la rétrodiffusion de la particule est observée dans notre expérience correspond aussi à celui d'un télescope de 60 cm à une distance d'observation de 400 m. Dans un brouillard contenant 1 particule par  $\text{cm}^3$ , le faisceau de  $200 \mu\text{m}$  intercepte en moyenne une particule tous les 20 m. Le signal devrait alors être détectable facilement.

Dans l'extrapolation précédente, le point le moins réaliste concerne le maintien de la focalisation du laser. Si l'on considère plutôt un faisceau de 1 mm, la puissance diminue d'un facteur 25 et le nombre de particules interceptées augmente du même facteur. Compte tenu de la dépendance en  $I^3$  de la génération de troisième harmonique, le signal baisse d'un facteur 625. Il reste donc détectable, même si



une intégration de plusieurs minutes devient nécessaire. Néanmoins, cet exemple illustre à quel point la propagation du laser de pompe est rendu critique par la non-linéarité.

Une autre approche consiste à estimer le coefficient de rétrodiffusion  $\beta$  pour la THG avec celui que l'on connaît pour d'autres processus. La section efficace de  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$  sous un flux incident de  $1,7 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  nous conduit à  $\beta_{THG} = 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$  pour une densité de particule de  $1 \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que la diffusion Rayleigh à 800 nm, soit  $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ , et bien plus grande que la diffusion Raman, pour laquelle  $\beta_{Raman} = 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$  (Measures, 1984). Or, ces processus sont utilisés en lidar. De nouveau, l'utilisation de la diffusion non-linéaire en lidar semble envisageable.

Néanmoins, nous avons vu que la non-linéarité des processus étudiés ( $I^3$  par exemple pour la génération de troisième harmonique ou la diffusion Raman stimulée) donne une importance capitale à la propagation du laser dans l'atmosphère. Or, pour de hautes puissances crêtes, celle-ci n'est pas aussi simple que dans le cas linéaire. Outre l'absorption non-linéaire, on doit prendre en compte les processus de diffusion stimulée, la dispersion de l'impulsion laser, ainsi que son auto-modification.

Les phénomènes stimulés sont en particulier les diffusions Raman et Brillouin stimulées. Ces processus, et en particulier la SRS, sont les premiers à perturber la propagation d'un faisceau laser lorsque l'on augmente sa puissance. Ils ont donc été étudiés intensivement dans le contexte du confinement de plasmas (Duncan *et al.*, 1988, Hilfer et Menyuk, 1990, Lin *et al.*, 1994, Skeldon et Bahr, 1991). Dans le cas d'une impulsion femtoseconde, on doit considérer la limite transitoire du processus. En effet, la durée de la transition Raman est typiquement de l'ordre de 10 fs. Elle n'est donc pas négligeable devant celle d'une impulsion de 100 fs. Ainsi, le temps de passage de l'impulsion de pompe en un point donné ne permet que quelques itérations du processus de stimulation. L'amplification n'a donc pas le temps d'avoir lieu. Ainsi, pour la diffusion Raman stimulée, aussi bien le calcul que l'expérience montrent que le signal n'est pas détectable dans les 10 premières picosecondes de la pompe (Hilfer et Menyuk, 1990). Dans le cas de la diffusion Brillouin stimulée, la durée nécessaire au démarrage de l'effet est encore plus longue, elle peut atteindre 10 ns dans les plasmas (Amin *et al.*, 1993).

La dispersion de l'impulsion au cours de sa propagation dans l'air est due à la dépendance de l'indice de réfraction de l'air en fonction de la longueur d'onde. Si l'on néglige l'indice non-linéaire  $n_2$ , la valeur de l'indice de l'air peut être calculée avec une formule empirique telle que la formule de Rank (Lide, 1992-1993) :

$$(n_1 - 1) \cdot 10^8 = 6432,8 + \frac{294810}{146 - \sigma^2} + \frac{25540}{41 - \sigma^2} \quad (\text{IV.18})$$

où  $\sigma$  est le nombre d'onde en  $\mu\text{m}^{-1}$ . Pour notre laser, centré à 810 nm et avec une largeur de bande de 10 nm à mi-hauteur, la variation de l'indice de l'air est de l'ordre de  $10^{-7}$ . L'élargissement de l'impulsion est donc approximativement de 300 fs par km de propagation. Après cette distance, une impulsion de 100 fs initialement a donc perdu un facteur 4 sur sa puissance crête, soit par exemple un facteur 64 sur la puissance de la troisième harmonique générée. La dispersion limite par conséquent la profondeur de champ d'un lidar non-linéaire à quelques centaines de mètres au plus.

Néanmoins, la distance de mesure peut être choisie arbitrairement. À cet effet, on *antichirpe* l'impulsion, c'est-à-dire qu'on la décompresse "à l'envers", avant de l'envoyer dans l'atmosphère. La dispersion dans l'air au cours de la propagation recompose l'impulsion ultracourte au point voulu. Néanmoins, il faut veiller à ne pas *antichirper* l'impulsion au delà du temps d'allumage de la diffusion Raman stimulée. Dans les conditions précédentes, cette limitation n'en est pas une : limiter l'impulsion *antichirpée* à 5 ps revient à limiter la distance de mesure à 15 km !

En ce qui concerne les processus d'automodification de l'impulsion laser, tels que l'élargissement spectral, l'auto-modulation de phase, la filamentation, et surtout l'autofocalisation, les résultats expérimentaux (Glownica, 1986a, Glownica, 1986b) et les calculs théoriques (Chernev et Petrov, 1992, Luther *et al.*, 1994, Rothenberg, 1992) montrent que la dispersion conduit à une élévation très importante du seuil, dans un facteur au moins 5, pour les impulsions laser sub-picoseconde. Même si une vérification expérimentale est nécessaire sur ce point, nous considérerons que ces phénomènes n'ont pas à être pris en compte dans l'étude d'un lidar femtoseconde.

Les problèmes de propagation étant supposés maîtrisés, nous pouvons introduire une équation lidar non linéaire, qui généralise l'équation lidar habituelle (II.8) à la diffusion non-linéaire. Dans cette équation, seuls quatre termes sont modifiés par la non-linéarité. Tout d'abord, l'utilisation d'un laser de forte puissance peut donner lieu à une atténuation non-linéaire. En particulier,  $\alpha$  dépend *a priori* de la puissance laser  $P_L$  au point considéré. On a donc dans le cas général :

$$\frac{dP_L(R)}{dR} = -\alpha(\lambda_L, R, P_L(R)) \quad (IV.19)$$

Cette équation différentielle peut tenir compte de tout processus d'extinction, linéaire, ou non-linéaire comme le pompage d'harmoniques supérieures, la diffusion Raman ou Brillouin stimulée, ou encore l'élargissement spectral ou la filamentation, comme nous l'avons évoqué plus haut. Ces termes peuvent avoir diverses dépendances en puissance. Même développée en série de Taylor, l'équation différentielle (IV.19) n'a donc pas de solution explicite, sauf dans le cas où une seule puissance de  $P_L$  domine les autres, et la seule manière de l'intégrer et d'obtenir le facteur de transmission  $T(\lambda_L, R)$  du faisceau incident est le calcul numérique. Néanmoins, dans la plupart des cas, la discussion précédente concernant la propagation d'une impulsion ultrabrève dans l'air nous permet de négliger la non-linéarité de l'atténuation du faisceau de pompe. Le terme d'atténuation du retour ne nécessite quant à lui pas ce traitement, car les intensités rétrodiffusées sont beaucoup trop faibles pour donner lieu à un processus non-linéaire sur leur chemin.

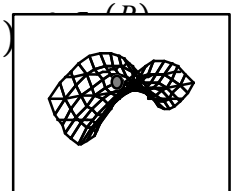
Le deuxième terme à considérer est le coefficient de rétrodiffusion. Comme  $\beta$  est proportionnel à la section efficace pour le processus étudié, il est nécessaire pour conserver la forme usuelle de l'équation lidar de considérer désormais la section efficace équivalente, qui varie avec la puissance incidente. Le terme de rétrodiffusion devient alors :

$$\beta(\lambda_L, \lambda, R, P_L(R)) = \beta(\lambda_L, \lambda, R, P_L(R=0)) \cdot T(\lambda_L, R) \quad (IV.20)$$

Par ailleurs, la diffusion non-linéaire peut affecter le terme  $\xi(\lambda, R)$  de recouvrement entre le faisceau laser et l'optique de collecte. En particulier, il faut tenir compte de l'autofocalisation, de l'élargissement spectral et de la filamentation. Il sera donc noté  $\xi_{NL}(\lambda, R)$ . Enfin, la dispersion allonge la durée  $\tau_d$  de l'impulsion laser au fur et à mesure de la propagation. Pour une impulsion ultrabrève, cet allongement ne peut plus être négligé.

