



HAL
open science

Instrument de Mesure Multi-Polluants par Spectroscopie Infrarouge basés sur des Lasers Fibrés et par Génération de Différence de Fréquences : Développement et Applications

Julien Cousin

► **To cite this version:**

Julien Cousin. Instruments de Mesure Multi-Polluants par Spectroscopie Infrarouge basés sur des Lasers Fibrés et par Génération de Différence de Fréquences : Développement et Applications. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2006. Français. NNT : . tel-00124729v1

HAL Id: tel-00124729

<https://theses.hal.science/tel-00124729v1>

Submitted on 15 Jan 2007 (v1), last revised 25 Jan 2007 (v2)

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.

Université du Littoral - Côte d'Opale
Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

N° d'ordre :

THESE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Discipline : PHYSIQUE

Présentée par

Julien COUSIN

**Instruments de Mesure Multi-Polluants par Spectroscopie
Infrarouge basés sur des Lasers Fibrés et par Génération
de Différence de Fréquences : Développement et
Applications**

Soutenue publiquement le 12 décembre 2006
devant la commission d'examen composée de :

Nelly LACOME, Professeur Université Pierre et Marie Curie de Paris	Rapporteur
Daniele ROMANINI, Chargé de Recherche Université Joseph Fourier de Grenoble	Rapporteur
Daniel COURTOIS, Professeur Université de Reims Champagne - Ardenne	Examineur
Bernard LEMOINE, Chargé de Recherche Université des Sciences et Technologies de Lille	Examineur
Jean-Jacques ZONDY, Ingénieur de Recherche Institut National de Métrologie - Paris	Examineur
Robin BOCQUET, Professeur Université du Littoral - Côte d'Opale de Dunkerque	Examineur
Weidong CHEN, Professeur Université du Littoral - Côte d'Opale de Dunkerque	Directeur de Thèse

Remerciements

J'ai effectué ma thèse au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère dont je remercie le directeur, Robin Bocquet, de m'avoir accueilli durant ces trois années.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Weidong Chen, mon directeur de thèse. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa confiance, sa gratitude et surtout ses conseils scientifiques et le partage de sa connaissance profonde de la DFG. Merci vivement de m'avoir permis de réaliser ce projet ! Merci beaucoup pour les petites tapes sur l'épaule accompagnées d'un « Félicitations ! » après chaque résultat significatif, ce fut pour moi l'expression d'une gratitude qui me toucha énormément.

Merci à Nelly Lacôme et Daniele Romanini d'avoir accepté de juger mon travail de thèse. Merci également à Daniel Courtois, Bernard Lemoine et Jean-Jacques Zondy d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Ce fut un réel honneur pour moi.

Merci à Eric Fertein pour son soutien expérimental et moral ! Merci pour ta bonne humeur quotidienne !

Merci à Frank pour ses conseils et discussions qui m'ont permis d'avancer plus facilement ! Merci encore pour m'avoir formé à LabView !

Merci à Julien d'avoir su rendre simple toutes les questions administratives qui m'horripilent ! Merci également à tous les membres du LPCA pour avoir contribué à la bonne entente générale : Pascal, Gaël, Arnaud, Eugène, Mariana, PRZ, Agnès, David, Maria, Hervé, Marc, Guillaume, Boris, Dimitri, Liliane.

Je suis profondément reconnaissant envers Daniele Romanini, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, et aussi de m'avoir permis de travailler durant deux semaines dans son laboratoire. Merci pour tous les conseils et pour m'avoir fait partager votre savoir de la physique et de l'expérience. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous.

Merci également à Samir Kassi du Laboratoire de Spectrométrie Physique à Grenoble pour toutes les discussions fructueuses et son enthousiasme et optimisme sans faille ! Merci également à Alain Campargue pour cette magnifique randonnée dans les montagnes et m'avoir fait découvrir des paysages sublimes !

Merci à Fabrice et au CCM, les campagnes de mesure en Angleterre font partie des grands moments de cette thèse !

Je tiens également à remercier Denis Bitouze pour sa formation à l'utilisation de LaTeX. Sans ce puissant traitement de texte, je n'aurais jamais pu tenir les délais, encore merci !

Comment pourrais-je clore cette page de remerciements sans adresser ma vive

reconnaissance à mes collègues du « bureau des étudiants » et avant tout véritables amis. Damien, merci pour toutes ces discussions scientifiques et non scientifiques, pour les carnavaux et toutes ces fameuses « Beer Time » partagées avec le Cow-Boy du LIDAR, Patrick. Merci encore Patrick d'avoir été mon jumeau de thèse durant ces années! Merci chaleureusement à Céline pour sa bonne humeur et d'avoir su créer une atmosphère conviviale dans le bureau des étudiants! Merci aussi à Stéphane, mon successeur, c'est un plaisir de travailler avec toi! Bon courage pour ta thèse! Merci à Sylvain pour tes blagues délirantes!

Merci à mes parents qui m'ont toujours supporté et m'ont permis de réaliser les études que je désirais. Merci à Ophélie, la petite dernière, pour tous ces moments de joie qu'elle nous procure. Merci à Romain de m'avoir supporté pendant les périodes difficiles et de partager avec moi cette passion de la guitare! Merci également à Lisa, Jérôme et Raphaël.

Enfin, merci à toi, Hélène, pour ton soutien sans faille et ton immense patience, surtout durant les trois mois de rédaction intensive, merci d'avoir partagé avec moi cette aventure.

Merci à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Merci à tous.

Table des matières

Introduction générale	3
I Développement et applications d'un détecteur de traces de gaz dans l'infrarouge proche	7
Introduction	9
1 Généralités sur les détecteurs de traces de gaz par spectroscopie	13
1.1 Introduction	13
1.2 Eléments de spectroscopie atmosphérique	13
1.2.1 Introduction à la spectroscopie infrarouge	13
1.2.2 La loi de Beer-Lambert	16
1.2.3 Les profils de raie	18
1.2.3.1 Profil Doppler	20
1.2.3.2 Elargissement collisionnel	21
1.2.3.3 Régime de Voigt	23
1.2.4 La détermination de concentration de traces	25
1.2.5 Choix d'une transition moléculaire adaptée pour la détection	27
1.3 Architecture d'un détecteur de traces de gaz	30
1.3.1 Principe de fonctionnement	30
1.3.2 Les sources lasers	30
1.3.3 Les méthodes de détection	32
1.3.3.1 Techniques de réduction du bruit	34
1.3.3.2 Techniques d'augmentation du signal	35
1.3.4 Les photodétecteurs et le bruit	39
1.3.4.1 Les photodétecteurs	39
1.3.4.2 Le bruit	39
1.3.4.3 Bilan	40
1.3.5 Le matériel informatique	40
1.3.5.1 L'acquisition des données	40
1.3.5.2 Le contrôle des instruments	43
1.3.5.3 Le programme informatique	44
1.4 Conclusion	46

2	Un détecteur de traces de gaz basé sur une ECDL	47
2.1	Introduction	47
2.2	Description du spectromètre transportable basé sur une ECDL	48
2.2.1	Dispositif expérimental	48
2.2.2	La source ECDL	49
2.2.2.1	Description de la source ECDL	49
2.2.2.2	Caractérisation spectrale de la source	52
2.2.3	La cellule multipassage	54
2.2.4	Le système de pompage	59
2.2.4.1	La pompe à membrane	59
2.2.4.2	Le contrôleur de pression	60
2.2.5	Le mesureur de longueur d'onde	61
2.2.6	Le schéma de détection	61
2.2.6.1	Principe du schéma de détection utilisé	61
2.2.6.2	La détection balancée	62
2.2.7	Contrôle informatique de l'instrument	64
2.2.7.1	Architecture informatique	64
2.2.7.2	Le matériel informatique	65
2.2.7.3	Le programme informatique	66
2.3	Performances du détecteur de traces de gaz	71
2.3.1	Couverture spectrale	71
2.3.2	Auto-étalonnage	71
2.3.3	Sensibilité de détection	75
2.3.3.1	Sensibilité et temps de réponse	75
2.3.3.2	Précision de l'ajustement	77
2.3.4	Dynamique de mesures	77
2.3.5	Molécules détectables	80
2.4	Conclusion	82
3	Applications du détecteur de traces de gaz	85
3.1	Introduction	85
3.2	Analyse de la fumée émise par une chaudière à bois	86
3.2.1	Introduction	86
3.2.2	Présentation du projet et du site d'étude	88
3.2.2.1	Le projet Interreg	88
3.2.2.2	Le site d'étude	88
3.2.3	Analyses préliminaires en laboratoire	89
3.2.3.1	Caractérisation des prélèvements	89
3.2.3.2	Spectre large bande et sélection des raies pour la DTG	90
3.2.4	Mesure de concentrations	96
3.2.4.1	Analyse quantitative du régime 1	96
3.2.4.2	Analyse quantitative du régime 2	96
3.2.4.3	Comparaison avec une méthode par corrélation	98
3.2.5	Détermination du rapport isotopique $^{13/12}\text{CO}_2$	102
3.2.5.1	Intérêt de la mesure du rapport isotopique $^{13/12}\text{CO}_2$	102

3.2.5.2	Les méthodes de mesure standard	102
3.2.5.3	Principe de la mesure spectroscopique mise en oeuvre	103
3.2.5.4	Résultats	106
3.2.6	Bilan et analyse des résultats de laboratoire	109
3.2.7	Mesures in-situ	110
3.2.7.1	Introduction	110
3.2.7.2	Résultats de terrain	111
3.2.7.3	Bilan de cette campagne de terrain	118
3.3	Perspectives de travail - étude spectroscopique de C_2H_2	119
3.3.1	Introduction	119
3.3.2	Etude spectroscopique de l'acétylène (C_2H_2)	119
3.4	Conclusion	121
Conclusion		123
 II Développement et applications d'une source laser dans l'infrarouge moyen par DFG		127
Introduction		129
 4 Application d'un laser à fibre à la spectroscopie		133
4.1	Introduction	133
4.2	Les lasers à fibre : principe de fonctionnement	134
4.2.1	Historique du laser à fibre	134
4.2.2	Propriétés spectroscopiques des ions Erbium (Er^{3+})	135
4.2.3	Architectures types des lasers à fibre	138
4.2.4	Accordabilité des lasers à fibre	139
4.3	Présentation et caractérisation du laser à fibre dopée Erbium	141
4.3.1	Présentation du laser à fibre dopée erbium (EDFL)	141
4.3.2	Caractérisation de l'EDFL	142
4.3.2.1	Puissance	142
4.3.2.2	Polarisation	142
4.3.2.3	Accordabilité	144
4.4	Caractérisation spectrale de la source EDFL	145
4.4.1	Etude de la contribution de l'émission spontanée amplifiée (ASE) au spectre d'émission du laser	145
4.4.2	Pureté spectrale	145
4.4.2.1	Détermination par hétérodynage	145
4.4.2.2	Détermination par injection dans une cavité de très grande finesse	147
4.5	Accordabilité fine sans saut de mode de la source EDFL	151
4.6	Développement du spectromètre basé sur la source EDFL	154
4.6.1	Configurations expérimentales	157
4.6.1.1	Schéma d'absorption directe	157
4.6.1.2	Schéma de la CRDS	159

4.6.2	Evaluation des performances spectroscopiques de la source	
	EDFL - détection de traces de C_2H_2	162
4.6.2.1	Résultats en absorption directe	162
4.6.2.2	Résultats en CRDS	163
4.6.2.3	Conclusion	165
4.7	Applications à la détection de N_2O par CRDS	165
4.7.1	Spectre « large bande » du protoxyde d'azote	165
4.7.2	Détermination de l'absorption minimale mesurable	166
4.7.3	Détermination d'intensités de raies	167
4.7.4	Détection du protoxyde d'azote à l'état de traces	167
4.8	Conclusion	172
5	Développement d'une source laser à DFG	175
5.1	Introduction	175
5.2	Description théorique de la génération de différence de fréquences .	176
5.2.1	Base théorique de l'optique non linéaire	176
5.2.1.1	Mise en évidence du phénomène : interaction champ - matière	176
5.2.1.2	La susceptibilité non linéaire d'ordre deux	179
5.2.1.3	Interactions issues de la non linéarité du second ordre $\chi^{(2)}$	180
5.2.1.4	Génération de la différence de fréquences	183
5.2.2	Le quasi-accord de phase dans $LiNbO_3$	184
5.2.2.1	Définition de l'accord de phase	184
5.2.2.2	L'accord de phase par biréfringence	186
5.2.2.3	Le quasi-accord de phase	189
5.2.2.4	Création d'une modulation du signe du $\chi^{(2)}$	191
5.2.2.5	Conclusion	192
5.3	Réalisation de la source à DFG	192
5.3.1	Description du dispositif expérimental	193
5.3.2	Les sources lasers	195
5.3.2.1	Le laser « pompe »	196
5.3.2.2	Le laser « signal »	196
5.3.3	Le cristal PPLN	197
5.3.3.1	Choix du cristal	197
5.3.3.2	Description du cristal utilisé	198
5.3.4	Les composants fibrés	201
5.3.4.1	Les fibres optiques à maintien de polarisation	201
5.3.4.2	Les connecteurs à fibre optique	203
5.3.4.3	Le coupleur MP	204
5.3.4.4	Le contrôleur de polarisation	204
5.3.4.5	Le multiplexeur MP	205
5.3.4.6	Les pertes d'insertion du système fibré	207
5.3.5	La chaîne de détection	208
5.3.5.1	Caractéristiques du détecteur	208
5.3.5.2	Pré-amplificateur	208

5.3.5.3	Détection synchrone	209
5.3.5.4	Etalonnage de la chaîne de détection	210
5.4	Caractéristiques de la source à DFG	212
5.4.1	Accordabilité en fréquence	212
5.4.1.1	Principe de l'accordabilité	212
5.4.1.2	Couverture spectrale	215
5.4.1.3	Bande passante et balayage fin en fréquence	216
5.4.2	Efficacité de conversion	219
5.4.2.1	Définition	219
5.4.2.2	Optimisation du rendement	222
5.4.2.3	Efficacité de conversion de notre système	223
5.4.2.4	Stabilité du rayonnement émis	226
5.4.3	Profil transverse du rayonnement idler	226
5.4.4	Pureté spectrale et fonction d'appareil	228
5.4.4.1	Mesure de la pureté spectrale	228
5.4.4.2	Fonction d'appareil	229
5.4.5	Résumé des caractéristiques de notre source à DFG	231
5.5	Conclusion	231
6	Performances du spectromètre à DFG	233
6.1	Introduction	233
6.2	Le montage expérimental	234
6.2.1	Principe de fonctionnement	234
6.2.2	Schéma du montage	234
6.2.3	Le programme de contrôle	237
6.3	Investigation des performances sur l'éthylène	237
6.3.1	Introduction	237
6.3.2	Acquisition de spectres	239
6.3.2.1	Simulation	239
6.3.2.2	Un exemple de spectre expérimental	240
6.3.3	Détermination de paramètres spectroscopiques	241
6.3.3.1	Choix de la raie	241
6.3.3.2	Auto-élargissement	241
6.3.3.3	Intensité	245
6.3.3.4	Élargissement par l'air	247
6.3.3.5	Récapitulatif des résultats	249
6.3.4	Sensibilité de détection	251
6.3.5	Conclusion	251
6.4	Application à la spectroscopie du benzène	252
6.4.1	Introduction	252
6.4.2	Spectre « large bande »	253
6.4.3	Détermination de paramètres spectroscopiques	254
6.5	Vers la détection de traces autour de 3 μm	256
6.6	Conclusion	260
	Conclusion	261

Conclusion générale et perspectives	267
Bibliographie	268
Annexe : publications	285

Introduction générale

Dans un contexte où les grandes villes sont de plus en plus touchées par les alertes à la pollution, notamment par l'ozone, la pollution atmosphérique devient l'une des inquiétudes majeures en terme d'environnement et donc de qualité de vie. Les manifestations les plus préoccupantes sont le réchauffement de la planète et l'ensemble des perturbations climatiques. Progressivement on assiste à une prise de conscience des pouvoirs publics de cette problématique. On observe ainsi depuis quelques années à une mobilisation, avec plus ou moins de volonté, de la communauté internationale. Divers sommets internationaux se succèdent depuis le début des années 90. Le premier aboutit au protocole de Genève, en novembre 1991, qui vise à réduire les émissions d'hydrocarbures. Puis en juin 1992, la conférence de Rio fut pour la première fois le théâtre d'une rencontre entre un aussi grand nombre d'états (182) pour débattre de l'avenir de la planète et lutter contre l'augmentation des gaz à effet de serre. Plus récemment, un sommet sur le développement durable, dont l'un des impératifs est la protection de l'environnement, s'est tenu à Johannesburg du 26 août au 4 septembre 2002, où se sont regroupés plus de 110 chefs d'états. Suite à cette prise de conscience, la législation en France comme en Europe avance et définit des limitations. La France s'est ainsi engagée, par le protocole de Göteborg signé en 1999, à réduire ses émissions de polluants dans l'atmosphère, et en particulier ses émissions de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone et méthane pour citer les deux composés majeurs) et de Composés Organiques Volatils (COV).

Les COV sont très nombreux et ont des origines anthropiques diverses. Une grande partie provient des émissions automobiles et industrielles provoquant une pollution atmosphérique dite « extérieure ». Ces polluants sont également présents à l'intérieur des locaux d'habitation et bureaux (peintures, solvants, . . .), on parle alors de pollution « intérieure ». Certains COV ont un effet direct sur l'homme : irritations cutanées, oculaires ou respiratoires, troubles cardiaques, digestifs ou nerveux. Le benzène a une action cancérigène avérée. Ces COV ont également un effet indirect sur la pollution atmosphérique. Par leur réactivité importante dans l'atmosphère, ils participent aux mécanismes de pollution photooxydante : en présence d'azote et sous irradiation solaire, ils entraînent la formation d'ozone troposphérique et d'autres polluants secondaires toxiques [1]. Les gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone et méthane conduisent au réchauffement climatique entraînant des manifestations plus qu'inquiétantes telles que la décroissance rapide des surfaces glacées sur notre planète, la multiplication des événements climatiques d'une violence exceptionnelle (inondations, tempêtes, sécheresses), la modification du rythme de vie de la nature que tout amateur de nature aura constaté dans son jardin et dans la forêt : le retour des migrants, la ponte des oeufs des oiseaux et

l'apparition de la végétation se font nettement plus tôt.

Toute action en matière de prévention et de maîtrise des pollutions exige une bonne connaissance des rejets et de leurs effets sur l'environnement. Pour cela, une caractérisation et une quantification des émissions de polluants sont nécessaires. Aujourd'hui, d'un point de vue scientifique, la détection des COV en phase gazeuse et autres polluants anthropiques à l'état de trace est un enjeu de plus en plus important pour la mesure de la qualité de l'air tant à l'extérieur (environnement) qu'à l'intérieur des locaux (micro-environnement) afin de surveiller et étudier des agents toxiques susceptibles d'introduire des effets nocifs pour l'homme et l'environnement. Pour ce problème très actuel, il n'existe pas de solution unique due à la complexité des atmosphères étudiées.

La technique la plus couramment utilisée est la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-SM). La chromatographie en phase gazeuse (CG) est basée sur la séparation des espèces chimiques en fonction de leurs propriétés physiques (masse et encombrement stérique des molécules). La spectrométrie de masse (SM) repose sur la séparation des espèces, préalablement ionisées, en fonction de leur rapport masse/charge. Le couplage de ces deux méthodes séparatives (CG-SM) permet d'obtenir une excellente sensibilité, la limite de détection ultime étant de l'ordre d'une particule parmi un milliard (ppb). Cependant outre les limites de techniques d'échantillonnage, de transfert d'échantillon et d'analyse, une restriction majeure à l'utilisation de ce type d'instrument est la nécessité de prélèvement (en particulier dans les cas où le prélèvement est difficilement ou pas accessible).

Pour palier à ces inconvénients, le développement d'instrument reposant sur des méthodes optiques est en pleine expansion depuis plusieurs années. La spectroscopie d'absorption est appropriée pour une surveillance en continu de la pollution in situ sans prélèvement. La technique du Lidar, principalement utilisée dans le domaine UV-visible permet d'observer en trois dimensions des polluants tels que NO, benzène, toluène, O₃, SO₂, NO₂. Mais en raison du peu de molécules d'intérêt atmosphérique présentant des absorptions associées aux transitions fondamentales actives dans l'UV-visible, le nombre des espèces moléculaires détectables est limité. Les meilleures opportunités optiques pour la détection des COV se situent dans l'infrarouge, et plus particulièrement dans l'infrarouge moyen (2,5 à 20 μm). Cette région spectrale est en effet riche en absorption moléculaire : presque toutes les molécules possèdent des transitions fondamentales de rotation-vibration intenses avec les liaisons chimiques caractéristiques telles que C-H, C=C-H, O-H, N-H, O=C-H, C=C, C=O, C-O, C-N, ... pratiquement omniprésentes dans les COV

et les constituants minoritaires atmosphériques. Un intérêt majeur de ces bandes fondamentales est de constituer des signatures moléculaires permettant une identification sans ambiguïté des composés. De plus, les absorptions des bandes fondamentales sont en général intenses, donc faciles à observer, conduisant à une grande sensibilité de détection (la limite de détection atteignant l'ordre de grandeur du sous-ppb). De plus le domaine spectral de l'infrarouge étant relativement large, une bonne sélectivité est également atteinte par cette méthode. Ainsi la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge permet l'identification et la quantification de la plupart des composés d'intérêt atmosphérique.