Tous les autres termes sont soit géométriques, soit constants. Ils sont donc strictement indépendants de la durée de l'impulsion ou de sa puissance crête. Ils ne nécessitent donc pas de correction non-linéaires. Les modifications précédentes implémentées dans l'équation lidar nous donnent l'équation lidar non-linéaire :

$$E(\lambda, R) = E_L \cdot \xi_{NL}(\lambda, R) \cdot T(\lambda_L, R) \cdot e^{-\int_0^R \alpha(\lambda, R') \cdot dR'} \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot \beta(\lambda_L, \lambda, R, P_L(R=0)) \cdot T(\lambda_L, R)$$



Si l'on explicite dans cette expression les dépendances en puissance pour le ou les phénomènes à prendre en compte, elle permet le calcul numérique itératif du retour lidar non-linéaire correspondant.

Comme premier exemple, étudions le cas d'un lidar basé sur la génération d'harmoniques supérieures. La dépendance en puissance de la  $n$ ème harmonique est  $I^n$ . De grandes valeurs de  $n$  nécessitent donc des puissances laser très importantes. Dans la discussion suivante, nous nous intéresserons donc à la génération de troisième harmonique. Dans ce cas, la section efficace équivalente varie avec le carré de l'intensité lumineuse. On peut alors réécrire l'équation lidar non-linéaire dans le cas particulier de la THG :

$$E(\lambda, R) = E_L \cdot \xi_{NL}(\lambda, R) \cdot T(\lambda_L, R) \cdot e^{-\int_0^R \alpha(\lambda, R') \cdot dR'} \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot b(\lambda_L, \lambda, R) \cdot (P_L(R=0) \cdot T(\lambda_L, R))^2 \cdot \frac{c \cdot \tau_d(R)}{2} \quad (\text{IV.22})$$

La figure IV.20 présente le calcul d'après cette équation de l'écho d'un lidar à génération de troisième harmonique, pour un nuage de densité  $10^{-3}$  particules /  $\text{cm}^3$  entre 300 et 500 m. Cette faible densité est choisie pour ne tenir compte que des plus grosses particules. Le facteur  $b = 2,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^6 \cdot \text{W}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$  pour des particules de 20  $\mu\text{m}$  de rayon dans le nuage est choisi d'après nos résultats expérimentaux. L'ouverture du détecteur est 40 cm, et la fréquence de mesure est 1 kHz. Le taux de comptage est alors environ 0,5 photons par seconde pour le début du nuage.

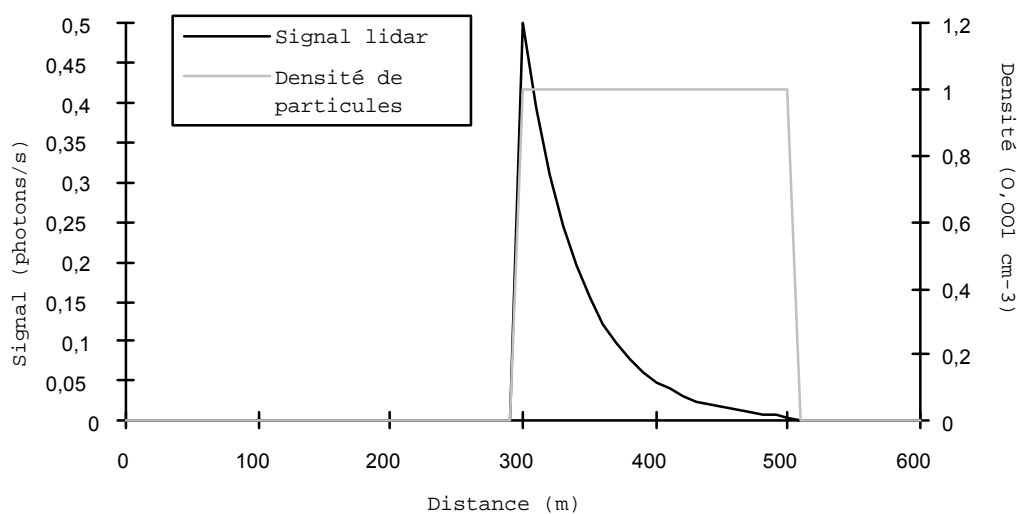


Figure IV.20. Écho simulé d'un lidar à génération de troisième harmonique dans un nuage. Les paramètres de la simulation sont donnés dans le texte

L'intérêt d'un tel lidar est de fournir des informations supplémentaires par rapport à un lidar multispectral dans la détermination de la taille des aérosols. En effet, contrairement à la diffusion linéaire, qui est proportionnelle à la surface des particules, la diffusion non-linéaire dépend aussi du facteur de qualité des modes excités. Or, ce facteur de qualité diminue lorsque les particules s'éloignent d'une forme sphérique, ainsi que lorsqu'elles deviennent trop grandes. En effet, l'absorption sur un cycle augmente, de même que les perturbations dues à la capillarité. De plus, le volume accru du mode diminue son efficacité pour la THG. Un lidar non-linéaire devrait donc avoir une sensibilité accrue aux petites particules, habituellement difficiles à détecter du fait de leur faible section efficace.



#### e. Détection sélective des petites particules : lidar à stimulation transitoire différentielle.

Nous avons vu au paragraphe a que l'absence dans nos spectres de la diffusion Raman pompée par la troisième harmonique tient dans la durée d'impulsion. Nous avons expliqué que la grande largeur de bande d'une impulsion ultrabrève ne lui permet pas d'être couplé efficacement avec un mode de grand facteur de qualité indispensable au développement d'un processus stimulé. Dans ce paragraphe, nous tentons de transposer cette question à l'espace des durées d'impulsion. Cette étude nous permet d'envisager une influence majeure de la durée d'impulsion sur l'efficacité de la diffusion Raman stimulée. Dans la suite, on suppose que malgré le mauvais couplage des impulsions incidentes ultrabrèves avec les modes de galerie, ces derniers sont suffisamment excités par les impulsions ultracourtes pour que l'effet Raman stimulé soit détectable.

Les impulsions de notre laser de pompe ont une durée de 80 fs, ce qui correspond à une longueur de  $25 \mu\text{m}$ . Cette longueur est du même ordre, voire plus courte, que le diamètre des particules utilisées dans nos expériences, et inférieure à la longueur des modes de galerie des gouttes de  $10 \mu\text{m}$  de rayon. Trois longueurs caractéristiques de notre problème, au lieu de deux habituellement, sont donc presque du même ordre de grandeur. Au diamètre des particules et à la longueur d'onde de la lumière incidente s'ajoute la longueur de l'impulsion. Nous sommes donc amenés à utiliser un traitement balistique, dans lequel l'impulsion laser est considérée comme localisée.

Le couplage du laser de pompe avec la cavité n'est efficace que tangentiellement, donc sur l'équateur. L'impulsion est donc introduite de manière localisée dans les modes. À l'intérieur de la cavité, les remarques faites au paragraphe d, concernant l'efficacité de la diffusion Raman stimulée pompée par une impulsion ultrabrève, s'applique. La durée de vie de la transition Raman étant non négligeable devant la durée de la pompe, l'impulsion Raman passe après l'impulsion de pompe, ce qui réduit fortement l'efficacité de la conversion (Duncan *et al.*, 1988). La différence est que cette poursuite se fait en tournant autour de l'équateur de la sphère, comme l'illustre la figure IV.21. En fait, si le laser incident illumine toute la sphère, la situation se complique un peu : sur chaque équateur se propagent deux impulsions de sens opposés, non représentées sur la figure.