Depuis sa création en 1993, le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) a orienté ses activités de recherche vers le développement de techniques optiques pour la détection de traces de gaz (DTG). Les enjeux de la DTG sont multiples : contrôle de la pollution (industrie, automobiles, agriculture), surveillance des activités naturelles (atmosphère, cycle de l'ozone, gaz à effet de serre, activités telluriques, végétaux), diagnostic médical non invasif (analyse des gaz expirés). Dans cette optique, le laboratoire s'est intéressé à l'analyse et la quantification de polluants tels que les COV. C'est ainsi que le LPCA s'est investi dans le domaine de la spectroscopie d'absorption infrarouge en commençant par exploiter les possibilités offertes par des lasers Ti : Sa du proche infrarouge et l'optique non linéaire (conversion de fréquences) [2].

Actuellement une volonté de développer des instruments de mesure de terrain émerge au sein du laboratoire. Ainsi, deux projets ont été développés au cours de ma thèse.

Le premier projet, correspondant aux travaux décrits dans la **première partie** de ce manuscrit, est le développement d'un instrument de mesure de terrain simple, fonctionnant dans l'infrarouge proche ($1,55 \mu\text{m}$). Celui-ci a été réalisé grâce à l'utilisation d'une diode laser à cavité étendue provenant de l'industrie des télécommunications. Cet instrument, présentant de très bonnes performances spectroscopiques et une sensibilité atteignant quelques $10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$, permet l'analyse de polluants tels que CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_2 , H_2O et la détermination du rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$, émis par la combustion de bois. Les premières mesures in situ ont également été réalisées sur un brûleur à bois installé sur un site en Grande Bretagne et ont montré des résultats encourageants pour la suite de ce travail. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'un programme Interreg intitulé « Les énergies et la pollution dans l'air : la production, le transport et les impacts ».

Le deuxième projet, correspondant à la **deuxième partie** de cette thèse, consiste en la mise au point d'un instrument de mesure multi-polluants de terrain basé sur la conversion non-linéaire de fréquences de deux lasers à fibre dopée. Cet instrument fonctionne aussi bien dans l'infrarouge proche, la source laser de pompe étant un laser à fibre dopée Erbium (EDFL) accordable de 1543 à 1601 nm, que dans l'infrarouge moyen par la génération de différence de fréquences (DFG) du laser EDFL avec un laser à fibre dopée Ytterbium (1062 nm). Le système fait appel à des technologies de pointes telles que les lasers à fibre dopée, un cristal non linéaire de niobate de lithium (LiNbO_3) à quasi-accord de phase et tous couplages fibrés. Les polluants ciblés sont des COV en phase gazeuse à l'état de traces.

Les travaux réalisés dans l'infrarouge proche ont mis en oeuvre deux techniques de détection : la spectroscopie d'absorption directe avec une cellule à réflexions multiples offrant un parcours de 100 m et la spectroscopie par « cavity ring-down » (CRDS). La détection de traces d'acétylène (C_2H_2) et du protoxyde d'azote (N_2O) a été démontrée avec une sensibilité atteignant quelques $10^{-11} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ pour la CRDS.

En ce qui concerne la source à DFG rayonnant dans l'infrarouge moyen, son développement et sa caractérisation ont été réalisés et les études spectroscopiques initiées montrent la possibilité de détection de l'éthylène (C_2H_4) et du benzène (C_6H_6). Ces travaux ont été co-financés par le CNRS et la DGA dans le cadre d'une ACI, Action Concertée Incitative 2003 « Nouvelles Méthodologies Analytiques et Capteurs » dans le cadre d'un projet intitulé « nouvel instrument pour la mesure des composés chimiques à l'état de traces dans l'atmosphère ».

Première partie

Développement et applications d'un détecteur de traces de gaz dans l'infrarouge proche

Introduction

Durant ces dernières années, les besoins en télécommunications optiques, et plus particulièrement les réseaux optiques à DWDM dynamique (dense wavelength division multiplexing), ont motivé le développement de sources lasers continues (cw) et accordables en longueur d'onde dans l'infrarouge proche (NIR, pour « Near InfraRed ») autour de $1,55 \mu\text{m}$. Aujourd'hui ces composants trouvent un nombre d'applications très large, non seulement dans le domaine des télécommunications, mais aussi en spectroscopie moléculaire à haute résolution et en spectroscopie atmosphérique/environnementale. Parmi les sources lasers accordables actuelles, on peut citer :

- les lasers DFB (distributed-feedback) accordés par contrôle de la température [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9];
- les lasers SG-DBR (sample-grating distributed Bragg reflector) accordés par variation du courant [10, 11];
- les lasers VCSEL (vertical cavity surface emitting) accordés électromécaniquement [12];
- les diodes lasers à cavité étendue (ECDL) accordés par système MEMS (micro-electro-mechanical system) [13] que l'on va mettre en application dans cette partie I;
- les lasers à fibre dopée aux ions de terres-rares [14, 15] (description et mise en application dans la partie II de cette thèse).

Bien que le moyen infrarouge (MIR) soit généralement plus attractif pour la détection ultrasensible de traces de gaz par spectroscopie, du fait de la forte absorption des bandes fondamentales dont les intensités sont 2 à 3 ordres de grandeur supérieures aux absorptions des bandes de combinaisons et harmoniques dans le proche infrarouge, les lasers largement accordables du proche infrarouge sont toujours la meilleure option pour de nombreux champs d'applications. La principale motivation de ce choix est liée à la disponibilité des composants fibrés de l'industrie des télécommunications et du faible coût des lasers cw offrant des puissances de sortie du mW au W, ceci pour un fonctionnement à la température ambiante.

Dans cette première partie, nous allons présenter le développement et les applications d'un détecteur de traces de gaz par spectroscopie laser fonctionnant dans l'infrarouge proche, autour de $1,55 \mu\text{m}$. La source laser est une diode à cavité étendue issue de l'industrie des télécommunications.

Dans un premier chapitre nous exposerons les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'un spectromètre - détecteur de traces de gaz par absorption laser. Les bases de la spectroscopie utile au développement de notre instrument seront développées afin de mettre en évidence le principe de calcul de la concentration de composés gazeux par cette méthode laser. Nous détaillerons ensuite les critères nécessaires au choix d'une « bonne transition » pour la détection de traces. Puis nous discuterons des éléments techniques utiles au développement d'un spectromètre et justifierons les choix réalisés et mis en oeuvre dans la suite de ce manuscrit.

Le deuxième chapitre concernera le développement d'un spectromètre basé sur une diode laser à cavité étendue issue des télécommunications. Nous présenterons le schéma de fonctionnement et détaillerons les différents éléments constituant cet instrument dont le schéma de détection utilisé. Nous mettrons ensuite en évidence ses performances, telles que la grande couverture spectrale, l'auto-étalonnage, la haute sensibilité de détection, ou encore la grande dynamique de mesures. Puis nous terminerons ce chapitre par la présentation de quelques molécules potentiellement détectables par cet instrument.

Le troisième chapitre sera consacré principalement à l'application de notre spectromètre - détecteur de traces à l'analyse qualitative et quantitative de la fumée émise par une chaudière à bois conçue dans un intérêt environnemental : le bois se substitue aux énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) dont les ressources sont limitées. Les principaux composés émis seront détectés et quantifiés, tels que le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, le monoxyde de carbone, l'acétylène ou encore le méthane. Deux régimes de fonctionnement de la chaudière seront comparés selon un critère permettant de caractériser l'efficacité de combustion. Le rapport isotopique du carbone émise par la combustion de bois sera également analysé. La proportion de l'isotopologue secondaire du dioxyde de carbone $^{13}\text{CO}_2$ par rapport à l'isotopologue primaire $^{12}\text{CO}_2$ sera quantifiée et comparée aux données trouvées dans la littérature. Ensuite les premières mesures de terrain réalisées avec notre instrument seront présentées. L'analyse de la fumée émise par cette chaudière sera étudiée directement sur le site afin d'évaluer le potentiel de détection in-situ de

notre appareil. Pour terminer nous présenterons une perspective de travail qui concerne la détermination de paramètres spectroscopiques de l'acétylène dans la région de 6448 cm^{-1} .

Chapitre 1

Généralités sur les détecteurs de traces de gaz par spectroscopie d'absorption laser

1.1 Introduction

Ce travail de thèse consiste à développer des instruments lasers pour la détection de composés atmosphériques. Le principe de fonctionnement d'un tel instrument repose sur la spectroscopie d'absorption. Ce chapitre est donc dédié à la description des principes fondamentaux nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'un instrument laser pour la détection de traces de gaz (DTG).

Dans un premier temps nous exposerons les bases de la spectroscopie infrarouge et rappellerons les profils des transitions moléculaires. Ensuite nous présenterons le principe de détermination de la concentration d'espèces gazeuses par méthode spectroscopique. Puis nous discuterons des critères de choix d'une transition pour réaliser la détection d'un gaz donné dans un échantillon multi-composés.

Dans un second temps nous présenterons le schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre. Nous décrirons chaque élément nécessaire au développement d'un tel appareil, tel que les sources lasers ou encore les schémas de détection, tout en donnant un aperçu des moyens existants actuellement.

1.2 Eléments de spectroscopie atmosphérique

1.2.1 Introduction à la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption laser appliquée à la détection de traces est une méthode qui permet de déterminer la concentration d'un ou des gaz connu(s) à partir d'un spectre d'absorption d'un échantillon gazeux. On peut noter que cette

méthode nécessite la bonne connaissance des données spectroscopiques du gaz recherché. Ces paramètres font l'objet de sujets très développés et conduisent à la réalisation de bases de données.

Nous allons ici présenter les principes de base de la spectroscopie directement applicables à la détection de traces de gaz [16, 17].

L'empreinte spectroscopique : Chaque molécule, « petite » ou « grosse », est caractérisée par un ensemble de niveaux d'énergie. Les transitions entre ces niveaux, par absorption ou émission de photons, conduisent à des caractéristiques spectrales spécifiques à chaque molécule, c'est ce qu'on appelle l'empreinte spectroscopique. Cette empreinte permet à la fois d'identifier sans ambiguïté les espèces moléculaires telles que les traces de gaz atmosphériques et de les quantifier. Les molécules peuvent présenter des transitions d'états électroniques, vibrationnels ou rotationnels quand elles sont soumises à un rayonnement électromagnétique. Ce qui résulte en un spectre d'absorption. Ce spectre consiste en un nombre discret de raies d'absorption. Chaque raie présente une certaine largeur et un certain profil qui dépend de la température et de la pression. Dans certains cas, ces raies peuvent être résolues mais dans d'autres la grande densité de raies peut conduire à des recouvrements entre raies et donc à un spectre non résoluble. Les transitions entre les états ro-vibrationnels des bandes fondamentales interviennent dans la région spectrale de l'infrarouge moyen, approximativement entre 2,5 et 25 μm . Aussi, des transitions ro-vibrationnelles harmoniques ou de combinaison sont également possibles. Ces dernières présentent des intensités plus faibles en comparaison à celles des bandes de vibrations fondamentales et appartiennent à la région spectrale de l'infrarouge proche, entre 0,8 et 2,5 μm . Quant aux transitions entre états électroniques des atomes ou molécules, elles ont lieu dans l'ultraviolet et le visible.

Toutes les molécules polyatomiques, à l'exception des molécules diatomiques homonucléaires (par exemple N_2) absorbent les rayonnements infrarouges. L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule modifie son état de rotation et de vibration. Un spectre d'absorption dépend donc des propriétés physiques de la molécule, telles que sa taille et sa configuration atomique. Chaque molécule est alors caractérisée par une signature spectrale unique.

Bases de données spectroscopiques : Pour déduire, à partir de techniques spectroscopiques, la concentration d'une molécule se trouvant dans l'atmosphère il est indispensable de connaître son spectre. La connaissance de ce dernier impose en fait l'accès aux données spectroscopiques les plus précises possibles de

la molécule. Les données nécessaires sont la fréquence, l'intensité et les coefficients d'élargissement par la pression. Il existe de nombreuses données spectroscopiques disponibles dans la littérature et sous forme électronique. Les principales bases de données regroupant les informations spectroscopiques utiles à l'analyse de traces atmosphériques sont HITRAN [18], GEISA [19], NIST¹, et PNNL². Ces données sont un outil important pour l'identification des composés. Elles permettent la réalisation de spectres simulés, facilitant ainsi l'identification de composés moléculaires.

La figure 1.1 montre un spectre simulé représentant les signatures spectrales de la vapeur d'eau (H_2O) et du dioxyde de carbone (CO_2) présents dans l'air ambiant, soient aux concentrations respectives de 3 % et 350 ppm, à une pression de 1013 mbar. Ces transitions ont été calculées à partir des données spectroscopiques issues de la base de données HITRAN, qui est la plus utilisée dans le domaine de la détection de traces atmosphériques.

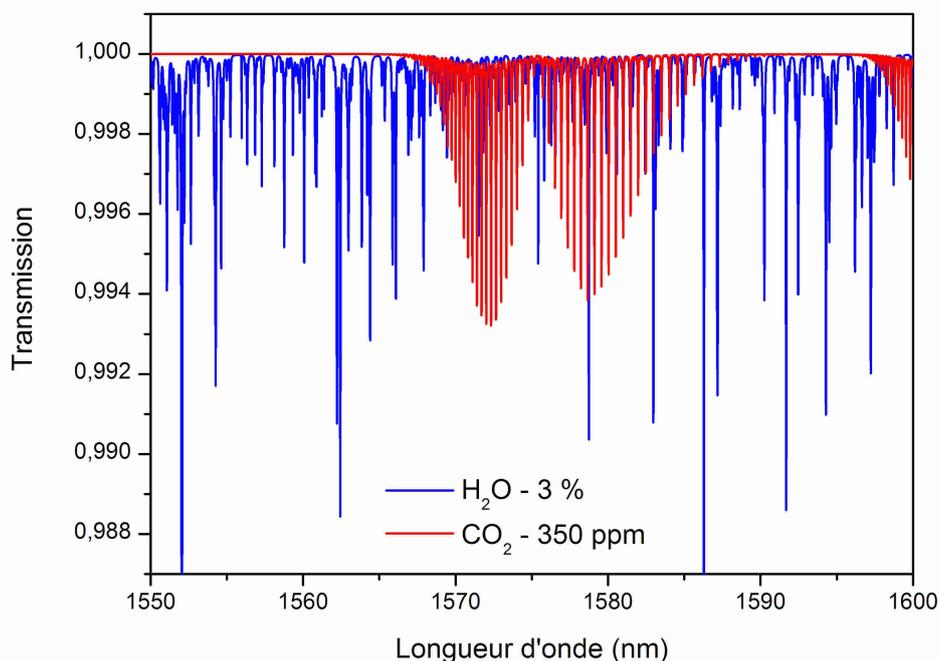


FIG. 1.1 – Spectres simulés de H_2O et CO_2 dans l'air ambiant ($P = 1013$ mbar, $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 3$ %, $\chi(\text{CO}_2) = 350$ ppm), caractéristiques de leur signature spectrale dans la région de 1,55-1,60 μm .

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

²<http://nwir.pnl.gov>

Traces atmosphériques : Il y a de nombreuses molécules présentes à l'état de traces dans l'atmosphère. Les concentrations de ces espèces sont de l'ordre de la particule par milliard (ppt, 10^{-12}), de la particule par milliard (ppb, 10^{-9}), de la particule par million (ppm, 10^{-6}) jusqu'à quelques pourcents (% , 10^{-2}) pour certains composés. Ainsi une concentration de CO_2 valant 350 ppm correspond à 350 molécules de CO_2 sur 1 million de molécules d'air.

Intérêt de la spectroscopie infrarouge : La figure 1.2 présente les zones spectrales correspondant à l'absorption de molécules d'intérêt atmosphérique dont les paramètres spectroscopiques sont répertoriés dans la base de données HITRAN. Sur ce graphique sont également représentées les gammes spectrales couvertes par les deux instruments développés au cours de ce travail de thèse. La première gamme (ligne discontinue rouge) s'étend de 6097 à 6667 cm^{-1} (soit 1500 à 1640 nm) et correspond au spectromètre basé sur une diode laser à cavité étendue (ECDL) qui est présenté dans la première partie de ce manuscrit. La seconde gamme (ligne discontinue verte), qui s'étend de 2915 à 3175 cm^{-1} (soit $3,15$ à $3,43 \mu\text{m}$), correspond au rayonnement généré par différence de fréquences (DFG) de deux lasers à fibre. Cette source laser est présentée dans la seconde partie de ce manuscrit.

Notons qu'il est pratique en spectroscopie infrarouge d'exprimer les fréquences des transitions en nombres d'onde dont l'unité est l'inverse du centimètre (cm^{-1}). Le nombre d'onde, noté abusivement ν , est simplement défini comme l'inverse de la longueur d'onde dans le vide : $\nu = \lambda^{-1}$. Pour obtenir la correspondance en fréquence, exprimée en Hz, il suffit de multiplier la valeur du nombre d'onde par c la célérité dans le vide. Ainsi 1 cm^{-1} est équivalent à 30 GHz .

1.2.2 La loi de Beer-Lambert

La spectroscopie d'absorption directe basée sur la loi de Beer-Lambert, illustrée par la figure 1.3, est généralement utilisée pour les mesures quantitatives.

Principe : Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement de fréquence ν_0 correspondant à la différence d'énergie entre deux niveaux un processus d'absorption se produit. Autour de cette fréquence de résonance, le signal transmis à travers une cellule de gaz est caractérisé par une raie d'absorption. L'absorption d'un rayonnement électromagnétique à la fréquence ν par un gaz homogène est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\nu) = I_0 \cdot \exp(-C \cdot \sigma(\nu) \cdot L) = I_0 \cdot \exp(-A(\nu)) \quad (1.1)$$

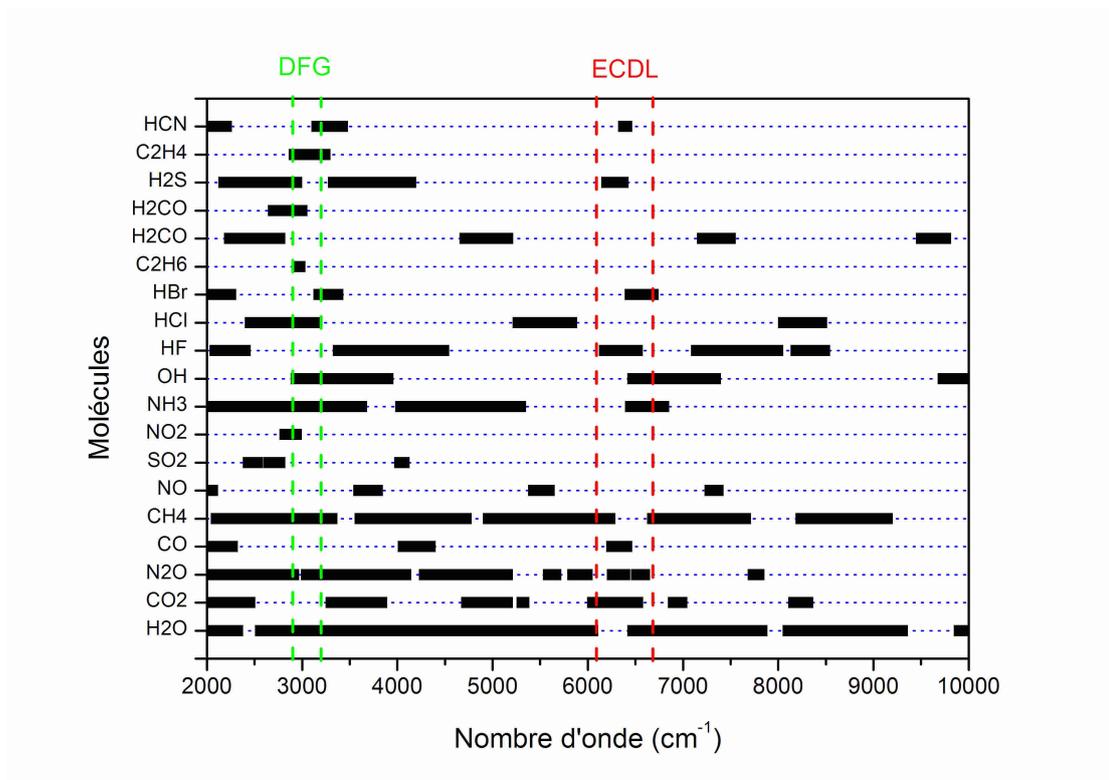


FIG. 1.2 – Zones spectrales d'absorption de quelques molécules répertoriées dans la base de données HITRAN. Seules les positions des transitions dont l'intensité est supérieure à 10^{-24} cm/molecule sont représentées. Les plages d'accordabilité des deux sources laser utilisées dans la suite sont indiquées, en vert pour le rayonnement généré par différence de fréquences (DFG) et en rouge pour la diode laser à cavité étendue (ECDL). Bien que non répertoriés dans HITRAN, NH_3 [20], HCN [21] et H_2S [22] sont également détectables dans la gamme ECDL.

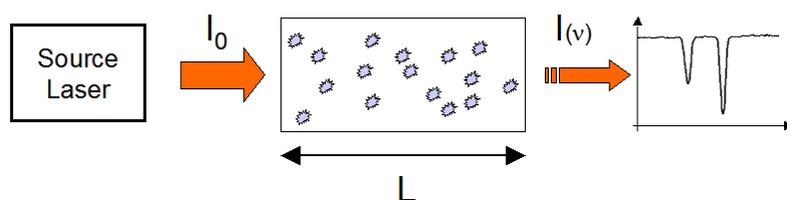


FIG. 1.3 – Illustration de la loi d'absorption de Beer-Lambert.

où $I(\nu)$ et I_0 sont respectivement l'intensité du rayonnement transmis en sortie de l'échantillon gazeux et l'intensité du rayonnement incident. C est la concentration du gaz analysé (molecule.cm^{-3}). $\sigma(\nu)$ est la section efficace d'absorption de la transition. La section efficace d'absorption moléculaire dépend de la fréquence et s'exprime en $\text{cm}^2.\text{cm}^{-1}.\text{molecule}^{-1}$ lorsqu'elle est intégrée sur l'ensemble de la raie et est alors appelée intensité de la raie et notée S et en $\text{cm}^2.\text{molecule}^{-1}$ au centre de la raie. L (cm) est la distance d'interaction entre le gaz et le rayonnement de fréquence ν . $A(\nu)$ est l'absorbance de l'échantillon gazeux à la fréquence ν .

La loi de Beer-Lambert traduit donc que l'absorbance d'un échantillon gazeux est proportionnelle à sa concentration C .

Pour une raie donnée, la section efficace d'absorption dépend de l'intensité de la raie S (cm.molecule^{-1}) et de son profil $g(\nu - \nu_0)$:

$$\sigma(\nu) = S.g(\nu - \nu_0) \quad (1.2)$$

Intensité de raie : S (cm.molecule^{-1}) est l'intensité absolue de la transition et définie par l'intégrale suivante :

$$S = \int_0^{+\infty} \sigma(\nu) d\nu \quad (1.3)$$

Aussi appelée force de raie, il s'agit de l'intensité qui est répertoriée dans les bases de données. Elle dépend uniquement de la température du gaz, pas de la pression. La dépendance en température est donnée par la relation suivante [18] :

$$S(T) = S(T_0) \cdot \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \cdot \frac{e^{-C_2 E/T}}{e^{-C_2 E/T_0}} \cdot \frac{1 - e^{-C_2 \nu/T}}{1 - e^{-C_2 \nu/T_0}} \quad (1.4)$$

où :

$$C_2 = \frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ cm.K}$$

et :

$$Q(T) = \sum_{\eta} g_{\eta} e^{-C_2 E_{\eta}/T}$$

E est l'énergie de rotation du niveau fondamental de vibration. ν est le nombre d'onde du niveau. $Q(T)$ est la fonction de partition du système. h , c et k sont respectivement la constante de Planck, la vitesse de la lumière et la constante de Boltzmann.

1.2.3 Les profils de raie

Définition : Le profil $g(\nu - \nu_0)$ définit la forme de la raie. Le profil est normalisé suivant la condition :

$$\int_0^{+\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (1.5)$$

Il dépend de sa largeur à mi-hauteur qui varie en fonction des conditions expérimentales. Une raie d'absorption est élargie par trois phénomènes distincts : la probabilité d'émission spontanée, l'effet Doppler et l'élargissement collisionnel.

Largeur naturelle : La largeur de la raie induite par la probabilité d'émission spontanée est la largeur naturelle de la raie.

Si la population d'un niveau supérieur augmente par absorption et dépasse la valeur de la population définie par la distribution de Boltzmann à la température T , les molécules se désexcitent vers l'état inférieur par le processus d'émission spontanée. La durée de vie Δt dans l'état supérieur est limitée et est inversement proportionnel à la probabilité d'émission spontanée notée A_{sp} tel que :

$$\Delta t = \frac{1}{A_{sp}} \quad (1.6)$$

Le principe d'Heisenberg permet de relier la durée de vie et la largeur du niveau d'énergie de l'état supérieur :

$$\Delta t \cdot \Delta E \cong \frac{h}{2\pi} \quad (1.7)$$

De plus la largeur du niveau d'énergie s'écrit :

$$\Delta E = h \cdot \Delta \nu \quad (1.8)$$

En injectant les relations 1.6 et 1.8 dans la relation d'Heisenberg 1.7, l'incertitude sur la fréquence est alors définie et est donc à l'origine de la largeur naturelle de la raie :

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi \cdot \Delta t} = \frac{A_{sp}}{2\pi} \quad (1.9)$$

avec [23] :

$$\Delta t = \frac{1}{A_{sp}} = \frac{h \cdot c^3 \cdot \epsilon_0}{16 \cdot \pi^3 \cdot \nu_0^3 \cdot \mu^2} \quad (1.10)$$

où μ est le moment dipolaire associée à la transition (valeur reportée dans HITRAN) qui s'exprime en Debye². c est la célérité ($2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹). h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s). ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹). ν_0 est la fréquence de résonance de la transition considérée.

D'où la largeur naturelle :

$$\Delta \nu = 1,85 \cdot 10^{-39} \cdot \nu_0^3 \cdot \mu^2 \quad (1.11)$$

Pour une molécule telle que CO₂, le moment de la transition est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ Debye². Ainsi la largeur naturelle dans l'infrarouge est de l'ordre du Hz.

Dans le domaine des fréquences infrarouge, la largeur naturelle est donc très faible et est négligeable devant les autres facteurs d'élargissement décrits ci-après.

Les différents profils : La forme du profil de raie à température ambiante dépend essentiellement de la pression de l'échantillon. On distingue trois profils de raies classés selon trois régimes de pression [17]. Pour des pressions faibles (< 10 Torr) le profil est défini par une gaussienne (profil Doppler), pour des pressions élevées (> 100 Torr) c'est une forme de Lorentz (élargissement collisionnel) et pour les pressions intermédiaires le profil est le résultat d'une convolution de ces deux régimes, c'est le régime de Voigt. La figure 1.4 présente les trois profils de raie normalisés à l'unité en leur centre et en surface.

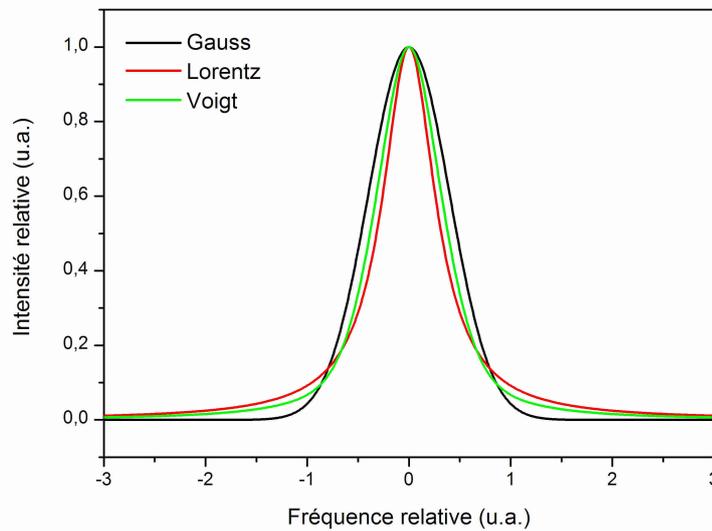


FIG. 1.4 – Comparaison des profils de Gauss, Lorentz et Voigt normalisés à l'unité en leur centre et en surface. Le profil de Voigt a été calculé à partir de l'approximation de Whiting (relation 1.24) avec $x = 0,5$.

1.2.3.1 Profil Doppler

Pour des pressions inférieures à 10 Torr, le profil et la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption sont définis essentiellement par l'élargissement Doppler résultant de l'agitation thermique des molécules.

Soit ν_0 la fréquence de la transition associée à la molécule fixe, la fréquence du rayonnement qui sera absorbée par la molécule en mouvement dépend de sa vitesse de déplacement. La relation 1.12 indique la vitesse vue par la molécule en mouvement.

$$v = \nu_0 \left(1 \pm \frac{v_z}{c} \right) \quad (1.12)$$

où v_z est la composante de vitesse de la molécule suivant l'axe de propagation du rayonnement.

Ce décalage de la fréquence d'absorption ($\nu_0 \cdot \frac{v_z}{c}$) est appelé décalage Doppler. Les vitesses des molécules du gaz sont aléatoires et suivent la loi de distribution de Maxwell-Boltzman. La vitesse la plus probable pour une molécule de masse m à la température T est alors :

$$v = \sqrt{\frac{2.k.T}{m}}$$

La répartition des vitesses des molécules dans le gaz contribue à la largeur Doppler. La forme de l'élargissement Doppler est donnée par une fonction gaussienne dont la demi-largeur à $1/e$ est :

$$\Delta\nu_{D(1/e)} = \nu_0 \sqrt{\frac{2.k.T}{m.c^2}} \quad (1.13)$$

Il est d'usage en spectroscopie de prendre la demi-largeur à mi-hauteur qui s'écrit :

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2.k.T.N_A \ln 2}{M.c^2}} = 3,58.10^{-7} . \nu_0 . \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1.14)$$

où M est la masse molaire de la molécule, définie comme $M = m.N_A$, avec N_A le nombre d'Avogadro ($6,022.10^{23}$ molecule/mole).

On peut remarquer que la largeur Doppler est proportionnelle à la fréquence de la transition ν_0 considérée, elle sera donc moins importante pour les transitions de l'infrarouge lointain ($> 2 \mu\text{m}$) que de l'infrarouge proche ($\sim 1,5 \mu\text{m}$).

Le profil Doppler normé à l'unité s'écrit selon la relation suivante :

$$g_D(\nu - \nu_0) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D \sqrt{\pi}} . e^{\left(-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2 \ln 2\right)} \quad (1.15)$$

On peut noter également que la section efficace d'absorption au centre d'une raie élargie uniquement par l'effet Doppler s'écrit :

$$\sigma_{0D} = 0,47 . \frac{S}{\Delta\nu_D} \quad (1.16)$$

Le tableau 1.1 indique trois exemples de largeurs Doppler à $1,55 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$ à température ambiante (292 K).

1.2.3.2 Elargissement collisionnel

Pour des pressions supérieures à ~ 100 Torr, le profil et la largeur de raie sont essentiellement induits par l'élargissement lié aux collisions entre les molécules. La théorie collisionnelle de Lorentz considère que chaque collision interrompt le

Molécules	M (g.mol ⁻¹)	$\Delta\nu_D$ à 1,55 μm (MHz)	$\Delta\nu_D$ à 3 μm (MHz)
CH ₄	16	296	153
CO ₂	44	178	92
C ₆ H ₆	78	134	69

TAB. 1.1 – Demi-largeurs Doppler de trois molécules calculées à 1,55 μm et 3 μm à température ambiante (292 K).

processus d'absorption de la molécule. Il en résulte un élargissement inversement proportionnel au temps moyen entre deux collisions noté τ_c . La demi-largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption peut être calculée de la même façon que la largeur naturelle, à partir de la relation suivante :

$$\Delta\nu_L = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_c} \quad (1.17)$$

Les collisions entre molécules induisent un élargissement de la raie. Le temps moyen entre deux collisions étant inversement proportionnel à la pression :

$$\tau_c \propto \frac{1}{P}$$

la largeur collisionnelle va varier linéairement avec la pression.

A une température donnée, la largeur de Lorentz augmente linéairement avec la pression du gaz actif selon l'expression :

$$\Delta\nu_L = \gamma(T) \cdot P \quad (1.18)$$

où le facteur $\gamma(T)$ est le coefficient d'élargissement caractéristique d'un gaz donné.

On peut noter que le coefficient d'élargissement $\gamma(T)$ dépend de la température selon la loi approchée [18] :

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (1.19)$$

où n est le coefficient de dépendance en température. Sa valeur figure dans les bases de données lorsqu'il a été mesuré en laboratoire.

En pratique, la largeur lorentzienne de la raie d'absorption comprend deux contributions. L'une est issue de l'élargissement du gaz par lui-même, on parle alors d'auto-élargissement. L'autre provient de l'influence des autres gaz présents. Ainsi lorsque le gaz est mélangé avec des gaz étrangers, la largeur collisionnelle devient :

$$\Delta\nu_L = \gamma_{self} \cdot P_p + \sum_e \gamma_e \cdot P_e \quad (1.20)$$

où γ_{self} est le coefficient d'auto-élargissement du gaz considéré. P_p est la pression partielle de ce gaz. γ_e est le coefficient d'élargissement du gaz considéré par le gaz étranger noté e . P_e est la pression partielle du gaz étranger.

Concernant la détection de traces de gaz, la concentration du gaz recherché étant relativement faible, nous pouvons en pratique négliger l'auto-élargissement. Ainsi pour une température donnée, la demi-largeur à mi-hauteur varie linéairement avec la pression totale.

La probabilité de collision de deux molécules suit une loi de Poisson. La forme de raie est donc un profil de Lorentz qui, normé à l'unité, s'écrit :

$$g_L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta\nu_L}{(\nu_0 - \nu)^2 + \Delta\nu_L^2} \right) \quad (1.21)$$

On peut noter que la section efficace d'absorption au centre ν_0 d'une raie élargie principalement par la pression s'écrit :

$$\sigma_{0L} = \frac{S}{\pi\Delta\nu_L} \quad (1.22)$$

Ainsi dans les conditions où l'élargissement par la pression est dominant, l'amplitude au centre de la raie d'absorption va décroître linéairement avec la pression totale.

Typiquement, les valeurs des largeurs totales dans le cas d'élargissement par la pression sont de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ à la pression atmosphérique, ce qui est de 1 à 2 ordres de grandeur supérieur au régime Doppler.

Ainsi, à la pression atmosphérique, l'élargissement par la pression des raies de composants présents à des concentrations relativement grandes (tels que H_2O ou CO_2) est telle que certaines régions spectrales du moyen infrarouge deviennent totalement opaques. Des fenêtres atmosphériques sont alors définies, on trouve celles s'étalant de 2,9 à 4 μm , 4,5 à 5 μm et 7 à 14 μm . En conséquence, les mesures à pression atmosphérique dans la basse troposphère sont restreintes aux molécules diatomiques telles que NO ou CO par exemples, ou aux molécules polyatomiques légères telles que CH_4 ou NH_3 par exemples.

1.2.3.3 Régime de Voigt

Pour s'affranchir des limitations précédentes liées à l'élargissement par la pression, les mesures sont généralement effectuées à des pressions réduites entre 10 et

100 Torr. Pour ce faire, l'échantillon de gaz alors placé dans une cellule optique ou bien les mesures peuvent être réalisées à des altitudes comprises entre 10 et 40 km. Dans cette gamme de pressions (~ 10 à 100 Torr), la forme et la largeur des raies d'absorption sont décrites par la convolution du régime Doppler et de l'élargissement collisionnel. Ce régime est connu comme le régime de Voigt.

Le profil de Voigt est déterminé par le produit de convolution des profils gaussien et lorentzien :

$$g_V(\nu) = g_D(\nu) \otimes g_L(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_L(\nu - \nu') \cdot g_D(\nu') \cdot d\nu' \quad (1.23)$$

La signification physique de cette convolution est que le profil de Voigt tend vers des profils différents pour les basses et hautes pressions. A basse pression, les collisions moléculaires sont moins fréquentes, l'agitation thermique est alors le phénomène dominant dans l'élargissement de raie, le profil approche alors une forme de Gauss. Lorsque la pression augmente, la fréquence des collisions moléculaires augmentent également, le profil tend alors vers une forme de Lorentz.

Il n'existe par d'expression analytique exacte de cette fonction $g_V(\nu - \nu_0)$. Néanmoins des développements numériques permettent de s'en approcher. Armstrong a ainsi développé en 1966 un algorithme numérique de la forme de Voigt [24]. Humlicek a proposé en 1978 une sous-routine FORTRAN permettant un calcul numérique approché de cette forme [25]. Toutefois avec les puissances de calcul actuelles, le produit de convolution de la forme de Gauss avec la forme de Lorentz peut être calculé exactement en faisant la multiplication dans le domaine de Fourier [26]. Pour un usage pratique, l'approximation empirique déterminée par Whiting en 1968 [27] est particulièrement utile. Cette approximation permet une approche relativement précise de la convolution de Voigt, les écarts estimés sont de l'ordre de 1 à 3 % selon la position sur le profil de la raie.

Ainsi pour nos simulations numériques, nous nous basons sur le profil empirique de Whiting, souvent utilisé en détection de traces de gaz [28], et qui s'écrit de la façon suivante :

$$g_V(\nu - \nu_0) = g_V(\nu_0) \left((1 - x) \exp(-0,693y^2) + \frac{x}{1 + y^2} + (*) \right) \quad (1.24)$$

où :

$$(*) = 0,016(1 - x)x \left(\exp(-0,0841y^{2,25}) - \frac{1}{1 + 0,0210y^{2,25}} \right)$$

avec :

$$x = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_V}$$

$$y = \frac{|\nu - \nu_0|}{\Delta\nu_V}$$

$$g_V(\nu_0) = \frac{1}{2\Delta\nu_V(1,065 + 0,447x + 0,058x^2)}$$

La demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_V$ du profil de Voigt est donnée par :

$$\Delta\nu_V = 0,5346\Delta\nu_L + (0,2166\Delta\nu_L^2 + \Delta\nu_D^2)^{1/2} \quad (1.25)$$

Avec cette écriture, le profil de Voigt tend vers un profil lorentzien à haute pression, quand x tend vers 1 et vers un profil gaussien à basse pression, quand x tend vers 0.

On peut noter que la section efficace d'absorption au centre de la raie σ_0 dans l'approximation de Withing du régime de Voigt s'écrit :

$$\sigma_{0V} = S.g_V(\nu_0) \quad (1.26)$$

Les largeurs typiques des espèces atmosphériques pour des pressions correspondantes au régime de Voigt sont de l'ordre de 5.10^{-3} à 2.10^{-2} cm^{-1} . Ces largeurs sont inférieures à l'espacement entre les transitions rotationnelles de nombreuses molécules d'intérêt atmosphérique. Ainsi la détection réalisée en régime de Voigt permet d'augmenter la sensibilité et la sélectivité et il devient alors possible de réaliser des mesures dans les régions spectrales où H_2O et CO_2 présentent des absorptions élevées.

1.2.4 La détermination de concentration de traces

Calcul de la concentration à partir d'un spectre : Pour une distance L donnée, la concentration du composé gazeux est proportionnelle à l'absorbance A , définie par la relation suivante :

$$A(\nu) = \ln\left(\frac{I_0}{I(\nu)}\right) = C.\sigma(\nu).L = C.S.g(\nu - \nu_0).L \quad (1.27)$$

où C est la concentration du gaz exprimée en molécules.cm^{-3} , S est l'intensité de la raie reportée dans les bases de données en cm.molécule^{-1} , $g(\nu - \nu_0)$ est le profil normalisé de la raie et L est le trajet optique d'interaction entre le gaz et le rayonnement laser.

La meilleure sensibilité de détection est donc obtenue pour une longueur L et une intensité S les plus grandes possibles. Ainsi des méthodes ont été mises au point afin de réaliser de très grands trajets optiques (voir paragraphe 1.3.3).

En intégrant la raie d'absorption sur toute les fréquences, on obtient l'aire intégrée \mathcal{A} , exprimée en cm^{-1} , qui s'écrit :

$$\mathcal{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu).d\nu = C.S.L \quad (1.28)$$

La concentration C (molécules. cm^{-3}) du gaz se déduit alors à partir de l'aire intégrée \mathcal{A} :

$$C = \frac{\mathcal{A}}{S.L} \quad (1.29)$$

Expérimentalement, l'aire intégrée est déterminée par un ajustement du profil de la raie par une forme adaptée aux conditions de pression (Gauss, Lorentz ou Voigt).