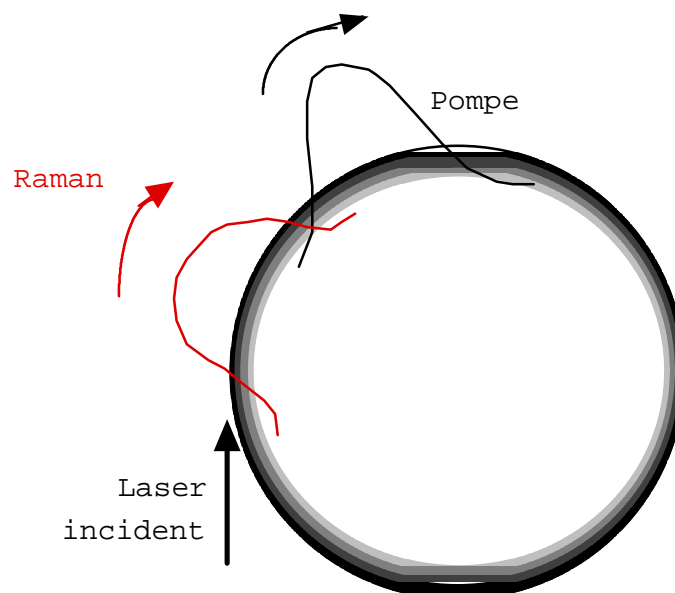
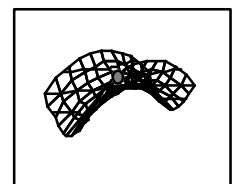


Figure IV.21. Principe du traitement balistique des impulsions ultracourtes en cavité pour la diffusion Raman



Cette description est valable tant que l'impulsion est plus courte que la longueur des modes de galerie, soit approximativement le périmètre de la goutte. Si ces deux longueurs deviennent comparables, l'avant de l'impulsion rejoint son arrière. L'impulsion peut alors remplir complètement le mode. Compte tenu des très longues durées de vie des modes de grand facteur de qualité, on passe brusquement dans le régime continu, où la diffusion Raman stimulée est très efficace.

L'efficacité de la diffusion Raman stimulée en fonction de la durée  $\tau$  de l'impulsion de pompe peut donc se paramétrer par une fonction  $\varepsilon(r, \tau)$ , telle que  $\varepsilon(r, \tau) = 0$  pour  $\tau < T_{mode}$  et  $\varepsilon(r, \tau) = 1$  pour  $\tau > T_{mode}$ .  $T_{mode}$  représente le temps nécessaire à l'impulsion pour effectuer le tour des modes de galerie :

$$T_{mode} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot n_1}{c} \quad (IV.23)$$

où  $n_1$  est l'indice de réfraction de la sphère, et  $r$  son rayon. En réalité, le profil des impulsions n'est pas un créneau. Le recouvrement est donc progressif, de même que la transition de la fonction  $\varepsilon$  de 0 vers 1 au voisinage de  $T_{mode}$ . Cette transition devrait néanmoins permettre de caractériser la taille des particules sphériques. Pour cela, il faut disposer d'un laser dont on puisse régler la durée d'impulsion. La valeur de  $\tau$  pour laquelle la diffusion Raman apparaît caractérise la longueur du mode de galerie et donc le rayon de la sphère.

Ce phénomène, s'il est effectivement observable expérimentalement, pourrait donner lieu à une application au lidar. Pour une impulsion de durée  $\tau$ , le coefficient de rétrodiffusion pour la diffusion Raman stimulée s'exprime comme :

$$\beta(\lambda_L, \lambda_{SRS}, R, P_L(R)) = I^2 \cdot \int_0^\infty Q_{SRS,p}(\lambda_L, \lambda_{SRS}, R, r) \cdot p \cdot r^2 \cdot \varepsilon(r, \tau) \cdot N(R, r) \cdot dr \quad (IV.24)$$

ou encore, en approximant  $\varepsilon$  par une marche :

$$\beta(\lambda_L, \lambda_{SRS}, R, P_L(R)) \approx I^2 \cdot \int_0^{\frac{\tau \cdot c}{2 \cdot \pi \cdot n_1}} b_{SRS}(\lambda_L, \lambda_{SRS}, R, r) \cdot N(R, r) \cdot dr \quad (IV.25)$$

Par conséquent, l'équation lidar Raman transitoire dépend de la durée d'impulsion :

$$E(\lambda, R, \tau) = E_L \cdot \xi_{NL}(\lambda, R) \cdot T(\lambda_L, R) \cdot e^{-\int_0^R \alpha(\lambda, R') \cdot dR'} \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot I^2 \quad (IV.26)$$

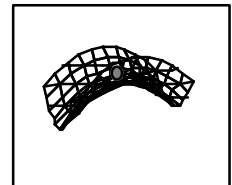
$$\times \int_0^{\frac{\tau \cdot c}{2 \cdot \pi \cdot n_1}} b_{SRS}(\lambda_L, \lambda_{SRS}, R, r) \cdot N(R, r) \cdot dr \cdot \frac{c \cdot \tau_d(R)}{2}$$

Un lidar Raman résolu en temps pourrait donc donner simultanément des informations sur la composition des aérosols rencontrés et sur leur distribution de taille s'ils sont sphériques. Il serait même capable de distinguer les compositions des différentes classes de taille. La composition serait donnée par le décalage Raman de l'écho lidar. Pour déterminer la distribution de taille, on comparerait les signaux reçus en fonction de la durée d'impulsion. Si l'on dérive l'équation (IV.26) par rapport à la durée d'impulsion, on obtient :

$$\frac{dE(\lambda, R, \tau)}{d\tau} = E_L \cdot \xi_{NL}(\lambda, R) \cdot T(\lambda_L, R) \cdot e^{-\int_0^R \alpha(\lambda, R') \cdot dR'} \cdot \frac{A_0}{R^2} \cdot I^2 \cdot \frac{c}{2 \cdot \pi \cdot n_1} \quad (IV.27)$$

$$\times b_{SRS} \left( \lambda_L, \lambda_{SRS}, R, r = \frac{\tau \cdot c}{2 \cdot \pi \cdot n_1} \right) \cdot N \left( R, r = \frac{\tau \cdot c}{2 \cdot \pi \cdot n_1} \right) \cdot \frac{c \cdot \tau_d(R)}{2}$$

On aurait ainsi directement accès à l'effectif de la classe de tailles telle que la longueur du mode de galerie correspond à la durée d'impulsion  $\tau$ . Cette



méthode est l'analogie de la méthode DIAL, mais où  $\tau$  joue le rôle de la longueur d'onde dans le DIAL classique. Nous proposons donc de l'appeler DTSL pour *Differential Transient Stimulation Lidar*, ou lidar à stimulation transitoire différentielle. La figure IV.22 présente la simulation de l'écho lidar Raman transitoire en fonction de la durée d'impulsion pour une distribution de taille bimodale. Pour une durée d'impulsion donnée, la plus grande sensibilité est atteinte pour les particules dont le mode équatorial a la longueur de l'impulsion. De la sorte, la distribution bimodale de la figure peut être résolue. En effet, le mode correspondant aux plus petites tailles ne représenterait que 20 % de l'écho d'un lidar linéaire. L'utilisation d'une impulsion suffisamment courte permet de le mettre en évidence tout de même en supprimant la contribution du mode le plus grand, qui sans cela représenterait 80 % du signal.

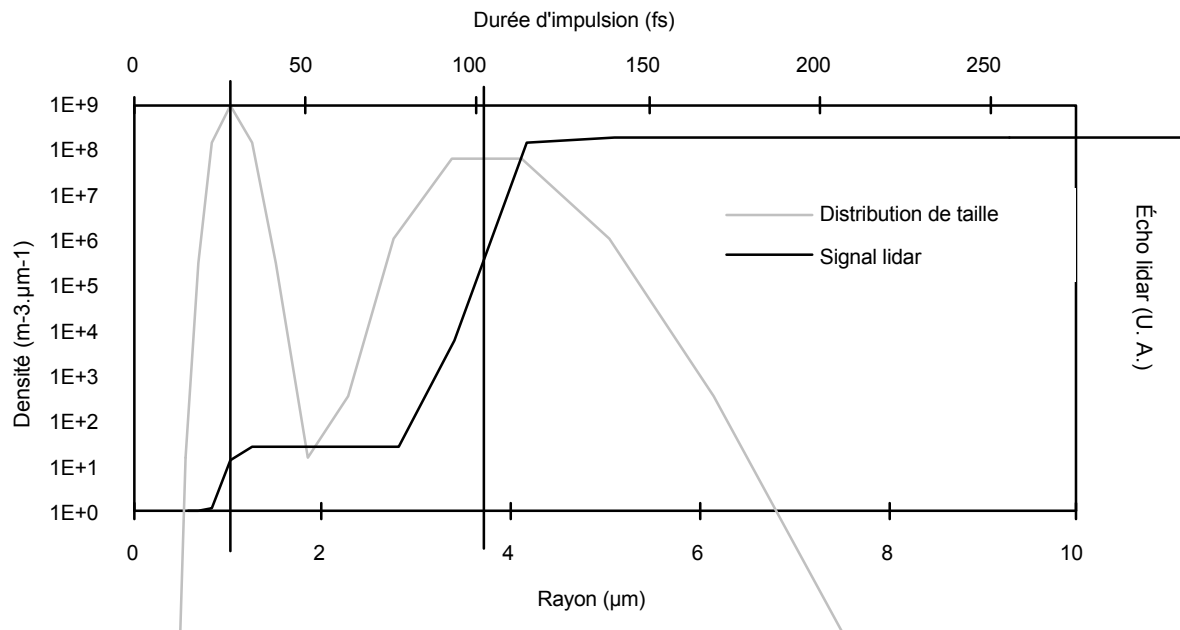


Figure IV.22. Simulation de l'intensité de l'écho d'un lidar Raman en fonction de la durée d'impulsion du laser, pour un nuage de gouttes d'eau, avec une distribution de taille bimodale. Le signal est très sensible à la durée d'impulsion lorsque celle-ci correspond à des modes de la distribution de taille. Les petites particules peuvent être détectées sélectivement en réduisant la durée d'impulsion

On peut en outre appliquer la même procédure de détermination de la taille des particules pour diverses longueurs d'onde de Stokes caractéristiques de la composition de différentes particules présentes dans l'atmosphère. De la sorte, on établit la distribution de taille pour chaque classe de composition d'aérosols. On est ainsi en mesure de décrire simultanément la distribution de taille et de composition des aérosols étudiés.

#### f. Une variante : lidar pompe-sonde Raman

L'inconvénient du lidar à stimulation transitoire différentielle proposée dans le paragraphe précédant est la difficulté technique de produire des impulsions laser accordable en durée. Par contre, il est beaucoup plus facile de jouer sur le décalage temporel de deux impulsions. Si les deux impulsions sont une impulsion de pompe et une impulsion d'injection de la diffusion Raman stimulée, on peut reproduire l'expérience de Duncan *et al.* (Duncan *et al.*, 1988) dans les cavités formées par les particules.

Tant que l'on est dans le régime balistique, c'est-à-dire tant que les impulsions sont beaucoup plus courtes que la longueur des modes de galerie, le traitement sera identique. Il est cependant nécessaire d'adapter au contexte de la cavité la lecture de l'expression : "l'impulsion X "précède" l'impulsion Y d'un temps  $t$ ". En effet, le temps  $t$  est désormais défini modulo  $T_{mode}$ , temps nécessaire pour que l'impulsion parcoure le tour de l'équateur de la sphère. De la sorte, toute impulsion se tournant dans un mode précède et suit simultanément les autres impulsions présentes dans ce même mode.

La figure IV.23 montre quelle serait l'efficacité d'une expérience pompe-sonde temporelle de diffusion Raman en fonction du retard de l'impulsion de pompe sur l'amorce. Le fait qu'une impulsion ait des "tours d'avance" sur l'autre n'a pas d'importance. L'efficacité suit donc une évolution périodique lorsque l'on fait varier l'intervalle entre la pompe et la sonde. La période de ces variations indique la longueur du mode, et donc la taille de la particule.

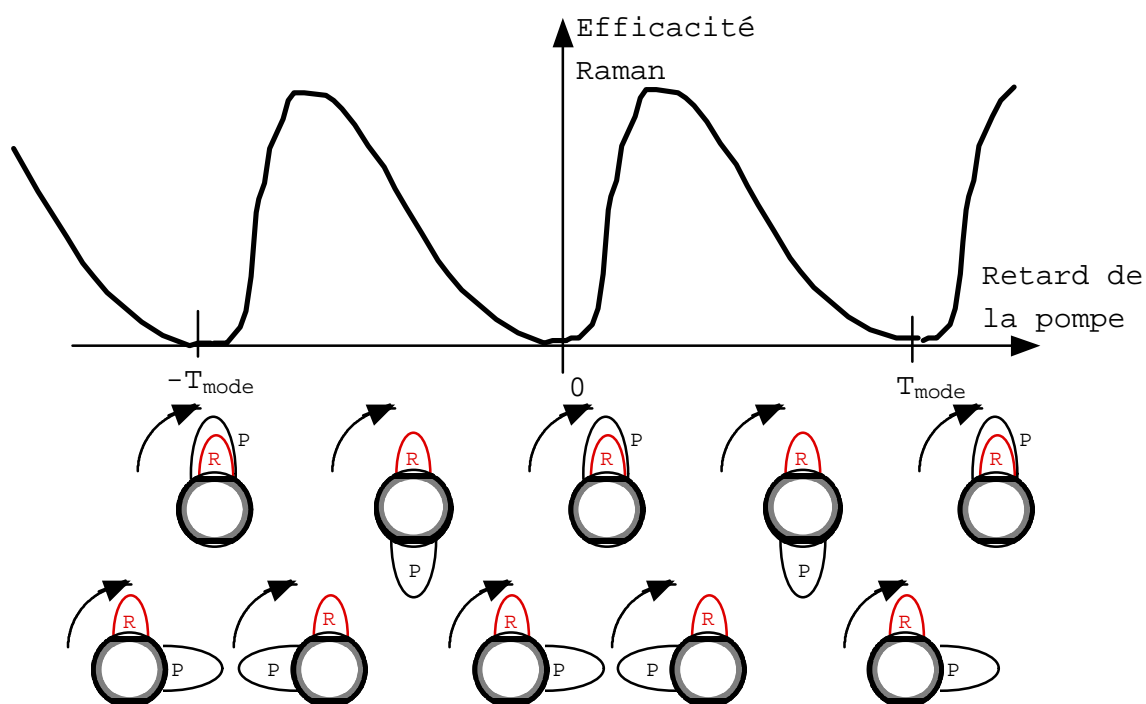
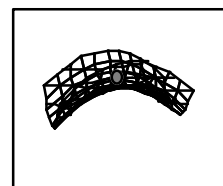


Figure IV.23. Principe d'une expérience pompe-sonde temporelle. Les schémas de la partie inférieure font référence à la figure IV.21. Les légendes R et P correspondent respectivement à l'impulsion Raman et à la pompe

Dans le cadre d'une application au lidar, on doit résoudre une distribution de tailles. La fonction donnant en chaque point l'écho en fonction du déphasage entre la pompe et la sonde contient donc la combinaison des périodes correspondant à chaque taille, pondérée par leur importance relative. La transformée de Fourier de ce signal en chaque point nous donnera donc la distribution de taille tout au long de l'axe de mesure.



#### g. Conclusion

Pour la première fois à notre connaissance, nos expériences ont permis d'étudier la diffusion d'impulsions ultrabrèves par des particules microscopiques. La particularité réside dans le fait que la longueur de la cavité formée par les modes de galerie est plus longue que les impulsions elle-mêmes. La stabilisation des figures de diffusion pour des paramètres de taille à partir de 100 montre que l'on se trouve alors dans un régime où l'optique géométrique peut s'appliquer, au moins qualitativement.

Ces résultats suggèrent de nouvelles techniques lidar de télédétection des aérosols. L'utilisation des propriétés de cavité des particules sphériques permet de supprimer le signal des molécules gazeuses. De plus, l'utilisation d'informations fournies par la durée d'impulsion et par la longueur d'onde de la diffusion Raman stimulée devrait permettre de déterminer simultanément la distribution de taille et la composition des aérosols rencontrés.