Il est d'usage pour quantifier de faibles concentrations d'utiliser le taux de mélange, appelé abusivement concentration dans la suite de ce manuscrit. Le taux de mélange χ s'exprime aisément en fonction de la concentration C en molécule. cm^{-3} :

$$\chi = \frac{C}{N(T, P)} \quad (1.30)$$

où N est le nombre de molécules globales par unité de volume (molécule. cm^{-3}) dans des conditions de pression P et de température T données. N est relié au nombre de Loschmidt, nombre de molécules dans les conditions standard, par la relation suivante :

$$N(T, P) = N_L \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \quad (1.31)$$

où N_L , P_0 , T_0 , P et T sont respectivement le nombre de Loschmidt³ ($2,68678 \cdot 10^{19}$ molécules. cm^{-3}), la pression et la température dans les conditions standard (soient 1013,25 mbar et 273,15 K), la pression et la température du gaz analysé. Cette relation découle de la loi des gaz parfaits.

Ainsi la concentration en ppm s'obtient à partir de la relation suivante :

$$\chi [ppm] = \frac{\mathcal{A}}{S.L.N(T, P)} \times 10^6 \quad (1.32)$$

Notion de concentration minimale détectable (MDC) : La concentration minimale détectable (MDC) d'un instrument dépend d'une part de la sensibilité de l'appareil et d'autre part de la molécule visée.

La sensibilité de l'instrument, généralement exprimée par le coefficient d'absorption minimal détectable α_{min} exprimé en cm^{-1} , est estimée à partir d'un

³<http://physics.nist.gov/>

spectre expérimental. La mesure du bruit superposée à une portion linéaire de la ligne de base d'un spectre permet de donner une valeur de α_{min} .

La MDC est reliée à la sensibilité de l'instrument α_{min} et à la section efficace d'absorption au centre de la raie de la molécule visée σ_0 par la relation suivante :

$$\chi_{min} = \frac{C_{min}}{N(T, P)} = \frac{\alpha_{min}}{\sigma_0} \frac{1}{N_L} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \quad (1.33)$$

où σ_0 , en régime de Voigt, est donnée par la relation 1.26. Elle dépend évidemment de l'intensité de la raie sélectionnée.

L'augmentation de la pression permet de diminuer la MDC donc d'augmenter la sensibilité de détection, mais conjointement la largeur collisionnelle augmente diminuant alors la sélectivité. Il faut donc déterminer une pression permettant un bon compromis entre sensibilité et sélectivité. La figure 1.5 montre l'évolution conjointe de la MDC (ppm) et de la largeur (HWHM) du profil de Voigt (approximation de Whiting) de la transition en fonction de la pression calculées pour un coefficient minimal détectable de 10^{-8} cm^{-1} , une intensité de raie de $10^{-23} \text{ cm/molecule}$, un coefficient d'élargissement par l'air (HWHM) de $0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, une largeur Doppler (HWHM) de 200 MHz ($0,0067 \text{ cm}^{-1}$) et une température de 292 K . La pression minimisant à la fois la MDC et la largeur des profils de raie correspond à l'intersection de ces deux courbes, et est de l'ordre de 20 mbar . En pratique, l'espacement des raies dans l'infrarouge est en général supérieur à $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Un compromis est alors de travailler à une pression correspondant à un élargissement équivalent à la largeur Doppler : $\Delta\nu_L = \Delta\nu_D$, soit à une pression d'environ 100 mbar , induisant une largeur HWHM totale de $\sim 0,015 \text{ cm}^{-1}$. En conséquence nous travaillerons à des pressions autour de 100 mbar , pression qui permet de garder une bonne sélectivité et de gagner un facteur 3 sur la MDC par rapport à la valeur à 20 mbar (voir figure 1.5).

1.2.5 Choix d'une transition moléculaire adaptée pour la détection

La sélection des raies pour leur application à la détection de traces de gaz (DTG) est une étape importante. La base de données HITRAN contient de nombreuses données dans l'infrarouge pour une multitude de molécules d'intérêt atmosphérique. Dans ce travail de thèse nous nous sommes principalement basés sur la version 2004 de cette base de données.

Nous présentons ici un ensemble de critères permettant la sélection de raies optimales pour la mesure de concentrations d'un gaz en présence de composés multiples :

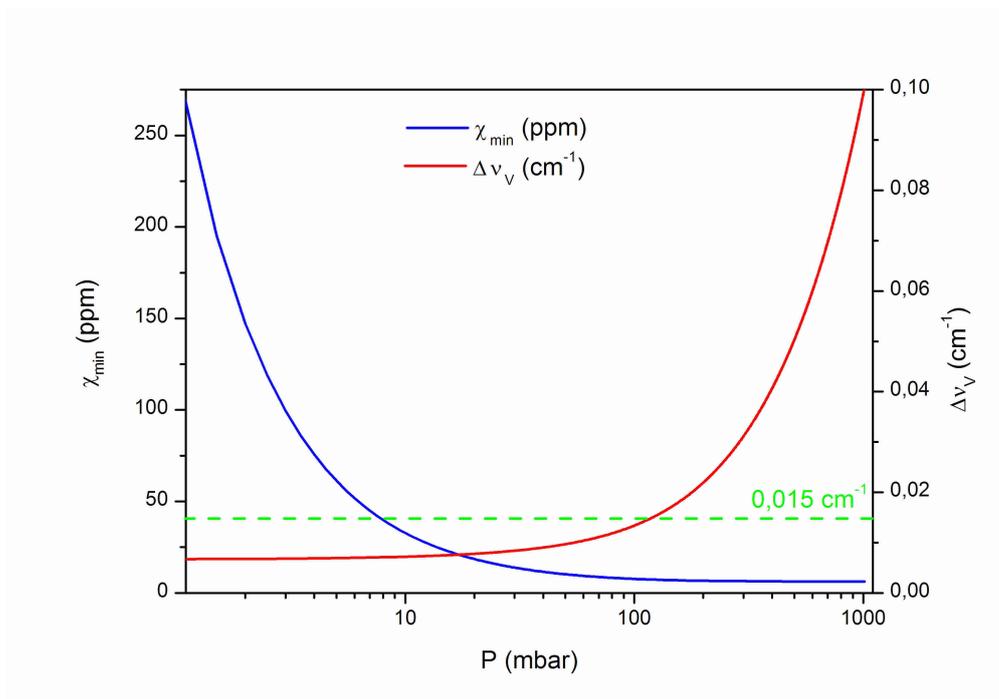


FIG. 1.5 – Evolution de la concentration minimale détectable χ_{min} (ppm) en fonction de la pression et évolution de la largeur collisionnelle (HWHM) en fonction de la pression. La limite supérieure de la largeur HWHM, définie par $\Delta\nu_L = \Delta\nu_D$, soit $\sim 0,015 \text{ cm}^{-1}$, est représentée par la ligne en pointillés verts. Une pression de l'ordre de 100 mbar semble permettre une sensibilité et une sélectivité optimales.

1. L'absorption doit être suffisante pour permettre une mesure à haut rapport signal sur bruit (S/B). Les méthodes de détection sensible, telles que les cellules multipassage, permettent des coefficients d'absorption minimale détectable de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} , soit une absorbance minimale mesurable de 10^{-4} . Ainsi en considérant qu'un rapport S/B supérieur à 10 permet des mesures précises, l'absorbance au centre de la raie choisie doit être au minimum de l'ordre de 10^{-3} .
2. Les transitions du gaz recherché doivent être choisies de manière à minimiser les interférences avec ses propres raies voisines et avec les raies des autres composés présents dans l'échantillon.
3. La position de la raie doit appartenir évidemment à la plage spectrale d'accordabilité de la source laser utilisée, soit dans la gamme 6097 à 6667 cm^{-1} pour l'instrument basé sur une diode laser à cavité étendue (première partie), et 2915 à 3175 cm^{-1} pour le second instrument basé sur une source à DFG (deuxième partie).

A ces critères s'ajoutent quelques règles spécifiques lors de la détermination du rapport isotopique entre les isotopologues $^{13}\text{CO}_2$ et $^{12}\text{CO}_2$:

4. Dans le cas de la mesure du rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$, deux raies sont nécessaires. La première correspond à $^{13}\text{CO}_2$ et la seconde à $^{12}\text{CO}_2$. Ces deux raies doivent être enregistrées en un unique et court balayage laser (de l'ordre du cm^{-1}). Ceci afin d'enregistrer les deux raies dans des conditions expérimentales strictement identiques.
5. Les deux raies doivent présenter des niveaux d'énergie de l'état transitionnel inférieur similaires et suffisamment faibles pour limiter les effets de dépendance en température des intensités de raie.
6. Les deux raies ne doivent pas significativement se recouvrir afin que l'ajustement du profil des raies soit calculé de façon optimale.
7. Les profondeurs d'absorption des deux raies correspondant aux deux isotopologues en abondance naturelle doivent être similaires et présenter une intensité d'absorption la plus grande possible. Ces conditions permettent de travailler avec un rapport S/B suffisant et du même ordre de grandeur pour les deux raies et également de s'affranchir de la non linéarité des détecteurs pouvant apparaître sur une dynamique de mesure trop large.

1.3 Architecture d'un détecteur de traces de gaz

1.3.1 Principe de fonctionnement

La figure 1.6 présente un schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre - détecteur de traces. Une source laser accordable en longueur d'onde est injectée dans une cellule contenant le gaz à analyser. La cellule doit permettre d'augmenter la longueur d'interaction afin d'accroître la sensibilité de détection. Un photo-détecteur permet de mesurer la transmission de la cellule et convertit la puissance optique transmise en tension ou en courant. Un système informatique permet d'enregistrer les données et de réaliser l'inversion de celles-ci. Ce système est constitué d'une carte d'acquisition de données (DAQ) et d'un ordinateur pour le traitement des spectres et le pilotage de l'instrument.

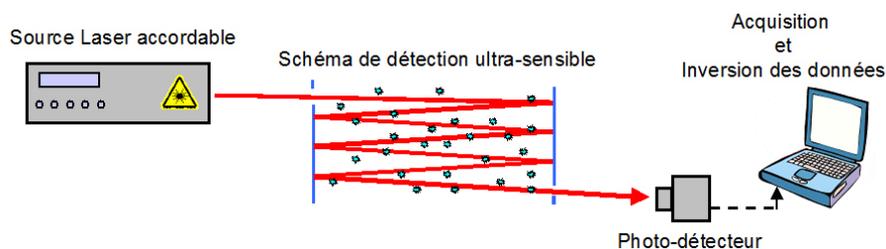


FIG. 1.6 – Principe de fonctionnement d'un spectromètre.

1.3.2 Les sources lasers

Propriétés requises pour la spectroscopie : Les mesures spectroscopiques et plus particulièrement les mesures quantitatives, nécessitent des sources lasers présentant quelques propriétés spécifiques :

- puissance optique suffisante pour limiter le bruit électronique de détection et offrir un rapport signal laser sur bruit important et permettre l'utilisation de méthodes de détection ultrasensible telle que la cavity ring-down spectroscopy (CRDS),
- largeur de raie d'émission laser (pureté spectrale) très fine pour garantir une grande résolution spectrale nécessaire à la sélectivité et sensibilité,
- émission laser monomode longitudinal avec un faible niveau d'émission spontanée amplifiée (ASE),
- accordabilité en longueur d'onde simple afin d'accéder facilement à la région spectrale correspondante à l'absorption moléculaire ciblée,
- faible variation de puissance sur l'ensemble de la gamme spectrale pour garantir une ligne de base propre,

- grande qualité de faisceau, c'est-à-dire faible divergence, faible astigmatisme, direction de sortie laser stable, mode TEM₀₀ de préférence,
- accordabilité en longueur d'onde rapide pour garantir un temps de réponse de l'instrument court nécessaire aux mesures en temps réel,
- source laser fonctionnant à la température ambiante et non sensible aux conditions extérieures, c'est-à-dire faiblement dépendant aux conditions de température, de pression, d'humidité et de vibration,
- source laser stable temporellement, c'est-à-dire pas de changement de longueur d'onde sur le long terme (source durable pour plusieurs années),
- construction robuste et compacte pour la réalisation d'un instrument de terrain.

Ces critères correspondent bien sûr à la source laser idéale, et en pratique il sera évidemment nécessaire de faire quelques concessions suivant les priorités du projet.

Influence du bruit (ASE) sur un spectre : L'une des propriétés citées ci-dessus présentant le plus d'importance quelque soit le projet final est le faible niveau de bruit de la source laser. Pour les sources amplifiées, de haute puissance optique, la source de bruit est généralement dominée par l'émission spontanée amplifiée (ASE). L'ASE correspond aux photons émis spontanément (photons dont la phase et la direction sont aléatoires) par le milieu amplificateur du laser . Ces photons peuvent être amplifiés et produire ainsi un spectre d'émission large bande couvrant l'ensemble de la courbe de gain de la source. La figure 1.7 montre un exemple de spectre d'ASE large bande avec et sans émission laser. Ce niveau d'ASE peut être très handicapant dans les applications de spectroscopie quantitative.

Prenons l'exemple d'une lumière parasite d'intensité I_p présente sur l'ensemble de la bande passante du détecteur. Cette lumière parasite va être superposée sur le détecteur avec la valeur I_ν correspondant à l'absorption du profil de raie. Le détecteur, mesurant une valeur intégrée sur la totalité de sa bande passante, va alors mesurer l'intensité totale ($I_\nu + I_p$), qui va varier entre $[(I_{0\nu} + I_p) ; I_p]$ quand la concentration du gaz absorbant varie de zéro à l'infini. L'absorbance mesurée vaut alors :

$$A(\nu) = \ln \left(\frac{I_{0\nu} + I_p}{I_\nu + I_p} \right) \quad (1.34)$$

au lieu de :

$$A(\nu) = \ln \left(\frac{I_{0\nu}}{I_\nu} \right) \quad (1.35)$$

Ainsi quand la concentration du gaz augmente et tend vers l'infini ($I_\nu \rightarrow 0$), l'absorbance tend également vers l'infini mais l'absorbance parasitée tend vers une

asymptote horizontale :

$$A(\nu) = \ln \left(\frac{I_{0\nu} + I_p}{I_p} \right) \quad (1.36)$$

La figure 1.8 présente des simulations d'un profil de raie pour des niveaux de bruit (ASE) présents avec une valeur constante sur l'ensemble de la gamme spectrale. On constate que pour un rapport signal sur ASE (S/B) inférieur à 40 dB la profondeur du profil de raie est faussée, et qui a pour conséquence une valeur de l'aire intégrée inférieure à la valeur normale d'où une concentration mesurée trop faible.

Il est donc absolument nécessaire de sélectionner une source laser présentant un très faible niveau d'ASE, un rapport supérieur à 50 dB de préférence, afin de ne pas modifier les valeurs d'absorbance mesurées.

Panorama des sources disponibles Le tableau 1.2 présente les principales sources laser disponibles dans l'infrarouge ainsi que leurs caractéristiques [16].

On peut noter que les diodes laser au sel de plomb nécessitent un refroidissement cryogénique afin de garantir un fonctionnement en régime continu (CW). On trouve des lasers à antimoine fonctionnant à 2 - 3 μm par refroidissement thermo-électrique (cellule peltier), mais au delà de 3 μm un refroidissement cryogénique est nécessaire. Les lasers à cascade quantique (QCL) commerciaux fonctionnent en régime continu par refroidissement cryogénique ou en régime pulsé par refroidissement peltier. On peut noter que des travaux récents reportent le fonctionnement CW à température ambiante avec des puissances optiques atteignant 480 mW à 5,25 μm [29].

1.3.3 Les méthodes de détection

Dans ce paragraphe nous allons présenter les différentes méthodes de détection à haute sensibilité utilisables dans des applications de terrain (in situ). Parmi les méthodes exposées ci-après, nous pouvons dissocier deux groupes. Le premier concerne les techniques permettant la réduction du bruit afin de s'approcher de la limite du bruit de photons (shot-noise). Ces techniques améliorent le rapport signal sur bruit (S/B) des spectres. Le second groupe concerne les techniques permettant une augmentation directe du signal d'absorption et donc de la sensibilité.

Pour des mesures in situ, plusieurs techniques spectroscopiques permettant la réduction du bruit et l'augmentation du signal d'absorption ont été développées afin de permettre la quantification de composés à l'état de traces dont la gamme de concentration varie du ppm au ppt. Chaque technique possède ses avantages et

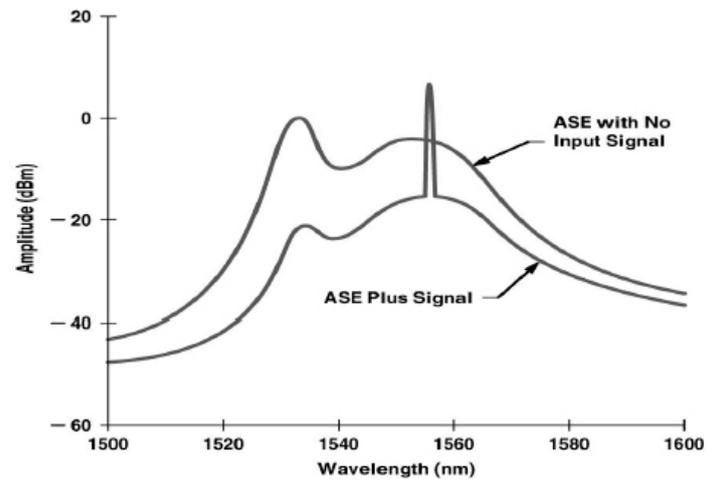


FIG. 1.7 – Illustration d'un spectre d'ASE avec et sans émission de la source laser.

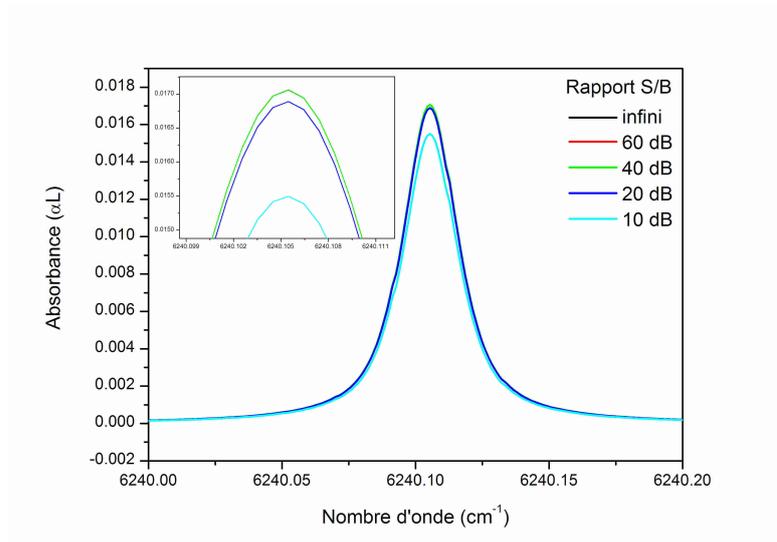


FIG. 1.8 – Simulations présentant l'influence du niveau d'ASE sur l'absorbance mesurée.

lasers	$\Delta\lambda$ (μm)	$\delta\lambda$	P (mW)	$\Delta\nu$ (MHz)
diode au sel de Pb	3-30	100 cm^{-1} / 1-2 cm^{-1}	0,1-0,5	1-1000
diode à antimoine	2-5	1-2 cm^{-1}	0,1	50
QCL	4,3-24	5 cm^{-1} / 3 cm^{-1}	10-200	0,001-10
diode S-C	2-5	600 nm/ 1 cm^{-1}	20	0,1
ECDL	0,650-1,655	10-100 nm	1-50	1-5
DFB-DL	1,3-2	3 nm/ 1 cm^{-1}	2-30	1
DFB - fiber laser	1,03-1,2 (Yb) 1,528-1,61 (Er)	5 cm^{-1} (T) 10 cm^{-1} (PZT)	2-10	0,1
DFG avec lasers telecoms	2,3-4,6	15 cm^{-1}	0,1-1	1
OPO (PPLN)	1,45-2 2,3-4	1900 cm^{-1} / 0,05 cm^{-1}	10-100	0,15

TAB. 1.2 – Sources laser CW disponibles dans l’infrarouge [16]. $\Delta\lambda$ = couverture spectrale, $\delta\lambda$ = plage d’accordabilité par laser et fine, P = puissance optique, $\Delta\nu$ = largeur de raie d’émission, T = accord par température, PZT = accord par piezo-électrique. QCL = laser à cascade quantique, diode S-C = diode à semi-conducteur, ECDL = diode laser à cavité étendue, DFB-DL = diode laser Distributed Feed-Back, DFG = source à génération de différence de fréquences.

le choix se fait suivant les objectifs visés en termes de sensibilité et sélectivité, et suivant les spécifications des composés à détecter en termes de toxicité et réactivité.

1.3.3.1 Techniques de réduction du bruit

On peut discerner les techniques de réduction du bruit basées sur des méthodes « software » de celles « hardware ». Les premières consistent à traiter les spectres après enregistrement, par des méthodes de filtres numériques (« digital filtering ») ou de corrélation, afin de faire ressortir les faibles transitions du bruit. Les secondes nécessitent la mise en oeuvre de moyens techniques. Parmi celles-ci, on peut citer les procédures de moyennage de spectres (« sweep integration ») nécessitant des cartes d’échantillonnage rapides, l’amplification à détection synchrone (ou méthode « lock-in »), les techniques de modulation de longueur d’onde et de fréquence ou encore la détection balancée.

Les modulations de longueur d’onde et de fréquence : Ces méthodes s’appliquent aux diodes laser dont l’accordabilité en longueur d’onde est réalisée

par variation du courant d'injection. Ce mécanisme d'accordabilité est très rapide, ce qui permet d'employer des techniques de modulation à haute fréquence variant du kHz au MHz.

Les modulations opérant dans la gamme du kHz est traditionnellement nommée « spectroscopie à modulation de longueur d'onde » (WMS) [30]. Cette approche est aussi connue sous le nom de détection harmonique ou spectroscopie dérivative. Les fréquences de modulation typiques sont de l'ordre de 1 à 100 kHz, ce qui correspond à moins de la largeur de raie de la source laser employée, généralement de l'ordre de quelques MHz.

Au contraire, la « spectroscopie à modulation de fréquence » (FMS) est caractérisée par une fréquence de modulation supérieure à la largeur de raie d'émission laser [31]. Typiquement cette méthode utilise des fréquences supérieures à la centaine de MHz. Bjorklund a été le premier à appliquer cette technique en 1980 [32].

La détection balancée : Cette technique a été développée afin de supprimer le bruit technique tel que la fluctuation de l'intensité laser afin d'approcher la limite fondamentale du bruit de photon. Techniquement, le bruit de mode commun est soustrait en mesurant simultanément le signal laser avec et sans absorption sur le trajet optique. Ainsi les faibles absorptions peuvent ressortir du bruit. Allen et al. [33] a ainsi reporté une absorbance minimale détectable ramenée à l'unité du temps d'intégration de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7} \text{ Hz}^{-1/2}$ dans la région spectrale du proche infrarouge, valeur proche de la limite imposée par le bruit de photons.

1.3.3.2 Techniques d'augmentation du signal

Augmentation du trajet optique - cellule multipassage : L'une des méthodes d'augmentation du signal d'absorption les plus évidentes au vue de la loi de Beer-Lambert (relation 1.1) est d'augmenter la longueur d'interaction entre le gaz et le rayonnement laser. Cette méthode est réalisable par l'utilisation de cellules optiques à réflexions multiples. Ces cellules sont généralement munies de deux miroirs dont les rayons de courbure permettent de reconverger le faisceau à chaque réflexion. Les longueurs de trajets optiques ultimes atteignables avec cette méthode sont de l'ordre de $\sim 200 \text{ m}$, pour une sensibilité d'environ 10^{-7} à 10^{-8} cm^{-1} . Quatre configurations de cellules multipassages existent :

- *la configuration de White* [34]. C'est la plus ancienne des quatres (1942). Deux demi-miroirs, appelés miroir « D », positionnés relativement proches l'un de l'autre suivant un diamètre commun, sont placés en face d'un troisième, dans une position proche de la configuration confocale. Le faisceau laser entre

dans la cellule par une entaille du troisième miroir et ressort par une seconde entaille du même miroir. Le nombre de réflexions varie en modifiant l'angle entre les miroirs « D ».

- *la configuration de Herriott* [35], elle consiste en deux miroirs sphériques de focale identique séparés d'une distance environ équivalente à leur diamètre de courbure (proche de la configuration concentrique). Le faisceau laser entre par une ouverture située au centre de l'un des miroirs avec une direction proche de l'axe optique. Après un certain nombre de réflexions le faisceau ressort par la même ouverture. La disposition des spots sur les miroirs et la longueur de trajet optique est contrôlée par l'ajustement de la distance entre les miroirs. On peut noter que pour la configuration de Herriott ainsi que la configuration de White, le nombre d'aller-retour, quand il n'est pas limité par l'atténuation de la lumière à cause de la réflectivité non parfaite des miroirs, est limité par le recouvrement des spots sur les miroirs. Ce recouvrement de spots génère des interférences optiques qui provoquent des oscillations superposées à la ligne de base.
- *la configuration de Chernin* [36], elle se rapproche de la configuration de White par l'utilisation de trois ou quatre miroirs de rayons de courbure identique permettant de renvoyer le faisceau laser vers un autre miroir plus grand. L'alignement de ces optiques proche d'une configuration confocale permet de réaliser une disposition des spots sous forme de matrice, limitant ainsi les recouvrements des spots sur le miroir.
- *la cellule multipassage à miroirs astigmatiques* [37], c'est une adaptation de la configuration de Herriott qui permet une répartition des spots sur toute la surface des miroirs grâce à l'utilisation de miroirs astigmatiques. Ceci permet d'augmenter considérablement le nombre de réflexions sans recouvrement des spots et ainsi d'obtenir des trajets optiques plus longs. Ce type de cellule est aussi plus compact et présente un volume plus faible pour une même longueur de trajet optique. Avec une telle configuration les distances optiques varient de 18 m à 210 m pour des distances entre miroirs de l'ordre de 0,3 m à 0,9 m et un nombre de réflexions de 90 à 238 typiquement.

Cavité à haute-finesse - CRDS : Une autre méthode permettant d'obtenir de très longs trajets optiques est basée sur l'utilisation de cavité optique à haute finesse. Cette méthode est appelée « cavity-enhanced spectroscopy » (CES). La CES permet d'atteindre des trajets optiques de 1 à 10 km typiquement, et une distance de 100 km a même été démontrée. La sensibilité de ces méthodes atteint des valeurs ultimes de l'ordre de 10^{-11} cm^{-1} [5].

Deux approches existent : l'« integrated cavity output spectroscopy » (ICOS) et la « cavity ring-down spectroscopy » (CRDS). O'keefe et Deacon ont montré pour la première fois en 1988 la possibilité d'utiliser des cavités haute finesse en spectroscopie d'absorption avec des lasers impulsions [38]. En 1997, cette méthode a été étendue aux lasers continus (CW-CRDS) par Lehmann et Romanini [39, 40]. Dans ce manuscrit nous allons nous intéresser uniquement à la CW-CRDS permettant ainsi l'utilisation de diodes laser télécom.

La CRDS est basée sur la mesure de la constante de temps τ de décroissance de la puissance laser transmise en sortie d'une cavité munie de miroirs sphériques à très grand coefficient de réflexion ($R > 99,99\%$). La figure 1.9 présente un schéma du principe de fonctionnement de la CRDS.

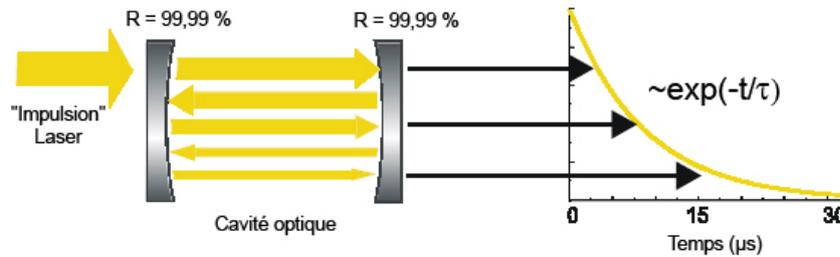


FIG. 1.9 – Principe de la mesure du temps de « ring-down ».

La constante de temps τ est l'inverse du temps de décroissance, appelé « temps de ring-down » t_{RD} : $\tau = 1/t_{RD}$. τ dépend des facteurs suivants : (1) les coefficients de réflexion des miroirs, (2) les pertes liées à l'absorption dépendante de la longueur d'onde du gaz placé à l'intérieur de la cavité.

L'intensité laser en sortie de la cavité s'écrit de la façon suivante :

$$I(t, \nu) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau(\alpha(\nu))}\right) \quad (1.37)$$

où $I(t, \nu)$ est l'intensité laser à la fréquence ν transmise par la cavité au temps t , I_0 est l'intensité laser incidente à la cavité, τ est la constante de temps de décroissance exponentielle du signal laser en sortie de cavité. τ dépend du coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ du gaz présent dans la cavité.

La constante de temps τ dépend du coefficient de réflexion des miroirs et des pertes liées à l'absorption du gaz présent dans la cavité de la façon suivante :

$$\tau(\nu) = \frac{l}{c} \left(\frac{1}{\alpha(\nu)l - \ln R} \right) \quad (1.38)$$

où c est la célérité de la lumière, l est la longueur physique de la cavité, $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption à la fréquence ν du gaz présent dans la cavité et R est le coefficient de réflexion des miroirs.

Ainsi, si la constante de temps τ est mesurée en l'absence ($\tau_0(\nu)$) puis en présence ($\tau(\nu)$) de gaz absorbant dans la cavité, alors le coefficient d'absorption à la fréquence ν du gaz dans la cavité est exactement proportionnelle à la différence des inverses de ces constantes de temps :

$$\alpha(\nu) = \frac{l}{c} \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right) \quad (1.39)$$

Ainsi, par la mesure de l'évolution de la constante de temps de décroissance de la cavité en fonction de la fréquence du laser, l'évolution du coefficient d'absorption du gaz présent peut être tracée donnant un spectre d'absorption « classique ».

La mise en oeuvre expérimentale de la CW-CRDS repose sur les étapes suivantes :

1. la fréquence du laser est accordée lentement autour de la région spectrale où le gaz absorbe,
2. la position de l'un des miroirs de la cavité est modulée afin d'assurer la coïncidence entre le mode laser et un mode de cavité,
3. quand une résonance mode laser - mode de cavité a lieu et que la cavité est correctement injectée, le faisceau laser incident est stoppé afin de mesurer la constante de temps de décroissance du signal.

L'application de la CW-CRDS aux lasers CW nécessitent donc un système de blocage rapide du faisceau laser lorsque le mode d'émission est correctement injecté dans la cavité. Les systèmes basés sur des modulateurs acousto-optiques permettent de bonnes performances [41].

Photoacoustique : La spectroscopie photoacoustique (PAS) est principalement adaptée aux applications in situ à haute sensibilité grâce au montage simple et compact qu'elle nécessite. Le principe de cette technique repose sur l'effet photoacoustique. Lorsqu'une molécule est résonante avec un photon de longueur d'onde donnée, un processus d'absorption se produit, la molécule passe alors dans un état excité. Les collisions moléculaires vont alors engendrer la désexcitation non radiative de la molécule et convertir l'énergie absorbée en échauffement local d'où une onde de pression, dite onde acoustique. C'est cette onde acoustique qui est alors détectée avec un simple microphone qui permet d'enregistrer des spectres moléculaires. Contrairement aux autres techniques de spectroscopie d'absorption

infrarouge, la PAS est une technique indirecte dans laquelle l'effet de l'absorption est mesuré plutôt que directement la lumière absorbée. De nombreuses cellules dédiées à la spectroscopie photoacoustique ont été développées ces dernières années [42, 43, 44]. Le gros avantage de cette technique réside dans la mesure sur fond noir : en l'absence de gaz absorbant, le signal photoacoustique est nul, permettant ainsi une détection plus aisée des faibles absorptions. Le signal photoacoustique étant proportionnel à la puissance laser incidente, la PAS est généralement utilisée avec des lasers haute-puissance tels que les lasers CO et CO₂ [42]. L'utilisation d'amplificateur à fibre couplé à une diode laser télécom permet également de générer des puissances suffisantes pour permettre une détection sensible par PAS. Webber et al. [45] reporte par exemple une sensibilité de l'ordre de $3.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ en utilisant une diode laser accordable autour de 1532 nm combinée à un amplificateur à fibre dopée erbium générant jusqu'à 500 mW de puissance optique.

1.3.4 Les photodétecteurs et le bruit

1.3.4.1 Les photodétecteurs

De manière générale, un photodétecteur est caractérisé par sa bande passante B , son gain G (V/A), sa sensibilité (efficacité quantique $\times e/h\nu$) S (A/W) et son NEP représentant la puissance minimum détectable sur des temps d'intégration de la seconde (Noise Equivalent Power ($\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$)).

Les signaux étant de relativement faible amplitude et la dynamique temporelle importante, les photodétecteurs utilisés pour les instruments fonctionnant à $\sim 1,55 \mu\text{m}$ seront des photodiodes InGaAs avec circuit d'amplification.

1.3.4.2 Le bruit

Le NEP : Le NEP du photodétecteur prend en compte toutes les sources de fluctuations : bruits de composants électroniques, d'agitation thermique, de courant d'obscurité ... Celles-ci induisent une fluctuation de la tension résultante qui s'exprime de la façon suivante [17] :

$$\sigma_{detect} = G \times S \times NEP \times \sqrt{B} \quad (1.40)$$

Le bruit de photon : Au bruit du photodétecteur s'ajoute le bruit du signal optique (bruit de photon) qui, converti en tension s'écrit :

$$\sigma_{phot} = \sqrt{h\nu \cdot S \cdot G \cdot V(t) \cdot 2B} \quad (1.41)$$

La digitalisation : L'échantillonnage du signal (voir paragraphe 1.3.5.1) consiste à le discrétiser sur un nombre fini d'incrément. Cette discrétisation induit alors un bruit de digitalisation. Pour une carte échantillonnant sur n bits et possédant une gamme dynamique de mesure s'étalant sur V_d volts, l'incertitude liée à la digitalisation de la tension d'entrée correspond à la dimension de l'incrément et s'écrit :

$$\sigma_{digit} = \frac{V_d}{2^n} \quad (1.42)$$

Les cartes d'acquisition les plus couramment utilisées peuvent échantillonner sur 8, 12 ou 16 bits (résolution). Un gain sur la résolution s'accompagne, à prix égal, d'une diminution de la fréquence d'échantillonnage (bande passante).

1.3.4.3 Bilan

En conclusion, le bruit global issu du schéma de détection peut s'écrire comme une somme de trois termes de fluctuations décorréelées :

$$\sigma_{phot}^2(t) + \sigma_{detect}^2(t) + \sigma_{digit}^2(t)$$

Dans la pratique, on peut limiter les termes σ_{detect} (bruit du photodétecteur) et σ_{digit} (bruit de digitalisation) en sélectionnant des composants bas bruit. Pour le photodétecteur, il faudra veiller à ce qu'il présente un NEP très faible et pour l'échantillonnage, il faudra choisir une carte de résolution élevée. Ainsi, on parle de la limite fondamentale du bruit de photon (shot noise) quand :

$$\sigma_{phot}^2(t) > \sigma_{detect}^2(t) + \sigma_{digit}^2(t)$$

Il est difficile de descendre sous ce bruit de photons. Ce bruit limite en réalité tout système de détection de flux lumineux. Il est directement lié à la nature corpusculaire de la lumière émise par la source laser. Certaines équipes ont mis au point des méthodes sur des diodes lasers à semi-conducteur permettant de descendre sous cette limite. Par exemple, Richardson et al. [46] reporte une diminution de l'amplitude du bruit de l'ordre de -8 dB par rapport à la limite du bruit de photon.

1.3.5 Le matériel informatique

1.3.5.1 L'acquisition des données

Pour pouvoir être traités et enregistrés, les signaux issus des photo-détecteurs sont envoyés vers un ordinateur : le signal est alors numérisé. Cette fonction est assurée par la carte d'acquisition numérique (DAQ). Le choix d'une telle carte est un compromis entre fréquence d'échantillonnage et résolution.

Fréquence d'échantillonnage : L'échantillonnage d'un signal consiste à mesurer son amplitude $V(t)$ à des intervalles de temps réguliers dt . Une carte DAQ est caractérisée par sa fréquence d'échantillonnage maximale f_{ech} , qui indique le nombre maximum de mesures que la carte peut réaliser en une seconde. De plus si plusieurs signaux sont à échantillonner en même temps, alors il faut prendre en considération le nombre de convertisseur analogique/numérique (A/N) installé sur la carte. De nombreuses cartes DAQ ne comporte qu'un seul convertisseur A/N, il faut alors définir la fréquence d'échantillonnage maximale par voie :

$$f_{voie} = \frac{f_{ech}}{\text{nombre de voies}} \quad (1.43)$$

Une méthode permettant d'améliorer le rapport signal sur bruit (S/B) d'un signal donné consiste à réaliser plusieurs acquisitions de ce même signal et d'en effectuer la moyenne. C'est une technique très utilisée pour faire ressortir un signal noyé dans un bruit blanc. En effet, la moyenne temporelle d'un bruit blanc tend vers 0 alors que la moyenne du signal sera le signal lui-même. L'amplitude du bruit diminue avec la racine carré du nombre de valeurs moyennées. Ainsi il sera judicieux de choisir une carte DAQ présentant une grande fréquence d'échantillonnage afin d'enregistrer un plus grand nombre de données possible pour chaque point du spectre. Typiquement une carte échantillonnant à 200 kHz permet une diminution du bruit d'un rapport ~ 450 pour une durée d'acquisition d'une seconde.

Résolution de la carte DAQ : La qualité des cartes d'acquisition est donnée par leur sensibilité de détection et leur résolution en tension. La sensibilité est donnée par les amplificateurs intégrés à la carte tandis que la résolution dépend des convertisseurs analogiques/numérique (A/N) utilisés.

La résolution est donnée en nombre n de bits. Chaque valeur de la tension mesurée à un instant t sera convertie en un nombre compris entre 0 et 2^n selon l'amplitude du signal. Plus la résolution est élevée, plus il est facile d'enregistrer de petits détails. On peut comparer la résolution d'une carte DAQ aux graduations d'une règle, plus le nombre de graduations est élevé, plus les mesures sont précises. De même plus la résolution de la carte DAQ est élevée, plus le nombre de divisions de la gamme du convertisseur A/N est élevé et plus les détails détectables sont fins.

Par exemple, un convertisseur A/N 2 bits divise le signal d'entrée en 2^2 valeurs distinctes, soit 4 divisions. En augmentant la résolution à 16 bits, le nombre de divisions passe de 4 à 65536 (soit 2^{16}). Le convertisseur A/N 16 bits permet alors une représentation beaucoup plus précise du signal analogique. Pour illustrer ce

propos, la figure 1.10 compare le résultat d'une sinusoïde enregistrée avec une résolution de 2, 4 et 16 bits.

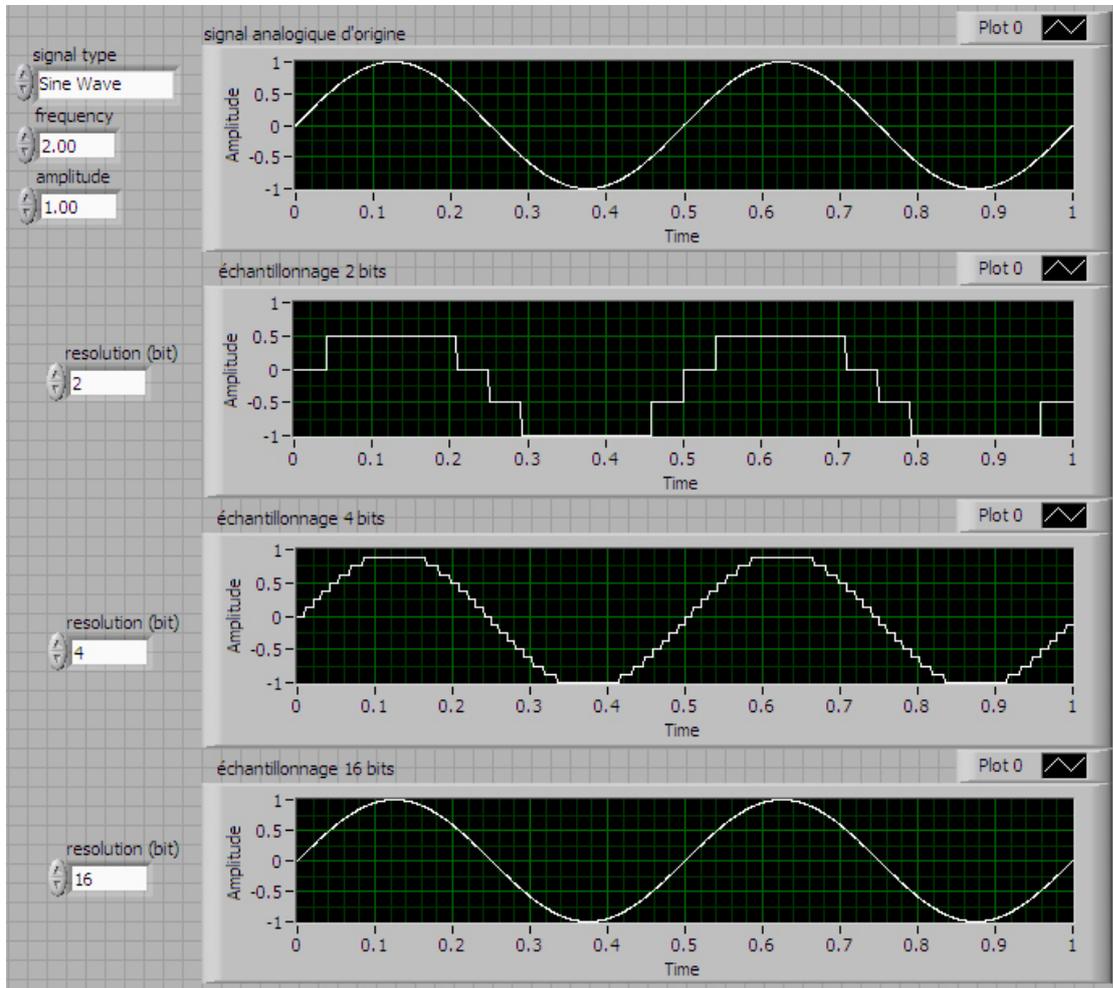


FIG. 1.10 – Comparaison d'un signal sinusoïdal échantillonné avec une résolution de 2, 4 et 16 bits.