## Conclusion et perspectives

Les résultats présentés dans ce travail apportent des éléments utiles pour une connaissance plus précise des aérosols atmosphériques. Ils se répartissent entre de nouvelles méthodes de mesure des particules par lidar, des informations sur leurs propriétés optiques, et la construction d'une enceinte de simulation stratosphérique. Ces résultats correspondent au démarrage d'une thématique nouvelle au laboratoire. Ils devraient donc constituer un point de départ pour de nombreux développements.

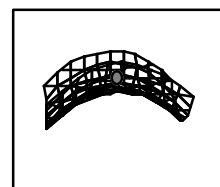
Ainsi, la technique de mesure des aérosols combinant le lidar et les méthodes par impaction doit encore être améliorée avant de pouvoir être utilisée de manière courante. En particulier, le comptage manuel des particules sur les images filtrées au microscope électronique est bien trop contraignant. Nous travaillons donc en collaboration avec le CENG pour faire réaliser ce comptage par un logiciel de reconnaissance de formes. La distribution de taille issue de ce comptage sera directement interfacée avec le calcul des coefficients d'extinction et de rétrodiffusion ainsi qu'avec l'inversion du signal lidar. Nous disposerons ainsi d'une chaîne complète et automatique de mesure à partir des données du lidar et de la microscopie électronique.

Par ailleurs, il est nécessaire d'étudier la variabilité d'une ville à l'autre et d'une saison à l'autre, de la composition et de la distribution de taille des aérosols. La comparaison des résultats lyonnais avec ceux de Zmirou de l'Université Joseph Fourier de Grenoble et J. Deschenaux de l'APPA, permettra de disposer d'éléments de réponses sur ces questions.

L'horizon d'un lidar non-linéaire est plus lointain et plus hasardeux. La très faible dépendance en taille observée pour la génération de troisième harmonique par les grosses particules compromet son utilisation comme source d'information supplémentaire dans un lidar multispectral. Par ailleurs, des expériences complémentaires sont en cours pour confirmer les hypothèses sur lesquelles sont basées le principe du DTSL. En particulier, l'observation de l'allure de la transition de la fonction  $\epsilon$  du régime transitoire au régime continu sera cruciale. Il sera par ailleurs nécessaire d'étudier l'influence respective de la largeur de bande et de la durée d'impulsion dans les figures de diffusion non-linéaires avant de pouvoir conclure.

Simultanément, un programme de calcul de la diffusion non-linéaire prenant en compte les effets transitoires est en cours de développement. Après une validation sur les longues durées d'impulsion, nous l'utiliserons pour étudier plus précisément l'établissement de la figure de diffusion non-linéaire. Ceci étant vérifié, il restera à tenter de reproduire ces phénomènes dans l'atmosphère avec un lidar à impulsions ultrabrèves.

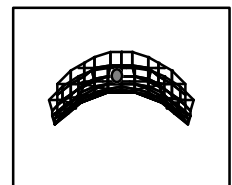
En même temps, l'enceinte de simulation, actuellement en cours de montage, devrait être opérationnelle d'ici à quelques mois. Nous pourrons alors enfin commencer à l'utiliser pour des simulations atmosphériques. Les premières mesures concerneront les coefficients d'extinction et de rétrodiffusion des particules composant les PSCs. Nous étudierons les modifications de ces coefficients liées aux variations de température et de pression que les particules rencontrent. Ces mesures, associées à des études chimiques sur des particules isolées, permettront de mieux interpréter les observations lidar effectuées lors de campagnes polaires européennes de mesures dans lesquelles le laboratoire est impliqué.



Ainsi, les nouveaux résultats concernant les propriétés optiques des aérosols permettent d'envisager de les mesurer de manière plus pertinente. Ces mesures pourront servir de support à l'évaluation des effets des particules en suspension sur la santé, mais aussi leur rôle dans la physico-chimie de l'atmosphère. Dans ces dernières études, la simulation en laboratoire amène un éclairage supplémentaire par rapport aux simulations numériques et aux mesures de terrain.

## Index et notations

$\alpha$	28	Maxwell Garnett	23
albédo	61	Méthode de Klett	49
anti-Stokes	80	méthode de Monte-Carlo	43
$\beta$	28	microcavité	16
bilan radiatif	61	Mie	12
coefficients d'extinction et de rétrodiffusion	28	milieu efficace	23
couche limite	55	Monte-Carlo	27
$D$	25	$m_p$	63
diagramme de stabilité	64	$n$	16
DIAL	48	$n_1$	12
Differential Transient Stimulation Lidar	124	$n_2$	108
diffraction de Fraunhofer	16	nombre azimutal	16
diffusion multiple	26	nombre d'onde	12
diffusion non-linéaire	99	nombre d'ordre	16
diffusion Raman stimulée	81	nombre de mode	16
dimension fractale	25	noyaux d'Aitken	23
DTSL	124	$n_p$	41
durée de vie du mode	18	nuages stratosphériques polaires	61
effet Raman	80	paramètre de taille	12
efficacité	12	particules homogènes	23
équation de Maxwell pour le flux de masse	77	piège de Paul	62
équation lidar	47	piège quadrupolaire	62
équation lidar non-linéaire	120	point col	66
équations de Matthieu	64	point selle	66
$\phi$	102	PSC	61
facteur de qualité	18	$Q$	18 ; 102
filtre de masse	64	$q_p$	63
formule de Rank	119	$R$	12
fractale	25	Raman	80
Fraunhofer	15	Rayleigh	14
génération de seconde harmonique	104	rayon de giration	25
génération de troisième harmonique	99	réflectométrie	41
harmoniques sphériques	12	$R_g$	25
indice de réfraction non-linéaire	108	$S(n_p)$	42
indice effectif de réfraction	23	$S_0$	41
$\varphi$	102	Second Harmonic Generation	104
Klett	49	section efficace	12
$\lambda$	12 ; 16	section efficace équivalente	102
lidar	47	SHG	104
limite de charge de Rayleigh	65	sphéroïdes	22
loi de Beer-Lambert	43	Stokes	80
Lorentz-Lorentz	23	théorème de Babinet	15
$m$	16		
$m_a$	43		





théorie isotherme de l'évaporation contrôlée par  
la diffusion 77  
THG ..... 99  
Third Harmonic Generation 99  
 $T_{mode}$  ..... 123

## Références bibliographiques

Acker, W. P., D. H. Leach et R. K. Chang, *Third-order optical sum-frequency generation in micrometer-sized liquid droplets*, Optics Letters **14**, 402-404 (1989).

Aden, A. L. et M. Kerker, J. Appl. Phys **22**, 1942 (1951).

Akimoto, H., H. Takagi et F. Sakamaki, *Photoenhancement of the nitrous acid formation in the surface reaction of nitrogen dioxide and water vapor : extra radical source in smog chamber experiments*, International journal of chemical kinetics **19**, 539-551 (1987).

Alonso et Finn, . (InterEditions, Paris, ), vol. 2, pp. 18.

Amin, M. R., E. C. Capjack, P. Frycz, W. Rozmus et V. T. Tikhonchuk, *Two-dimensional simulations of stimulated Brillouin scattering in laser produced plasmas*, Physical Review Letters **71**, 81-84 (1993).

Anders, K., N. Roth et A. Frohn, *New technique for investigating phase transition processes of optically levitated droplets consisting of water and sulfuric acid*, Journal of Geophysical Research D **101**, 19223-19229 (1996).

Arfken, *Mathematical methods for physicists* (AP, ).

Asano, S., *Light scattering properties of spheroidal particles*, Appl. Opt. **18**, 712-723 (1979).

Asano, S. et G. Yamamoto, *Light scattering by a spheroidal particle*, Appl. Opt. **14**, 29-49 (1975).

Ashkin, A., *Acceleration and trapping of particles by radiation pressure*, Physical Review **24**, 156-159 (1970).

Auston, D. H., in *Ultrashort laser pulses* Shapiro, S. L., Ed. (Springer Verlag, Berlin, 1977).

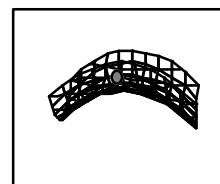
Barber, P. et C. Yeh, *Scattering of electromagnetic waves by arbitrary shaped dielectric bodies*, Appl. Opt. **14**, 2864-2872 (1975).

Behnke, W., H.-U. Krüger, V. Scheer et C. Zetzsch, *Formation of ClNO<sub>2</sub> and HONO in the presence of NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and wet NaCl aerosol*, Journal of aerosol science **23**, S933-S936 (1992).

Berkling, K., , Universität Bonn (1956).

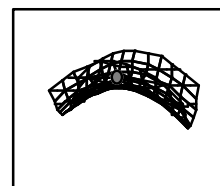
Berry, M. V. et I. C. Percival, *Optics of fractal clusters such as smoke*, Optica Acta **33**, 577-591 (1986).

Bissonnette, L. R., *Multiple-scattering of narrow light beams in aerosols*, Applied Physics B **60**, 315-323 (1995).



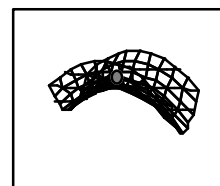
- Bissonnette, L. R., P. Brusaglioni, A. Ismaelli, G. Zaccanti, A. Cohen, Y. Benayahu, M. Kleinman, S. Egert, C. Flesia, P. Schwendimann, A. V. Starkov, M. Noormohammadian, U. G. Oppel, D. M. Winker, E. P. Zege, I. L. Katsev et I. N. Polonsky, *Lidar multiple-scattering from clouds*, Applied Physics B **60**, 355-362 (1995).
- Blacque Belair, A., B. M. De Fossey et N. Fourestier, *Dictionnaire des constantes biologiques et physiques en médecine - Applications cliniques pratiques* (Maloine, ed. 6ème, 1991).
- Blau Jr, H. H., D. J. McCleese et D. Watson, *Scattering by individual transparent spheres*, Applied Optics **9**, 2522-2528 (1970).
- Bohren, C. F. et D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
- Bohren, C. F. et A. J. Hunt, *Scattering of electromagnetic waves by a charged sphere*, Canadian Journal of Physics **55**, 1930-1935 (1977).
- Borghese, F., P. Denti, R. Saija et O. I. Sindoni, *Optical properties of spheres containing a spherical eccentric inclusion*, Journal of The Optical Society of America A **9**, 1327-1335 (1992).
- Born, M. et E. Wolf, *Principles of optics* (Pergamon Press, Oxford, ed. 6ème, 1985).
- Bourrely, C., P. Chiappetta, T. Lemaire et B. Torrèsani, *Multidipole formulation of the coupled dipole method for electromagnetic scattering by an arbitrary particle*, Journal of The Optical Society of America A **9**, 1336-1340 (1992).
- Boyd, R. W., *Nonlinear Optics* (Academic Press, San Diego, 1992).
- Brusaglioni, P., A. Ismaelli et G. Zaccanti, *Monte-Carlo calculations of lidar returns : procedures and results*, Applied Physics B **60**, 323-329 (1995).
- Bucher, E. A. et R. M. Lerner, *Experiments on light pulse communication and propagation through the atmosphere*, Applied Optics **12**, 2401 (1973).
- Bunz, H. et R. Dlugi, *Numerical studies on the behaviour of aerosols in smog chambers*, Journal of aerosol science **22**, 441-465 (1991).
- Chen, G. et R. K. Chang, *Frequency splitting of degenerate spherical cavity modes : stimulated Raman scattering spectrum of deformed droplets*, Optics Letters **16**, 1269-1272 (1991).
- Chen, G., M. M. Mazumder, Y. R. Chemla, A. Serpengüzel, R. K. Chang et S. C. Hill, *Wavelength variation of laser emission along the entire rim of slightly deformed microdroplets*, Optics Letters **18**, 1193\_1195 (1993).
- Chernev, P. et V. Petrov, *Self-focusing of light pulses in the presence of normal group-velocity dispersion*, Optics letters **17**, 172-174 (1992).
- Cheung, J. L., J. M. Hartings et R. K. Chang, in *Handbook of Optical Properties* Hummel, R. E. et P. Wißmann, Eds. (CRC Press, New York, 1997), vol. II : Optics of Small Particles, Interfaces, and Surfaces, pp. 233-260.

- Chowdhury, D. Q., S. C. Hill et P. W. Barber, *Time dependance of internal intensity of a dielectric sphere on and near resonance*, Journal of the Optical Society of America A **9**, 1364-1373 (1992).
- Chylek, P., V. Ramaswamy, R. Cheng et R. G. Pinnick, *Optical properties and mass concentration of carbocaceous smokes*, Applied Optics **20**, 2980-2985 (1981).
- Collis, R. T. H., Q. J. R. Meteorol. Soc. **92**, 220 (1966).
- Curcio, J. A. et G. L. Knestrick, Journal of the Optical society of America **48**, 686 (1958).
- Davis, E. J. et M. A. Bridges, *The Rayleigh limit of charge revisited : light scattering from exploding droplets*, Journal of aerosol science **25**, 1179-1199 (1994).
- Davis, E. J. et A. K. Ray, J. Colloid. Interface Science **75** (1980).
- Deirmendjian, D., Journal of applied meteorology **14**, 1584 (1975).
- Dercourt, J. et J. Paquet, *Géologie, objets et méthodes*, Dunod Université (Bordas, Paris, ed. 7ème, 1985).
- Dewitz, J. P., W. Hübner et K. H. Bennemann, *Theory for nonlinear Mie-scattering from spherical metal clusters*, Z. Phys. D **37**, 75 (1996).
- Dietler, G., C. Aubert, D. S. Cannell et P. Wiltzius, *Gelatin of colloidal silica*, Physical Review Letters **57**, 3117-3120 (1986).
- Dominé, F., L. Chaix et E. Thibert, Laboratory studies of the interaction of HCl and NO<sub>3</sub> with ice, Pyle, J. A., N. R. P. Harris et G. T. Amanatidis, Eds., Thrid European Workshop on Polar stratospheric ozone, Schlrsee, Bayern, Allemagne (European Commission, 1995).
- Dominé, F., E. Thibert, F. Van Landeghem, E. Silvente et P. Wagnon, *Diffusion and solubility of HCl in ice : preliminary results*, Geophysical Review Letters **21**, 601-604 (1994).
- Donchenko, V. A., I. V. Samokhvalov et G. S. Matvienko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Fiz. Atmos. Okeana **7**, 1183 (1971).
- Duncan, M. D., R. Mahon, L. L. Tankersley et J. Reintjes, *Transient stimulated Raman amplification in hydrogen*, Journal of the Optical society of America B **5**, 37-52 (1988).
- Egan, W. G. et T. Hilgeman, *Anomalous refractive index of submicron-sized particulates*, Applied Optics **19**, 3724 (1980).
- Eversole, J. D., H.-B. Lin, A. L. Huston et A. J. Campillo, *Spherical-cavity-mode assignments of optical resonances in microdroplets using elastic scattering*, Journal of the Optical Society of America **7**, 2159-2168 (1990).
- Fenn, R. W., Applied Optics **5**, 293 (1966).
- Fields, M. H., J. Popp et R. K. Chang, *External seeding of stimulated Raman scattering in microdroplets*, Optics Letters **21**, 1457-1459 (1996).