Le plus petit changement de signal détectable est lié à la résolution n et à la gamme dynamique V_d de mesure choisie. Le plus petit changement de tension détectable ΔU_{min} est calculé par la relation suivante :

$$\Delta U_{min} = \frac{V_d}{2^n} \quad (1.44)$$

Par exemple, une carte DAQ 12 bits associée à une gamme de mesure de 0 à 0,1 V permet de détecter un changement de $24,4 \mu\text{V}$, alors que la même carte associée à une gamme de mesure de 0 à 10 V ne pourra détecter qu'un changement de 2,4 mV.

Ainsi il est toujours préférable de sélectionner la plus petite gamme de mesure possible afin d'avoir la meilleure précision possible sur les mesures.

Le rapport signal sur bruit (S/B) de la carte DAQ est donné par le rapport entre le plus petit et le plus grand signal qu'elle peut enregistrer. Il s'exprime en décibel. En général tous les bits de la carte DAQ sont significatifs et le rapport devient pour une résolution de n bits :

$$S/B = 20 \log \left(\frac{V_{min}}{V_{max}} \right) = -20 \log (2^n) \quad (1.45)$$

Caractéristiques des cartes DAQ utilisées : Pour nos développements d'instruments présentés dans la suite de ce manuscrit, nous avons choisi deux cartes DAQ, l'une au format de bus PCI pour PC de bureau, la seconde au format de bus PCMCIA. La carte PCI servira aux instruments de laboratoire tandis que la carte PCMCIA sera utilisée pour les mesures de terrain nécessitant un ordinateur portable. Les deux cartes proviennent de la société National Instruments. Leurs caractéristiques sont résumés dans le tableau 1.3.

caractéristiques	carte laboratoire	carte terrain
modèle	PCI-MIO-16E-1	DAQCard-6036E
résolution	12 bits	16 bits
fréq. d'échantillonnage	1,2 MHz	200 kHz
gammes dynamiques	de [0;20mV] à [-10;10V]	de [0;20mV] à [-10;10V]
ΔU_{min}	0,30 μV	4,88 μV
S/B	-96 dB	-72 dB

TAB. 1.3 – Caractéristiques des cartes DAQ choisies pour les mesures en laboratoire et de terrain.

1.3.5.2 Le contrôle des instruments

L'un des objectifs fixés est l'automatisation du détecteur de gaz. Pour la réaliser, il est nécessaire de commander le laser et les instruments de métrologie à l'aide d'un programme informatique (voir paragraphe 1.3.5.3). Différents protocoles de communication PC-instrument sont disponibles. Nos choix se sont arrêtés sur deux protocoles couramment utilisés dans l'industrie et les laboratoires scientifiques :

- le port série - RS232,
- le port IEEE-GPIB.

RS232 : Le port RS232, aussi appelé port série, se trouve sur la plupart des PC. Il peut se présenter sous la forme d'un connecteur 9 ou 25 broches (le nom du connecteur est DB-9 ou DB-25 suivant le nombre de broches). Bien que relativement ancien ce port est encore très utilisé, notamment grâce à sa robustesse et à

sa simplicité, lorsqu'il est nécessaire de transférer des paramètres d'un ordinateur vers un instrument et réciproquement.

Les inconvénients de ce port de communication sont attachés au type de liaison : le débit est limité à ~ 115 kb/s et elle s'effectue point par point, ne permettant la connexion d'un seul instrument par port série disponible sur l'ordinateur. Un ordinateur « classique » ne disposant généralement que d'un unique port série, il est nécessaire d'en installer d'autres notamment par des convertisseurs USB-RS232.

Ce port sera utilisé pour la connexion avec les instruments de métrologie, tels que mesureur de longueur d'onde et contrôleur de pression.

IEEE-GPIB : Le contrôle des lasers se fera par communication IEEE-GPIB. Une interface GPIB à la norme IEEE-488.2 (National Instruments) est installée sur le PC, soit au format de bus PCI ou USB, pour remplir cette fonction. Ce protocole permet le contrôle de plusieurs instruments avec le même port de communication. Le débit atteignant $\sim 1,5$ Mb/s permet une communication rapide avec les sources laser. La vitesse d'accordabilité des sources laser ne sera donc pas affectée par le délai de communication PC - source laser.

1.3.5.3 Le programme informatique

L'instrument doit être pilotable par un ordinateur. Le programme doit permettre l'accès aux ports de communication et commander la carte d'acquisition de données. Pour réaliser cette fonction, nous avons choisi de développer le programme informatique sous l'environnement LabView (National Instruments). Sans entrer dans le détail de la technique de programmation LabView, mais afin de comprendre le principe de ce langage particulier, nous allons exposer ici quelques éléments présentant son fonctionnement.

Principe de LabView : Tout d'abord, en LabView les programmes ne sont pas écrits de manière linéaire comme dans les langages classiques. Les fonctions intégrées au programme, telles qu'addition, soustraction, affichage de valeur, calcul, ... apparaissent sous formes d'icônes interconnectées entre-elles. Un programme « écrit » en LabView est appelé VI, pour Virtual Instrument. Il se compose de deux écrans. Le premier est la face-avant et joue le rôle d'interface avec l'utilisateur. C'est la partie accessible du programme lorsqu'il est en fonctionnement. Il permet de commander différents paramètres, visualiser des graphiques ... Le deuxième écran correspond au diagramme du programme. Il est caché lorsque le programme est lancé. Cette fenêtre comprend différentes fonctions sous forme d'icônes interconnectées, et à chaque icône du diagramme correspond un afficheur sur la

face-avant. Chaque icône du diagramme représente en fait un sous-programme qui possède des entrées et des sorties dont le type (entier, tableau, ...) est défini. Ces sous-programmes sont appelés sous-VI.

Sous-vi de calcul de χ : Un exemple de programme simple écrit sous Labview est présenté par les figures 1.11 et 1.12. La première indique la face-avant du programme tandis que la seconde le diagramme. Ce VI permet de calculer la concentration χ d'un gaz à partir de l'aire intégrée déterminée par l'ajustement d'un profil de raie adéquat sur le spectre expérimental. L'interface utilisateur propose le paramétrage de données telles que la pression, la température, l'intensité de la raie, l'aire intégrée. Le résultat est affiché sur la face-avant. Ce programme pourra être considéré comme un sous-VI du programme de contrôle du spectromètre présenté dans le chapitre suivant.

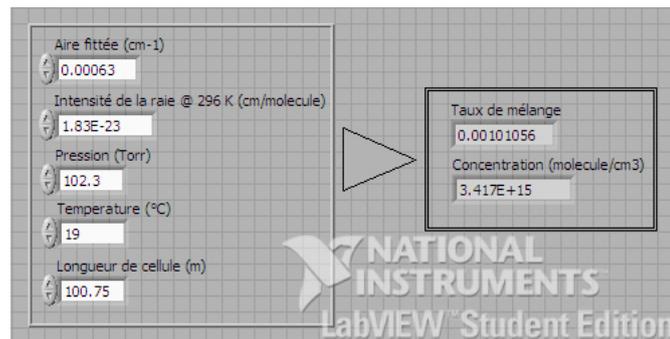


FIG. 1.11 – Face avant du sous-vi de calcul de la concentration.

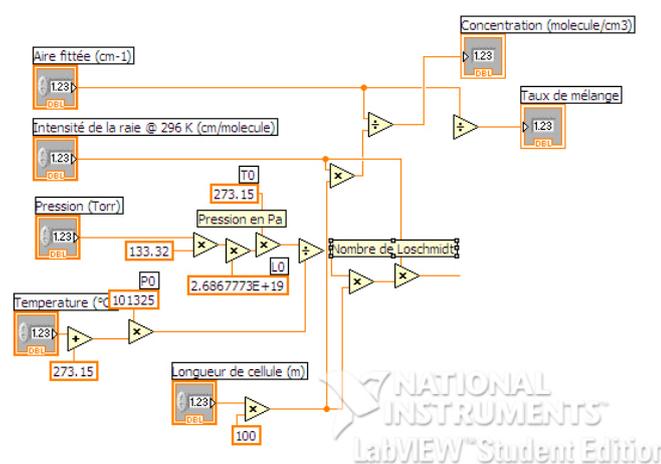


FIG. 1.12 – Diagramme du sous-vi de calcul de la concentration.

1.4 Conclusion

Ce premier chapitre a été l'occasion de poser les principes de bases nécessaires au développement d'un spectromètre - détecteur de gaz. Après avoir exposé les éléments de la spectroscopie atmosphérique, le fonctionnement d'un tel instrument a été détaillé. Nous avons présenté les principales sources lasers actuellement disponibles dans l'infrarouge et utilisables en détection de traces de gaz (DTG). Les différents schémas de détection à haute sensibilité ont également été exposés, puis les éléments techniques du contrôle informatique de l'instrument ont été indiqués.

Dans la suite de ce manuscrit, les spectromètres présentés sont basés sur des sources laser issues de l'industrie des télécommunications : une diode à cavité étendue (ECDL) et deux lasers à fibre dopée, l'une erbium (EDFL) et la seconde ytterbium (YDFL). Ces sources émettent respectivement un rayonnement accordable autour de $1,55 \mu\text{m}$ pour les deux premières et fixe à $1,062 \mu\text{m}$ pour la dernière.

Deux schémas de détection différents sont utilisés. Le premier est basé sur une cellule à réflexion multiple munie de miroirs astigmatiques offrant un parcours optique de 100 m couplée à une détection balancée et une procédure de moyenne des spectres. Nous verrons que cette solution permet d'atteindre une sensibilité ultime de l'ordre de $6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. La seconde méthode, mise en oeuvre au laboratoire de spectrométrie physique (LSP) de Grenoble avec Samir Kassi et Daniele Romanini, est la « cavity ring-down spectroscopy » (CRDS). Cette méthode ultra-sensible atteint une sensibilité de 10^{-11} cm^{-1} .

L'ensemble des programmes de pilotage de ces instruments est développé sous LabView.

Chapitre 2

Développement d'un détecteur de traces de gaz transportable basé sur une diode laser à cavité étendue (ECDL) fonctionnant à $1,55 \mu\text{m}$

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons mettre en pratique les principes exposés précédemment afin de réaliser un spectromètre permettant des études spectroscopiques et la détection multi-polluants.

Les travaux de développement d'instruments de mesure de polluants par spectroscopie d'absorption basés sur des diodes laser à cavité externe (ECDL) reportent des résultats intéressants [47, 48, 49, 50, 51, 52, 53]. Dans la référence [48], l'équipe de M.W. Sigrist et al. utilise une ECDL commerciale (Photonetics Tunics BT 1600) accordable de 1550 à 1660 nm et de pureté spectrale de l'ordre de 150 kHz pour la détection de CO, CO₂, CH₄ et C₂H₂. Leur système de détection est basé sur des mesures photoacoustiques dans une cellule à réflexions multiples de type Herriott sur laquelle 16 micros sont intégrés. Ce système permet la mesure du rapport isotopique ¹³CO₂/¹²CO₂ naturel. Cette équipe a déterminée un rapport de $(1,15 \pm 0,08) \%$, qui est en bon accord avec la valeur de la littérature (1,12 %). Une équipe canadienne [49], L.H. Xu et al., a réalisé un système basé sur une ECDL couplée à une cellule multipassage de type White dont le chemin optique atteint 29 m. Un spectre large bande de NH₃, comparable à un spectre TFIR, a été réalisé de 6460 à 6522 cm⁻¹. Ce spectre a permis l'étude spectroscopique des bandes ($\nu_1 + \nu_3$) et $2\nu_3$ de ce cette molécule.

Ces résultats nous ont motivés à développer un spectromètre basé sur une diode télécom performante pour la réalisation de détection multi-composés à l'état de traces dans la gamme spectrale des télécommunications optiques (1500 à 1640 nm).

2.2 Description du spectromètre transportable basé sur une ECDL

2.2.1 Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif expérimental du spectromètre que nous avons développé pour des applications à la détection de traces de gaz d'intérêt atmosphérique est illustré à la figure 2.1. L'ensemble est monté sur une tablette optique de dimensions $60 \times 60 \text{ cm}^2$. La source laser est un modèle de diode laser à cavité étendue (ECDL) employée généralement dans l'industrie des télécommunications optiques. Le modèle utilisé est un Tunics-Plus qui a été développée par la société NetTest. L'ECDL émet un rayonnement monomode longitudinal continûment accordable de 1500 à 1640 nm, qui couvre les bandes C et L des télécommunications, avec une puissance optique atteignant 5 mW. Cette source laser permet une accordabilité continue en longueur d'onde, sans saut de mode, sur l'ensemble de la gamme spectrale couverte, avec une résolution de l'ordre de $0,001 \text{ nm}$ ($\sim 4.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). La largeur d'émission laser est inférieure à 1 MHz (voir paragraphe 2.2.2.2). La sortie optique de l'ECDL est munie d'un port de connection fibré de type FC, ainsi le rayonnement optique est guidée par une fibre monomode gainée 3 mm et terminée par un connecteur FC/APC (Angle Polished Connector) présentant un angle de terminaison incliné de 8° par rapport à la direction de propagation afin d'éviter les phénomènes d'interférences de type Fabry-Perot.

La puissance optique émise (P_0) par la source est divisée par un coupleur fibré 50/50 (ACCELINK). L'onde guidée principale ($0,5 P_0$) est couplée dans l'espace libre par l'intermédiaire d'un collimateur fibré au format « pigtailed » (Oz Optics) muni d'une lentille GRIN (GRadient INdex) de distance focale 4,7 mm, ce qui correspond à un diamètre de faisceau de 1 mm. Ce faisceau collimaté est couplé dans une cellule multipassage (New Focus - modèle 5612). Cette cellule présente un trajet optique de 100 m et un volume réduit de 3,2 L grâce à une configuration de type Herriott. Ses dimensions sont de $65 \times 17 \times 15 \text{ cm}^3$. La pression à l'intérieur de la cellule est mesurée par un capteur de pression (MKS - modèle 640) dont la gamme de mesure est de 200 Torr. La valeur de la pression est envoyé à l'ordinateur de contrôle par l'intermédiaire d'un protocole de communication de

type RS232 vers USB. Le signal optique transmis par la cellule multipassage est focalisé sur le canal principal d'un photo-détecteur InGaAs balancé (New Focus - modèle Nirvana 2017). La seconde partie de la puissance optique est divisée par un coupleur 90/10 (ACCELINK) pour avoir un signal de référence ($0,05 P_0$). Ce faisceau de référence est dirigé sur le canal secondaire du photo-détecteur balancé muni d'un réceptacle FC. La dernière partie de la puissance optique ($0,45 P_0$) est dirigée vers un mesureur de longueur d'onde (Burleigh - modèle WA-1500) dont la résolution des mesures est de 10^{-4} nm et la précision absolue atteint 20 MHz. Les valeurs mesurées de la longueur d'onde sont envoyées à l'ordinateur de contrôle par le port RS232. Les puissances optiques reçues par le mesureur de longueur d'onde et le canal référence du détecteur balancé sont ajustées par deux atténuateurs variables fibrés 0 - 40 dB (ACCELINK - réglage par vis avec une résolution de 0,1 dB [0~20dB] et 0,3 dB [20~40 dB]). On peut noter que l'ensemble des composants fibrés utilisés est fixé dans un boîtier muni de connecteur FC, afin de les protéger, principalement lors de manipulations de terrain.

L'ensemble du spectromètre (contrôle du laser, acquisition des données) est contrôlé par un ordinateur PC via un programme écrit en langage LabView (voir paragraphe 2.2.7).

Avant chaque acquisition de spectres, la cellule multipassage est mise sous vide par une pompe à membrane à deux étages (KNF Neuberger - modèle N 85.3 KTE) dont le débit atteint $5 \text{ Nl}\cdot\text{min}^{-1}$. Ensuite l'échantillon de gaz à analyser est introduit dans la cellule jusqu'à atteindre une valeur de pression désirée.

2.2.2 La source ECDL

2.2.2.1 Description de la source ECDL

La source laser accordable en longueur d'onde utilisée dans notre spectromètre est une diode laser à cavité externe (ECDL) [54, 55]. Cette source a été développée par la société NetTest - modèle TUNICS-Plus 3642 HE CL. La figure 2.2 présente le panneau de la face avant de l'ECDL. Ce panneau permet d'accéder directement à l'ensemble des réglages de ce laser.

Cette source est composée d'une diode laser montée dans une configuration de cavité externe de type Littman-Metcalf [50, 56, 57, 58] modifié permettant l'accordabilité continue de la longueur d'onde dans la gamme 1500 à 1640 nm sans saut de mode, et avec une pureté spectrale excellente (de l'ordre de 150 kHz). La

conception optique de la cavité externe de ce laser est schématisée à la figure 2.3. Le double passage par le réseau permet une dispersion maximale et la faible longueur de la cavité permet de maximiser l'espacement entre les modes longitudinaux, ce qui permet d'obtenir une émission laser de grande pureté spectrale avec un régime de fonctionnement monomode longitudinal.

De plus cette conception repose sur l'utilisation d'un dièdre rétro-rélecteur, opérant comme un coin de cube, qui permet de corriger les petits désalignements optiques et d'avoir une cavité « auto-alignée », ce qui améliore la stabilité de ce type de source laser. La stabilité est également obtenue par la réalisation de la tête laser en Invar (métal à très faible dilatation thermique $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{C}^{-1}$).

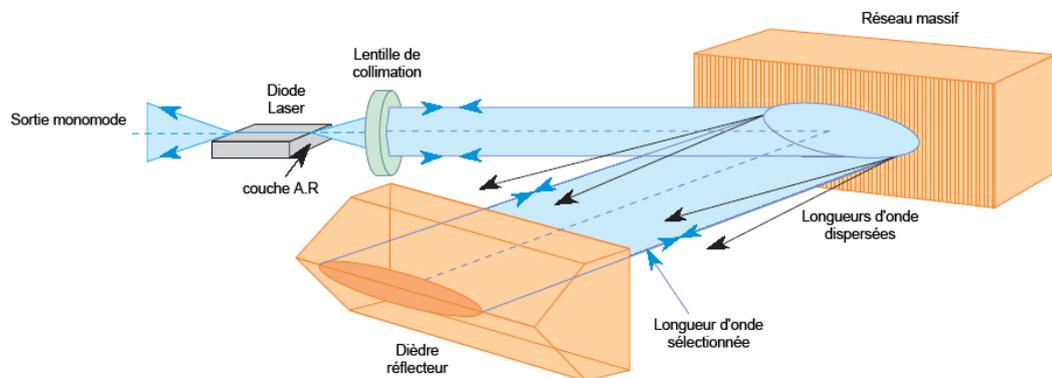


FIG. 2.3 – Conception optique de la cavité externe de l'ECDL Tunics-Plus [59].

Les caractéristiques de cette source laser sont résumées dans le tableau 2.1.

Caractéristiques	Données constructeur
Couverture spectrale sans saut de mode @ 0 dBm	1500 - 1640 nm
Puissance maximale	6 dBm ($\sim 5 \text{ mW}$)
Stabilité en puissance	$\pm 0,01 \text{ dB}$
Précision absolue sur λ	$\pm 0,04 \text{ nm}$
Répétabilité en λ	$\pm 0,005 \text{ nm}$
Résolution en λ	0,001 nm
Pureté spectrale	$\sim 150 \text{ kHz}$
Rapport de suppression des modes	$> 45 \text{ dB}$
Rapport Signal sur ASE	$> 55 \text{ dB}$

TAB. 2.1 – Caractéristiques de l'ECDL Tunics-Plus.

On peut noter également que la sortie laser est protégée par un isolateur optique et le connecteur de sortie fibrée est du type FC/APC, contribuant à la très bonne

pureté spectrale en protégeant le laser des possibles interférences optiques liées aux composants placés après cette source.

Au regard du tableau 2.1, les propriétés du Tunics-Plus en font une source très intéressante pour la spectroscopie appliquée.