- Finlayson-Pitts, B. J., *Reaction of  $NO_2$  with NaCl and atmospheric implications of NOCl formation*, Nature **306**, 676-677 (1983).
- Finlayson-Pitts, B. J., M. J. Ezell et N. J. Pitts Jr, *Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous  $N_2O_5$  and  $ClONO_2$* , Nature **337**, 241-244 (1989).
- Fiocco, G. et L. D. Smullin, Nature (1963).
- Fischer, E., Z. Phys **156**, 1 (1959).
- Flesia, C. et P. Schwendimann, *Analytical multiple-scattering extension of the Mie Theory : the lidar equation*, Applied Physics B **60**, 331-334 (1995a).
- Flesia, C. et P. Schwendimann, *Multiple-scattering LIDAR experiments*, Applied Physics B **60**, 313 (1995b).
- Freltoft, T., J. K. Kjems et S. K. Sinha, *Power-law correlation and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering*, Physical Review B **33**, 269-275 (1986).
- Gangopadhyay, S., I. Elminyawati et C. Sorensen, *Optical structure factor measurements of soot particles in a premixed flame*, Applied Optics **30**, 4859-4864 (1991).
- Glownica, Journal of the optical society of America B **3**, 1573 (1986a).
- Glownica, Optics Letters **11**, 79 (1986b).
- Graham, S. C., Combust. Sci. Technol. **9**, 159 (1974).
- Hartung, W. H. et C. T. Avedisian, *On the electrodynamic balance*, Proceedings of the royal Society of London A **437**, 237-266 (1992).
- Hellwarth, R. W., *Theory of stimulated Raman scattering*, Physical Review **130**, 1850-1852 (1963).
- Hilfer, G. et C. R. Menyuk, *Stimulated Raman scattering in the transient limit*, Journal of the Optical Society of America B **7**, 739-749 (1990).
- Hill, S. C., D. H. Leach et R. K. Chang, *Third-order sum-frequency generation in droplets : model with numerical third-harmonic generation*, Journal of the Optical Society of America B **10**, 16-33 (1993).
- Hoffmann, J., H. Bunz et W. Schöck, *Dynamical behaviour of polydisperse aerosol particles in a smog chamber*, Journal of aerosol science **23**, S861-S864 (1992).
- Imre, D. et J. Xu, *Phase transformations in sulfuric acid aerosols : implication for ozone depletion and cirrus cloud formation*, Geophysical research letters **24**, 69-72 (1997).
- Jackson, J. D., *Classical Electrodynamics* (J. Wiley and Sons, New York, ed. 2ème, 1975).
- Jarembski, M. A. et V. Sriwastava, *Electromagnetic field enhancement in small liquid droplets using geometric optics*, Applied Optics **28**, 4962-4965 (1989).

- Johnson, B. R., *Light scattering from a spherical particle on a conducting plane : I. normal incidence*, Journal of The Optical Society of America A **9**, 1341-1351 (1992).
- Kasparian, J., B. Krämer, J. P. Dewitz, S. Vajda, P. Rairoux, B. Vezin, V. Boutou, T. Leisner, W. Hübner, J.-P. Wolf, L. Wöste et K. H. Bennemann, *Angular dependance of third harmonic generation from microdroplets*, Physical Review Letters **78**, 2952-2955 (1997a).
- Kasparian, J., P. Rambaldi, E. Frejafon, J. Yu, B. Vezin, J. P. Wolf, *3-D analysis of urban aerosols using combined lidar-SEM methods*, Applied Optics **Soumis** (1997b).
- Kasparian, J., P. Rambaldi, E. Frejafon, M. Pantani, J. Yu, J. P. Wolf, P. Ritter, P. Viscardi et D. Weidauer, *Monitoring of urban aerosols using combined lidar/SEM method*, Envirosense, München (Direct Communication GmbH, 1997c).
- Kasparian, J., P. Rambaldi, E. Frejafon, J. Yu, B. Vezin, J. P. Wolf, P. Ritter et P. Viscardi *Characterization of urban aerosols using SEM-microscopy, X-Ray analysis and lidar measurements*, Atmospheric environment **Soumis** (1997d)
- Kerker, M., *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (Academic Press, New York, 1969).
- Klett, J. D., *Stable analytical inversion solution for processing lidar returns*, Applied Optics **20**, 211-220 (1981).
- Klett, J. D., *Lidar inversion with variable backscatter/extinction ratios*, Applied Optics **24**, 1638-1643 (1985).
- Krämer, B., M. Schwell, O. Hübner, H. Vortisch, T. Leisner, E. Rühl, H. Baumgärtel et L. Wöste, *Homogeneous ice nucleation observed in single levitated microdroplets*, Berliner Bunsengesellschaft für Physik und Chemie, **100**, 1911-1914 (1997).
- Labsphere, I., *Techguide* (Labsphere, Inc., 1994).
- Lamb, D., A. M. Moyle et W. H. Brune, *The environmental control of individual aqueous particles in a cubic electrodynamic levitation system*, Aerosol Science and Technology **A paraître** (1995).
- Lamb, W., D. M. Wood et N. W. Ashcroft, *Long-wavelength electromagnetic propagation in heterogeneous media*, Physical Review B **21**, 2248-2266 (1980).
- Landsberg et Mandelstam, *Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen*, Naturwissenschaften **16**, 557 (1928).
- Latimer, P., A. Brunsting, B. E. Pyle et C. Moore, *Effects of asphericity on single particle scattering*, Appl. Opt. **17**, 3152-3158 (1978).
- Leach, D. H., W. P. Acker et R. K. Chang, *Effect of the phase velocity and spatian overlap of spherical resonances on sum-frequency generation in droplets*, Optics Letters **15**, 894-896 (1990).
- Leach, D. H., R. K. Chang, W. P. Acker et S. C. Hill, *Third-order sum-frequency generation in droplets : experimental results*, Journal of the Optical Society of America B **10**, 34-45 (1993).



- Lefèvre-Seguin, V., Communication privée (1994).
- Lefèvre-Seguin, V., J. C. Knight, V. Saandoghar, D. S. Weiss, J. Hare, J.-M. Raimond et S. Haroche, in *Advances in Applied Physics* Chang, R. K. et A. J. Campille, Eds. , vol. 3,.
- Lide, D. R., in *Handbook of Chemistry and Physics* Lide, D. R., Ed. (CRC Press, Boca Raton, 1992-1993) pp. D-237.
- Lin, Y., T. J. Kessler et G. N. Lawrence, *Raman scattering in air : four-dimensional analysis*, Applied Optics **33**, 4781-4783 (1994).
- Lord Rayleigh, *On the equilibrium of liquids conducting masses charged with electricity*, Phil. Mag. **14**, 184 (1882).
- Lu, N. et C. M. Sorensen, *Depolarized light scattering from fractal soot aggregates*, Physical Review E **50**, 3109-3115 (1994).
- Luther, G. G., J. V. Moloney, A. C. Newell et E. M. Wright, *Self-focusing threshold in normally dispersive media*, Optics letters **19**, 862-864 (1994).
- Macke, A., *Scattering of light by polyhedral ice crystals*, Applied Optics **32**, 2780-2788 (1993).
- Mandelbrot, B. B., *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, New York, 1983).
- Martin, J. E. et A. J. Hurd, *Scattering form Fractals*, J. Appl. Cryst. **20**, 61-78 (1987).
- Maxwell Garnett, J. C., *Colours in metal glasses and in metallic films*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A **203**, 385 (1904).
- Mayman, T. H., Nature **187**, 493 (1960).
- Mazumder, M. M., M. H. Fields, J. M. Hartings, X. Pu, A. S. Kwok, K. Schaschek et R. K. Chang, *Enhancing stimulated Raman scattering of weaker Raman modes in microdroplets by seeding and efficient pumping*, SPIE **2700**, 352-369 (1996).
- McCormick, M. P., Simultaneous multiple wavelength laser radar measurement of the lower atmosphere, Electro-Optics International Conference, Brighton, Grande Bretagne (1971).
- Measures, R. M., *Laser remote sensing - Fundamentals and applications* (Wiley Interscience, New York, 1984).
- Medalia, A. I. et L. W. Richards, Journal of colloid Interface Science **40**, 233 (1972).
- Mélinon, P., V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J. P. Perez, J. Tuillon, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard et J. Lermé, *From free clusters to cluster-assembled materials*, International Journal of Modern Physics B **9**, 339-397 (1995).
- Microdrop (1994).
- Mie, G., *Beiträge zur Optik trüber Medien Speziell Kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. **25**, 337-445 (1908).
- Millikan, R. A., Physical Review **Déc. 1909** (1909).

Millikan, R. A., *The isolation of an ion, a precision measurement of its charge, and the correction of Stokes's law*, Physical Review **32**, 349 (1911).

Mondelain, D., Rapport de stage de 1ère année de magistère, Université Claude Bernard (1996).

Opplinger, R., A. Allanic et M. J. Rossi, Uptake coefficients and primary reaction products of the heterogeneous chemistry of ClONO<sub>2</sub> and BrONO<sub>2</sub> on ice at 160 to 200 K, Pyle, J. A., N. R. P. Harris et G. T. Amanatidis, Eds., Third European Workshop on Polar stratospheric ozone, Schirsee, Bayern, Allemagne (European Commission, 1995).