2.2.2.2 Caractérisation spectrale de la source

La couverture spectrale : L'ECDL permet de couvrir l'ensemble de la gamme spectrale de 1500 à 1640 nm. La figure 2.4 présente les spectres pour différentes longueurs d'onde d'émission du laser et confirme cette large couverture spectrale. Ces courbes ont été enregistrées à l'aide d'un analyseur de spectres optiques (ANDO - modèle AQ6315-A) devant lequel était placé un atténuateur variable fibré afin de ne pas dépasser -5 dBm de puissance admise par l'appareil. Les spectres ont été enregistrés pour des puissances de sortie du laser de 3 mW (4,77 dBm) exceptées pour les deux longueurs d'onde extrêmes, 1500 et 1640 nm, ne permettant pas de générer plus de 0,76 mW (-1,20 dBm) et 2,74 mW (4,37 dBm) respectivement.

On constate que les spectres obtenus pour chaque longueur d'onde présentent un bruit de fond relativement faible sur toute la gamme spectrale, et que l'émission est monomode longitudinale. Le fond de bruit discernable sur ces spectres est principalement dû au phénomène d'émission spontanée amplifiée (ASE) dans ce type de laser. Le rapport signal sur bruit (S/B) est environ constant quelque soit la longueur d'onde émise et est relativement élevé, de l'ordre de 55 dB (3.10^5) à 65 dB (3.10^6) (valeurs en accord avec les données constructeur), ce qui permet de considérer que la contribution de l'ASE au rapport S/B de cette source est négligeable, propriété très intéressante pour les applications en spectroscopie.

L'émission spontanée amplifiée (ASE) : La figure 2.4 a mis en évidence un très faible bruit de fond sur les spectres d'émission laser pour une puissance de l'ordre de 3 mW. Ce fond est environ identique quelque soit la longueur d'onde d'émission, laissant donc supposer que l'ASE de cette source est quasi-indépendante de la longueur d'onde émise. Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à la dépendance de l'ASE en fonction de la puissance émise. La figure 2.5 montre les spectres enregistrés sur l'ensemble de la couverture spectrale pour une longueur d'onde d'émission de 1570 nm, ceci pour différentes puissances optiques : de 0,02 mW à 4,60 mW. On constate que le niveau d'ASE n'est pas significativement modifié par la puissance émise. Un rapport S/B environ constant, de ~ 65 dB, est observé.

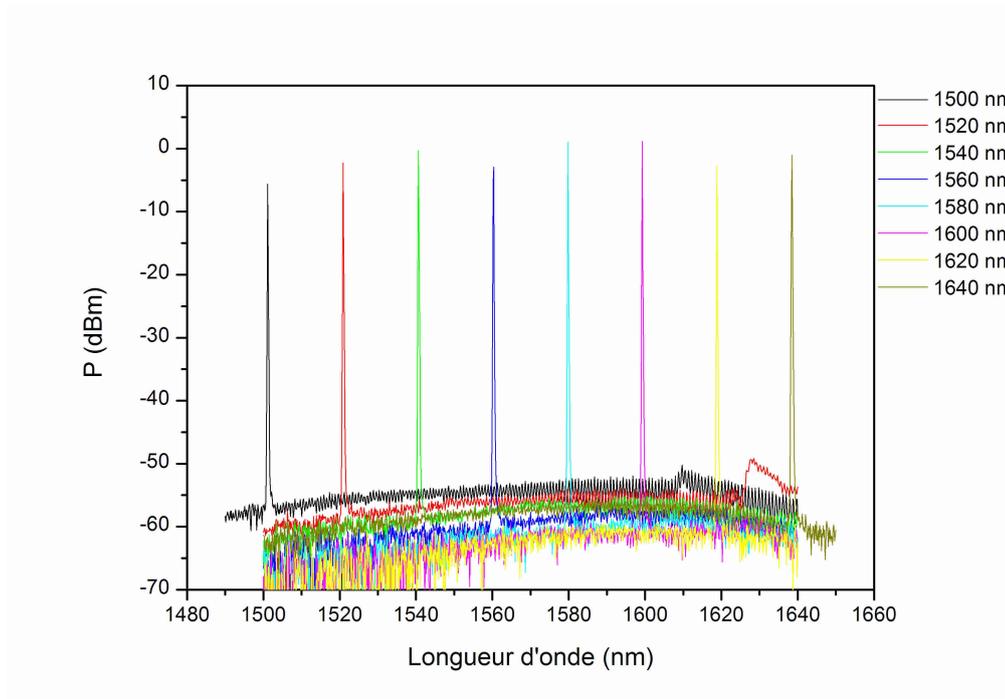


FIG. 2.4 – Spectres enregistrés pour différentes longueurs d'onde d'émission de l'ECDL.

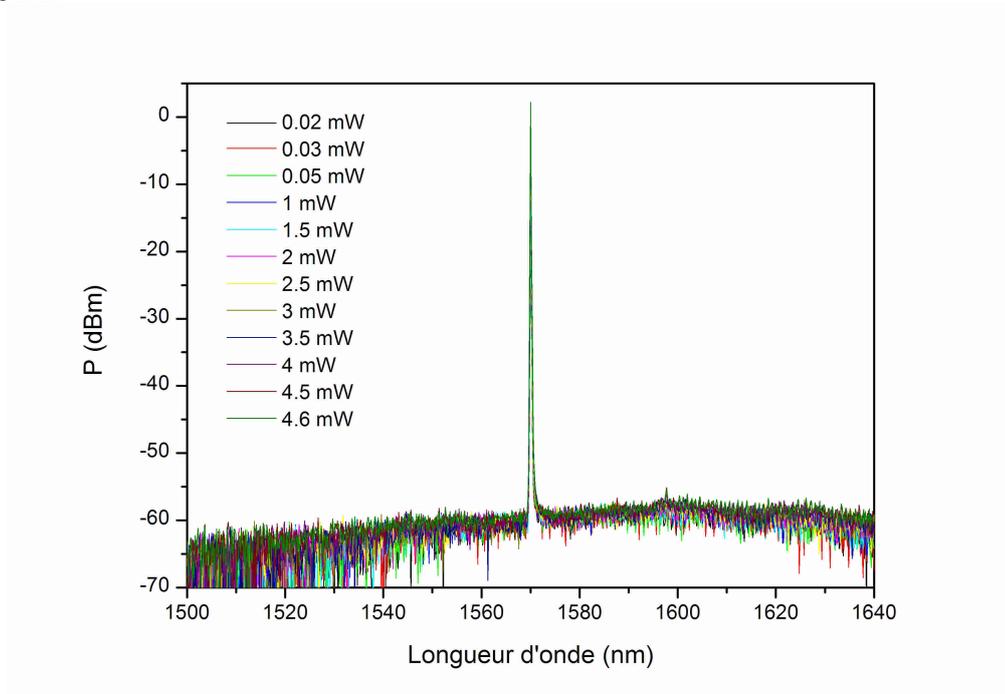


FIG. 2.5 – Evolution de l'ASE en fonction de la puissance émise.

Pureté spectrale : La pureté spectrale de cette source ECDL a été déterminée par hétérodynage. En effet, un battement entre deux lasers permet de déterminer la largeur spectrale instantanée, ou pureté spectrale, des lasers si leur pureté spectrale respective sont du même ordre de grandeur. Le battement entre le laser ECDL et un laser à fibre dopée erbium (EDFL) (ELT-1-CL-SF-LP, IPG LASER GmbH) a été réalisé sur un détecteur InGaAs rapide (DET 410, THORLABS, temps de montée de 5 ns). Les lasers ayant des puissances optiques P_{ECDL} et P_{EDFL} aux fréquences ν_{ECDL} et ν_{EDFL} , un courant $i(t)$ est créé par la photodiode :

$$i(t) = \sqrt{P_{ECDL} \cdot P_{EDFL}} \cdot \sin(\nu_{batt} \cdot t) \quad (2.1)$$

avec $\nu_{batt} = |\nu_{ECDL} - \nu_{EDFL}|$ la fréquence de battement

Le spectre de la note de battement a été enregistré par un analyseur de spectres RF (HP Agilent ESA-L1500A, bande passante : 9 kHz à 1,5 GHz) sur une gamme spectrale de 250 MHz avec une résolution de 300 kHz sans aucune procédure de moyennage. Ce spectre permet de mesurer la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la note de battement centrée à ν_{batt} , largeur qui correspond au produit de convolution des largeurs spectrales des deux lasers. La note de battement obtenue est présentée à la figure 2.6. D'après cette mesure la pleine largeur à -3 dB de cette note est de l'ordre de 570 kHz. La résolution de l'enregistrement (300 kHz) limite la précision de cette mesure mais une valeur de la largeur spectrale instantanée de l'ECDL inférieure à 570 kHz est estimée. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle annoncée par le constructeur (150 kHz). Comparativement aux largeurs Doppler dans cette gamme spectrale, de l'ordre de 450 MHz, cette excellente pureté spectrale permet de négliger la fonction d'appareil. Les largeurs de raies moléculaires ne seront pas modifiées par la largeur d'émission laser, ainsi nous ne tiendront pas compte de fonction d'appareil dans toute la suite des études portant sur ce spectromètre.

2.2.3 La cellule multipassage

Afin de bénéficier d'une bonne sensibilité de détection, une cellule à réflexions multiples (New Focus - modèle 5612) est intégrée au dispositif expérimental. Cette cellule présente un parcours optique de 100 m pour des dimensions réelles de $65 \times 17 \times 15 \text{ cm}^3$ et un volume de 3,2 L.

La conception de cette cellule est basée sur une configuration de Herriott modifiée. La configuration de Herriott utilise deux miroirs sphériques séparés d'une distance correspondant approximativement à leur rayon de courbure. Ce type de

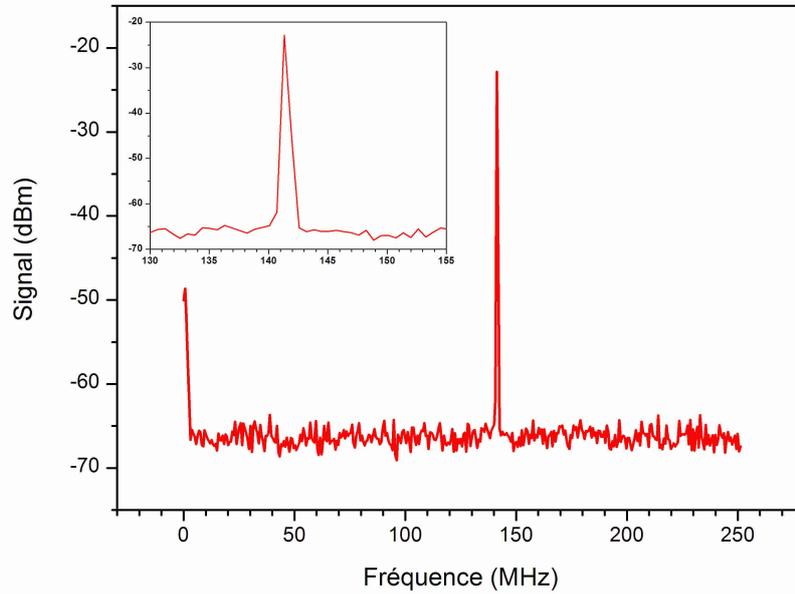


FIG. 2.6 – Note de battement réalisée entre l’ECDL et un laser à fibre dopée erbium (EDFL). La largeur à -3 dB est estimée à ~ 570 kHz.

cellule produit une disposition circulaire ou elliptique des tâches laser sur les miroirs. Des travaux réalisés par J.B. McManus et al. [37] reportent que l’utilisation de miroirs astigmatiques (Herriott modifié) permet d’obtenir un parcours optique plus long pour un volume de cellule fixé. Ainsi les miroirs équipant notre cellule ont des rayons de courbures qui varient d’environ 10 % suivant deux axes orthogonaux du plan des miroirs.

Le faisceau laser est couplé à l’intérieur de la cellule par un trou au centre du miroir avant dont le diamètre est de 4,3 mm. Le faisceau entre dans le plan horizontal de la cellule avec un angle par rapport à l’axe optique de la cellule de 3 à 4°. Le faisceau subit alors 91 réflexions sur le miroir du fond (et 90 réflexions sur le miroir avant) avant de ressortir par le même trou situé au centre du miroir avant. Le faisceau parcourt 182 passages dans la cellule.

Les miroirs sont réalisés à partir de substrats d’aluminium et de plaqué-nickel avec un revêtement en argent. Le coefficient de réflexion de ces miroirs est de plus de 99 % dans la gamme spectrale de 3 μm à 10 μm , et d’environ 98 % de 1 μm à 3 μm . La transmission de la cellule peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$T = R^N \quad (2.2)$$

où R est le coefficient de réflexion des miroirs et N le nombre de réflexions sur les miroirs.

Dans notre cas, nous avons 182 réflexions, et nous travaillons autour de $1,55 \mu\text{m}$, soit un coefficient de réflexion de l'ordre de 98 %, ce qui donne une transmission d'environ 2,6 %.

La cellule est assemblée sur un plateau en aluminium anodisé. Les miroirs sont placés à l'intérieur d'un tube de verre (borosilicate) fixé à des supports en aluminium anodisé. L'étanchéité est assurée par des joints toriques en Viton (résistant à la plupart des composés corrosifs). Le faisceau laser entre dans la cellule par une fenêtre en CaF_2 (fluorure de calcium) inclinée légèrement par rapport à l'axe optique afin d'éviter les effets Péroto-Fabry.

L'alignement optique de cette cellule est réalisé par l'intermédiaire d'une diode laser fibrée délivrant 5 mW à 635 nm (Newport - modèle LPM-635, alimentée par une pile 9V) qui est connectée au collimateur fibré à la place de l'ECDL. Pour faciliter cet alignement une lentille convergente de distance focale $f = 1000 \text{ mm}$ est positionnée de manière à focaliser le faisceau approximativement au centre de la cellule, ceci afin d'observer plus facilement les tâches laser sur les miroirs. Lorsque la cellule est correctement alignée avec le faisceau laser incident, les tâches laser visibles sur les deux miroirs forment les figures représentées sur le schéma 2.8.

La figure 2.7 montre la disposition des éléments optiques permettant le couplage du faisceau issu de l'ECDL dans la cellule multipassage. Un collimateur fibré (C.F.) permet de coupler le faisceau laser issu de la fibre optique dans l'espace libre. Des diaphragmes positionnés sur le chemin optique permettent de repérer le parcours du faisceau infrarouge et facilitent les ajustements optiques. Un miroir plan 1/2 pouce dirige le faisceau vers la fenêtre d'entrée de la cellule. Le faisceau est focalisé approximativement au centre de la cellule. Puis le faisceau transmis sortant par la même fenêtre est récupéré par un miroir plan 1/4 de pouce afin de le focaliser sur le canal principal du détecteur balancé (D.B.).

La longueur de parcours optique étant un paramètre pris en compte pour la détermination de concentration, il est nécessaire de connaître avec précision sa valeur. Cette distance a été vérifiée par voie spectroscopique : la loi de Beer-Lambert permet de déterminer la longueur d'interaction L si tous les autres paramètres sont connus. Ainsi en sélectionnant une transition dont l'intensité S est bien connue, et que la température T , la pression P et la concentration χ du gaz sont également connues avec précision alors il est possible d'en déduire L à partir de la relation 2.3 :

$$L = \frac{A}{\chi \cdot S \cdot L_N} \quad (2.3)$$

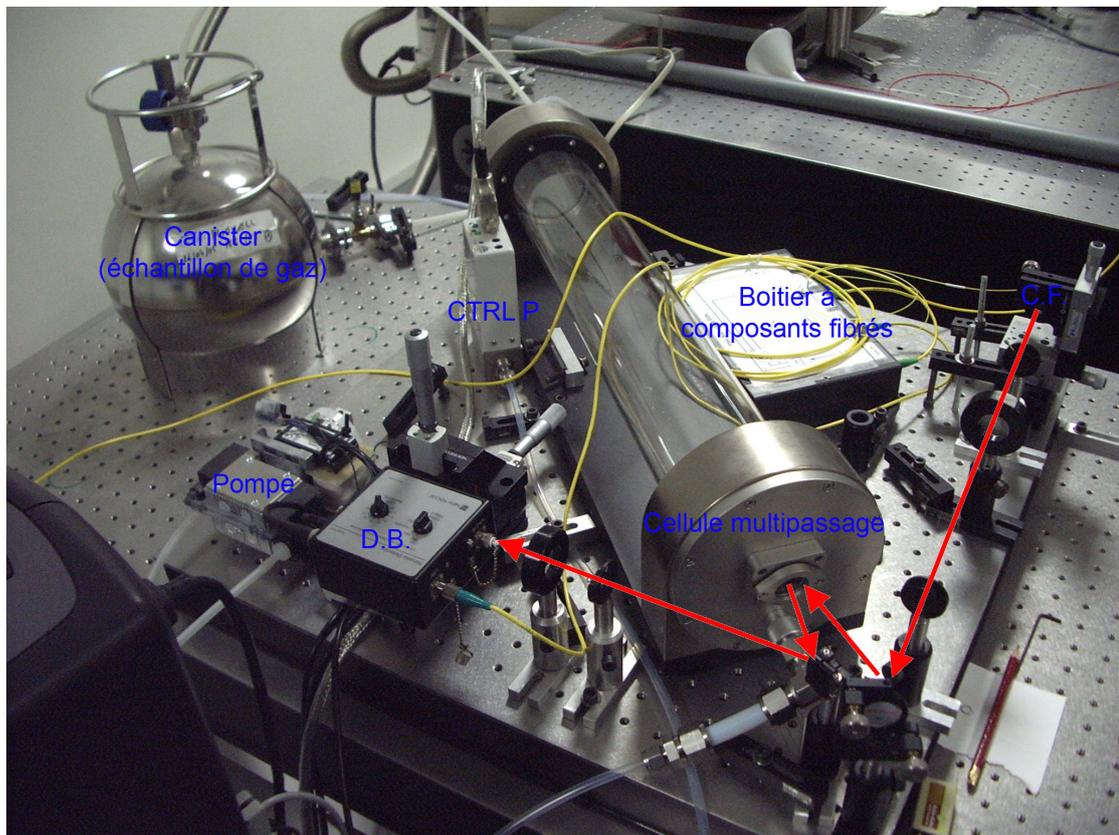


FIG. 2.7 – Dispositif expérimental placé sur une tablette optique de $60 \times 60 \text{ cm}^2$. Le faisceau laser issu de l'ECDL est guidé par fibre optique, il traverse le boîtier de composants fibrés permettant la répartition de la puissance vers le détecteur balancé (D.B.) et le λ -mètre puis est couplé dans l'espace libre par un collimateur fibré (C.F.). Le faisceau est dirigé vers la fenêtre d'entrée de la cellule multipassage. Après un parcours de 100 m, le faisceau ressort par la même fenêtre est focalisé sur le canal principal du détecteur balancé. Le pompage de la cellule est réalisé par une pompe à membrane et l'échantillon de gaz à analyser provient d'un canister. La pression à l'intérieur de la cellule est contrôlée par un capteur de pression (CTRL P) permettant de travailler soit à pression fixe soit en flux.

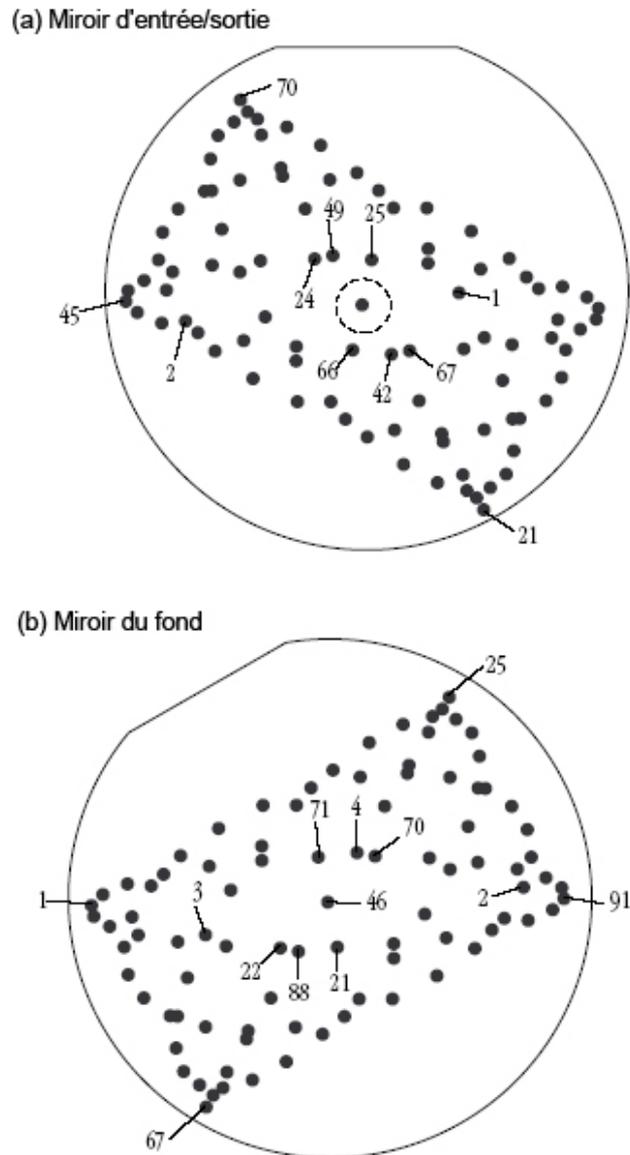


FIG. 2.8 – Dispositions des tâches laser sur les miroirs avant et fond de la cellule multipassage New Focus - 5612 [37].

où \mathcal{A} , χ , S et L_N sont respectivement l'absorbance intégrée sous la raie, le taux de mélange (appelé concentration par abus de langage), l'intensité de la raie (issue de base de données spectroscopiques telles que HITRAN) et le nombre de Loschmidt à la pression P et la température T .