Paputa-Peck, M. C., R. S. Marano, D. Schuetzle, T. L. Riley, C. V. Hampton, T. J. Prater, L. M. Skewes, T. E. Jensen, P. H. Ruehle, L. C. Bosch et W. P. Duncan, *Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection*, Analytical chemistry **55**, 1946-1954 (1983).

Paul, W., Angew. Chem **102** (1990).

Paul, W., O. Osberghaus et E. Fischer, *Forschungber. Wirtsch. Verkehrsminist. Nordrhein-Westfalen* **415** (1955).

Phillip, M. A., F. Gelbard et S. Arnold, J Colloid. Interface Science **91**, 507 (1983).

Popp, J., M. Lankers, K. Schaschek, W. Kiefer et J. T. Hodges, *Observation of sudden temperature jumps in optically levitated microdroplets due to morphology-dependant input resonances*, Applied Optics **34**, 2380-2386 (1995).

Pruppacher, H. R. et J. D. Klett, *Microphysics of clouds and precipitation* (Riedel Publishing Company, Dordrecht (Hollande), 1978).

Qian, S.-X. et R. K. Chang, *Multiorder Stokes Emission from micrometer-size droplets*, Physical Review Letters **56**, 926-929 (1986).

Qian, S.-X., J. B. Snow et R. K. Chang, *Coherent Raman mixing and coherent anti-Stokes Raman scattering from individual micrometer-size droplets*, Optics Letters **10**, 499-501 (1985).

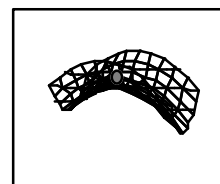
Raman, C. V. et K. S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*, Nature **121**, 501 (1928).

Rayleigh, L., *On the light from the sky, its polarization and color*, Philos. Mag. **41**, 107-120 et 274-279 (1871).

Rothenberg, J. E., *Pulse splitting during self-focusing in normally dispersive media*, Optics letters **17**, 583-585 (1992).

Sandoghdar, V., F. Treussart, J. Hare, V. Lefèvre-Seguin, J.-M. Raimond et S. Haroche, *Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser*, Physical Review A **54**, R1777-R1780 (1996).

Shalaev, V. M., R. Botet et R. Julien, *Erratum : Resonant light scattering by fractal clusters*, Physical Review B **45**, 7592 (1992).





- Shawlaw, A. L. et C. H. Townes, Phys. Rev. **112**, 1940 (1958).
- Shen, Y. R., *The principles of nonlinear optics* (John Wiley & Sons, New-York, 1984).
- Simoji, Y., A. T. Fay, R. S. F. Chang et N. Djeu, Journal of the optical society of America B **B6**, 1994 (1989).
- Skeldon, M. D. et R. Bahr, *Stimulated rotational Raman scattering in air with a high-power broadband laser*, Optics letters **16**, 366-368 (1991).
- Smekal, A., Naturwiss. **11**, 873 (1923).
- Smith, G. B., Appl. Phys. Lett **35**, 668 (1979).
- Smith, J. B., *Dielectric constants for mixed media*, Journal of Physics D **10**, L39-L42 (1977).
- Snow, J. B., S.-X. Quan et R. K. Chang, *Stimulated Raman scattering from individual water and ethanol droplets at morphology-dependant resonances*, Optics Letters **10**, 37-39 (1985).
- Solomon, S., Nature **347**, 347-354 (1990).
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland et D. J. Wuebbles, Nature **321**, 755-757 (1986).
- Sorensen, C. M., J. Cai et N. Lu, *Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames*, Applied Optics **31**, 6547-6557 (1992).
- Srivastava, V. et M. A. Jarembski, *Laser-induced stimulated Raman scattering in the forward direction of a droplet : comparison of Mie theory with geometrical optics*, Optics Letters **16**, 126-128 (1991).
- Starkov, A. V., M. Noormohammadian et U. G. Ooppel, *A stochastic Model and a variance-reduction Monte-Carlo method for the calculation of light transport*, Applied Physics B **60**, 335-340 (1995).
- Swindal, J. C., G. Chen, K. Scheschak, R. K. Chang et T. Jackson, *Measurement of the evaporation rates of closely spaced flowing droplets by optical cavity resonances*, Atomization and sprays **6**, 331-351 (1996).
- Tabor, K. D., L. Gutzwiller et M. J. Rossi, *Heterogeneous chemical kinetics of NO<sub>2</sub> on amorphous carbon at ambient temperature*, Journal of physical chemistry **98**, 6172-6186 (1994).
- Tang, I. N. et H. R. Munkelwitz, *Optical size determination for single cubic particles suspended in a laser beam*, Journal of Colloid and interface science **63**, 297-303 (1978).
- Thurn, R. et W. Kiefer, *Structural resonances observed in the Raman spectra of optically levitated liquid droplets*, Applied Optics **24**, 1515-1519 (1985).
- Toon, O. B. et T. P. Ackerman, *Algorithms for the calculation of scattering by stratified spherse*, Applied Optics **20**, 3657-3660 (1981).
- Triplet, J. P. et G. Roche, *Météorologie générale*, École nationale de la météorologie (Météo-France, Paris, ed. 3ème, 1986).

- Turco, R. P., O. B. Toon et P. Hamill, *Heterogeneous chemistry of the polar ozone hole*, Journal of geophysical research **94**, 16493-16510 (1989).
- Twomey, S. et H. B. Howell, Applied Optics **4**, 501 (1965).
- Tzeng, H.-M., M. B. Long, R. K. Chang et P. W. Barber, *Laser-induced shape distortions of flowing droplets deduced from morphology-dependant resonances in fluorescence spectra*, Optics Letters **10**, 209-211 (1985).
- Tzeng, H.-M., K. F. Wall, M. B. Long et R. K. Chang, *Laser emission from individual droplets at wavelength corresponding to morphology-dependant resonances*, Optics Letters **9**, 499-501 (1984).
- Van Aggelen, C., M. Richard, X. Delorme, T. Dodin, R. Weil, M.-T. Benoit et J. Kasparian, , Lyon I (1996).
- Vehring, R. et G. Schweiger, *Optical determination of the temperature of transparent microparticles*, Applied spectroscopy **46**, 25-27 (1992).
- Viezee, W., E. E. Uthe et R. T. H. Collis, Journal of applied Meteorology **8**, 274 (1969).
- Vogt, R. et B. J. Finlayson-Pitts, *A diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic (DRIFTS) study of the surface reaction of NaCl with gaseous NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>*, Journal of physical chemistry **98**, 3747-3755 (1994).
- Weiss, D. S., W. Sandoghdar, J. Hare, V. Lefèvre-Seguin, J.-M. Raimond et S. Haroche, *Splitting of high-Q Mie Modes induced by light backscattering in silica microspheres*, Optics Letters **20**, 1835-1837 (1995).
- Winker, D. M. et L. R. Poole, *Monte-Carlo calculations of cloud returns for ground-based and space-based lidars*, Applied Physics B **60**, 341-344 (1995).
- Wirth, F. H., K. A. Juvan, D. H. Leach, J. C. Swindal, R. K. Chang et P. T. Leung, *Phonon-retention effects on stimulated Brillouin scattering from micrometer-sized droplets illuminated with multiple short laser pulses*, Optics Letters **17**, 1334-1336 (1992).
- Wiscombe, W. J., *Improved Mie Scattering Algorithms*, Applied Optics **19**, 1505-1509 (1980).
- Wuerker, R. F., H. Shelton et R. V. Langmuir, J. Appl. Phys **30** (1959).
- Zaidi, S. et D. L. MacFarlane, *Mode evolution in a droplet*, Optics Letters **17**, 562-564 (1992).
- Zege, E. P., I. L. Katsev et I. N. Polonsky, *Analytical solution to lidar return signals from clouds with regard to multiple scattering*, Applied Physics B **60**, 345-353 (1995).
- Zhang, J.-Z., D. H. Leach et R. K. Chang, *Photon lifetime within a droplet : temporal determination of elastic and stimulated Raman scattering*, Optics Letters **13**, 270-272 (1988).