Pour effectuer cette vérification, l'acétylène, étant une molécule très étudiée dans notre gamme spectrale, a été choisie. La raie $P_f(30)$ de la bande chaude (101101)u - (000101)g a été enregistrée à une pression de 7,30 mbar, à la température de 292 K, et pour une concentration de 100 % de C_2H_2 . La figure 2.9 présente le résultat obtenu. L'aire issue de l'ajustement d'un profil de Voigt dont la largeur Doppler est fixée à sa valeur théorique est relevée pour déterminer la longueur d'interaction optique L . Une valeur de $(100,75 \pm 1,40)$ m a été déterminée.

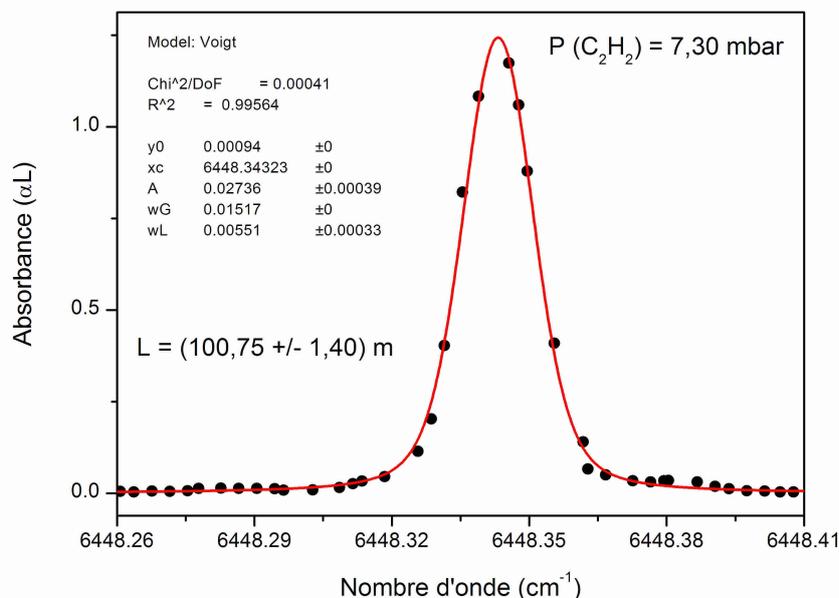


FIG. 2.9 – Vérification de la longueur de parcours optique de la cellule multipassage.

2.2.4 Le système de pompage

2.2.4.1 La pompe à membrane

Le vide de la cellule multipassage est réalisé par une pompe à membrane (KNF Neuberger - modèle N 85.3 KTE). Le débit atteint $5 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ (Nl pour « Normal litre »). On peut noter que les gaz étant compressibles, donner le volume d'une quantité d'air n'a aucun sens si l'on ne précise pas la pression et la température

de ce volume. Ainsi l'unité NI, pour « Normal litre », est définie pour un volume de 1 l de gaz dans les conditions normales, c'est-à-dire à 20 °C et à pression atmosphérique. Les dimensions de cette pompe sont extrêmement réduites, $134 \times 110 \times 70 \text{ mm}^3$ pour un poids de 1,25 kg. Le moteur est alimenté par la tension secteur 220V/50Hz, et sa puissance est de 65 W. Cette pompe est une version anti-corrosion : la tête de pompe est usinée en Ryton (PPS), la membrane est revêtue de PTFE et les clapets sont en Kalrez (FFPM).

La conception des pompes à membrane repose sur un mouvement alternatif de la membrane impliqué par le couple bielle/excentrique monté sur l'arbre moteur. Ce mouvement combiné avec les clapets d'aspiration et de refoulement provoque l'effet de pompage (voir figure 2.10).

Ainsi l'avantage principal de ce type de pompe est que la chambre de compression est séparée hermétiquement de la mécanique d'entraînement par la membrane. Ces pompes véhiculent alors les gaz sans les polluer et sans modifier leur composition chimique. De plus leur conception est 100 % sans huile, ce qui élimine complètement le problème de pollution aux hydrocarbures du gaz à analyser.

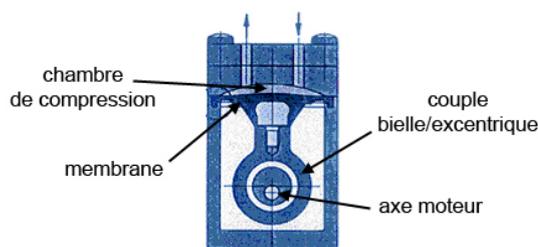


FIG. 2.10 – Schéma de fonctionnement d'une pompe à membrane.

2.2.4.2 Le contrôleur de pression

La pression du gaz à l'intérieur de la cellule est mesurée et régulée par un contrôleur de pression MKS 640A. Ce contrôleur est constitué d'un capteur à effet capacitif (Baratron), la capacité électrique varie en fonction de la déformation d'une membrane proportionnellement à la pression à laquelle elle est soumise, d'une vanne à fermeture proportionnelle et de l'électronique de contrôle. Il permet soit de travailler en circuit fermé, dans ce cas il mesure la pression à l'intérieur de la cellule, soit en flux, dans ce cas il régule l'ouverture de la vanne afin de conserver une pression constante à l'intérieur de la cellule. La gamme de mesure va jusqu'à 200 Torr avec une résolution de 10^{-2} Torr. La précision de mesure annoncée est de 0,5 %. L'unité de contrôle dispose d'un port de communication informatique au format série (RS232) afin de transférer les mesures de pression à un ordinateur.

2.2.5 Le mesureur de longueur d'onde

La référence interne de l'ECDL permet une précision absolue sur la mesure de longueur d'onde de l'ordre de $\pm 0,04$ nm. Cette précision n'est évidemment pas suffisante pour le positionnement correct sur un spectre moléculaire. Un mesureur de longueur d'onde (λ -mètre) a donc été ajouté au dispositif expérimental pour pouvoir déterminer avec précision la position des raies observées. L'instrument utilisé, le Burleigh - WA1500, permet une mesure absolue de la longueur d'onde émise par la source laser avec une erreur maximale de l'ordre de $\pm 10^{-7}$, soit une précision absolue de l'ordre de 20 MHz. La résolution des mesures est quant à elle de 10^{-4} nm. Cette précision est atteinte grâce à l'intégration d'un laser HeNe monomode stabilisé qui est étalonné avec une précision supérieure à ± 50 MHz par rapport à la raie centrale de Ne. Le principe de fonctionnement de ce λ -mètre repose sur le comptage de franges d'interférence produites par la source laser incidente dans un système d'interféromètre de Michelson balayable. Simultanément, l'instrument compte les franges produites par le laser HeNe intégré. La longueur d'onde λ du laser ECDL est alors déterminée par le rapport des franges comptées :

$$\lambda = \frac{m_0 n_\lambda}{m n_0} \lambda_0 \quad (2.4)$$

où : m_0 , m , n_λ , n_0 , λ_0 sont respectivement le nombre de franges produites par le laser HeNe interne, le nombre de franges produites par le laser incident (l'ECDL), l'indice de réfraction de l'air à la longueur d'onde du laser ECDL, l'indice de réfraction de l'air à la longueur d'onde du laser HeNe, et la longueur d'onde du laser HeNe stabilisé.

Sa bande passante qui s'étend de 600 nm à 1800 nm permet d'avoir une référence absolue sur la totalité des spectres enregistrés avec la source ECDL.

De plus cet instrument de métrologie dispose d'une entrée optique fibrée pour connecteur FC, ce qui nous permet une connexion de type « plug & play ». Un port de communication informatique au format RS232 permet le transfert des mesures à un ordinateur. Les mesures sont effectuées avec une fréquence de 1 Hz.

2.2.6 Le schéma de détection

2.2.6.1 Principe du schéma de détection utilisé

Le schéma de détection choisi pour notre spectromètre est basé sur un détecteur balancé associé à une procédure permettant de réaliser la moyenne d'un grand nombre échantillons du signal de transmission enregistré pour chaque valeur de longueur d'onde afin d'obtenir une sensibilité de détection satisfaisante (inférieure à 10^{-7} cm⁻¹). L'analyse des résultats obtenus par cette procédure de moyenne est

détaillée dans le paragraphe 2.3.3. Pour chaque pas en longueur d'onde du laser, la tension issue du photodétecteur est échantillonnée pendant un temps d'intégration fixé (typiquement 500 ms) avec une fréquence jusqu'à $1,2 \cdot 10^6$ éch/s. La moyenne des valeurs mesurées est ensuite calculée, donnant ainsi la valeur du signal de transmission $T(\lambda)$ correspondant à la longueur d'onde λ émise par le laser, puis cette procédure est répétée jusqu'à la longueur d'onde finale du spectre désiré.

L'un des avantages de cette solution réside dans la non nécessité d'emploi d'éléments supplémentaires au dispositif expérimental (tel qu'un amplificateur à détection synchrone par exemple), permettant de conserver un montage compact et simple tout en présentant une bonne sensibilité de détection.

2.2.6.2 La détection balancée

La technique de la détection balancée a été développée afin d'éliminer le bruit d'ordre technique (lié aux appareillages) et en particulier le bruit d'intensité laser, ceci pour approcher la limite fondamentale du bruit de photon. En mesurant simultanément la puissance laser avec et sans absorption moléculaire, le bruit de mode commun peut être soustrait et les faibles absorption peuvent sortir du bruit. Dans la littérature, plusieurs approches de la détection à deux faisceaux ont été mises en oeuvres [60, 61, 62, 63].

Principe de fonctionnement du détecteur balancé : Le détecteur balancé utilisé est un photo-détecteur Newfocus Nirvana 2017. Deux photodiodes InGaAs aux caractéristiques strictement identiques sont intégrées à ce dispositif. L'une reçoit le faisceau optique ayant traversé la cellule contenant le gaz absorbant, elle est appelée photodiode « signal », l'autre mesure l'évolution de la puissance laser au cours du balayage en longueur d'onde, elle est appelée photodiode « référence ». L'entrée optique de référence est munie d'un réceptacle FC afin d'y connecter directement une fibre optique. Ainsi la branche référence est simplement créée à l'aide d'un coupleur fibré connecté à la sortie fibrée du laser ECDL.

Les deux modes utilisés sont le mode « signal » et le mode « balancé ». La tension de sortie du détecteur, A , peut être exprimée par la relation suivante (voir figure 2.11) :

$$A = (I_S - g \cdot I_R) \cdot R_f \quad (2.5)$$

où I_S , I_R , R_f et g sont respectivement le courant produit par la photodiode signal, le courant de la photodiode référence, la résistance de contre-réaction, et le coefficient de séparation de courant qui décrit la proportion du courant référence pris en compte dans la branche de soustraction (I_{sub}).

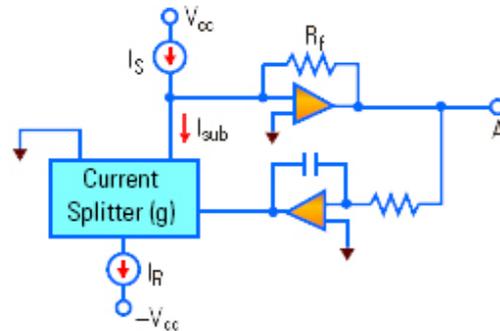


FIG. 2.11 – Schéma électrique du détecteur balancé.

En mode signal, g est nul, aucun courant ne vient de la branche de soustraction. La sortie A est simplement l'amplification du photo-courant issu de la photodiode signal.

En mode balancé, g vaut 1, le photo-courant issu de la photodiode référence est pris en compte. Le photo-détecteur se comporte en détecteur balancé, le bruit laser est ainsi annulé si les courants issus des deux photodiodes sont égaux.

Caractéristiques du détecteur : Les caractéristiques de ce détecteur sont résumés dans le tableau 2.2. Les données les plus importantes caractérisant ce détecteur sont la bande passante, 125 kHz, sa sensibilité, 1 A/W, son gain, 1.10^6 V/A et la puissance minimale détectable rapportée à la seconde (NEP), $3 \text{ pW/Hz}^{1/2}$.

Caractéristiques	Valeurs
Gamme spectrale de détection	800 - 1700 nm
Bande passante à 3 dB	125 kHz
Temps de montée	$3 \mu\text{s}$
Efficacité de conversion	1.10^6 V/W
Sensibilité	1,0 A/W
Gain	1.10^6 V/A
Impédance de sortie	100 Ω
NEP	$< 3 \text{ pW/Hz}^{1/2}$
Puissance cw de saturation	0,5 mW
Type de photodiode	InGaAs/PIN
Diamètre du détecteur	1,0 mm

TAB. 2.2 – Caractéristiques du détecteur balancé Newfocus Nirvana 2017.

Ce détecteur, en mode signal ou balancé, présente un NEP relativement faible ($< 3.10^{-12} \text{ W/Hz}^{1/2}$), qui couplé à une procédure de moyenne de 600.10^3 échantillons en 500 ms pour chaque point du spectre, permet d'observer des absorptions relativement faibles, de l'ordre de $8.10^{-2} \%$ (évaluée à 3 fois l'écart-type du bruit) (voir

figure 2.12).

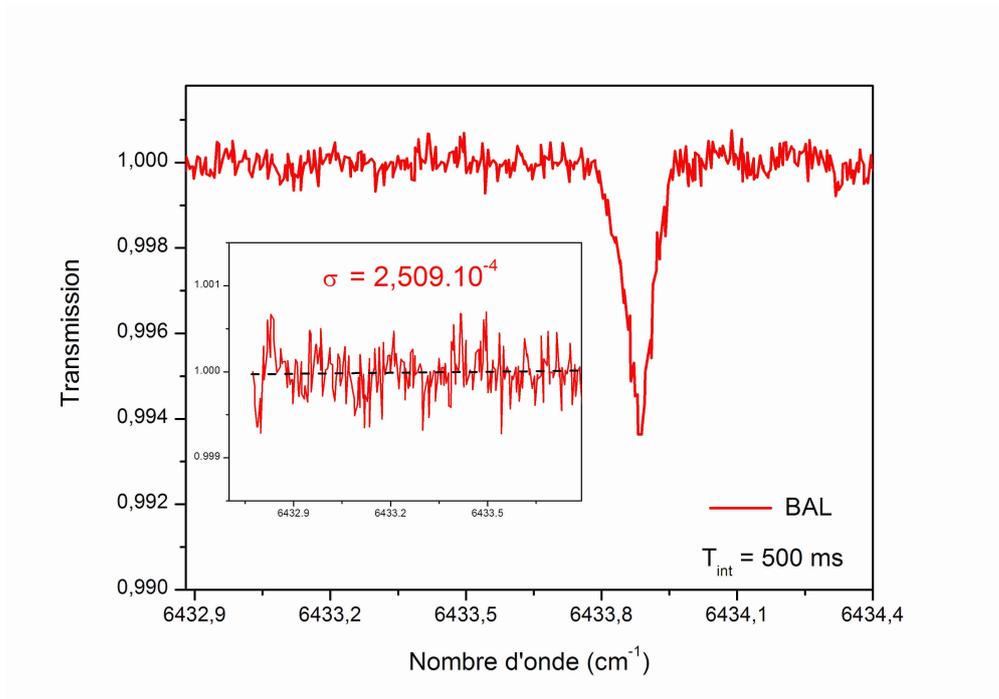


FIG. 2.12 – Enregistrement d'une faible raie de H₂O. L'absorption observée est de l'ordre de 0,6 %. A partir du bruit mesuré sur la ligne de base, une absorption minimale, estimée à 3 fois l'écart-type du bruit, de l'ordre de $8 \cdot 10^{-2}$ % semble mesurable.

2.2.7 Contrôle informatique de l'instrument

2.2.7.1 Architecture informatique

L'ensemble du spectromètre est contrôlé par un programme LabView implémenté sur un ordinateur PC. Le schéma 2.1 présenté au paragraphe 2.2.1 indique les différentes connections entre les instruments utilisés. Voici un résumé de ces connections :

- Le laser ECDL, et en particulier son accordabilité en longueur d'onde, est contrôlé par une interface de communication informatique GPIB au standard IEEE 488.2. Le contrôle s'effectue à l'aide de commandes au format ASCII.
- La longueur d'onde mesurée par le λ -mètre est transférée à l'ordinateur de contrôle par un protocole de liaison informatique au format série (RS232). Ce λ -mètre envoie la longueur d'onde mesurée de façon continue (avec une fréquence de 1 Hz) au port RS232.
- La tension mesurée aux bornes du photo-détecteur est numérisée pour être enregistrée sur le disque dur du PC et être affichée sur l'écran par une carte

d'acquisition installée dans l'ordinateur munie d'un boîtier de connections BNC.

- Le contrôleur de pression dispose également d'un port de communication RS232. La pression peut ainsi être suivie en temps réel en connectant ce contrôleur à l'ordinateur via un convertisseur RS232-USB, la communication RS232 n'étant possible qu'avec un seul instrument à la fois.

2.2.7.2 Le matériel informatique

Notre spectromètre a été développé pour deux applications différentes. La première est la spectroscopie de laboratoire, qui consiste en la détermination de paramètres spectroscopiques inconnus, et la seconde est la détection et quantification de traces de gaz, soit en laboratoire par prélèvement d'échantillons dans des canisters soit sur le terrain directement sans prélèvement. Suivant que l'application ait lieu dans le laboratoire ou sur le terrain, le matériel informatique utilisé diffère légèrement.

Configuration de laboratoire : Le spectromètre en configuration laboratoire est contrôlé par un PC de bureau muni d'un écran 17 pouces afin de privilégier la convivialité de l'interface graphique. Dans cet ordinateur nous avons installé deux cartes spécifiques :

- Une carte IEEE-GPIB au format PCI pour la communication entre l'ordinateur et le laser ECDL. La carte utilisée provient de la société National Instruments, le modèle est PCI-GPIB 488.2. Cette carte est à la norme IEEE 488.2 et offre un taux de transfert de données jusqu'à 1,5 Mb/s. Le temps de communication est donc négligeable, et la vitesse d'accordabilité en longueur d'onde n'est alors limitée que par le temps de réponse du laser.
- Une carte d'acquisition (DAQ) d'une résolution de 12 bits et de fréquence d'échantillonnage maximale de 1,2 MHz (soit $1,2 \cdot 10^6$ mesures ou échantillons par seconde), National Instruments DAQ PCI-MIO-16E-1. La gamme de mesure s'étend de +10 V à -10 V. Cette carte DAQ est munie d'un boîtier de connections électriques qui dispose de 8 entrées analogiques au format BNC (boîtier BNC-2120).

Configuration de terrain : Dans cette configuration, le spectromètre est contrôlé par un ordinateur PC portable afin de privilégier la transportabilité. Les cartes installées sont différentes de la configuration précédente :

- Le contrôle du laser est confié à un contrôleur GPIB-USB (National Instruments GPIB-USB-B 488.2). La carte de contrôle est intégrée dans un petit

boîtier se connectant directement au connecteur GPIB du laser. La communication est réalisée par le port USB de l'ordinateur portable. Le transfert des données s'effectue à un taux supérieur à 880 kb/s.

- La carte d'acquisition est au format PCMCIA (National Instruments DAQCard-6036E), sa résolution est de 16 bits et sa fréquence d'échantillonnage maximale est de 200 kHz, pour une gamme dynamique de +10 V à -10 V. Le boîtier de connections BNC est identique à la configuration précédente (BNC-2120).

2.2.7.3 Le programme informatique

Notre spectromètre est entièrement piloté par un programme écrit sous l'environnement LabView (National Instruments). Cet environnement permet de développer des interfaces graphiques permettant une grande convivialité homme-machine.

Notre instrument étant prévu pour deux applications, l'une en laboratoire, l'autre sur le terrain, nous avons développé deux versions légèrement différentes dans la présentation de la face avant du programme de pilotage. Ces deux versions sont basées sur un diagramme très similaire.

Configuration de laboratoire : La figure 2.13 montre la face avant du programme utilisé en laboratoire. Cette interface permet de définir les paramètres de balayage en longueur d'onde et d'acquisition du signal de transmission. Elle affiche également le spectre $U = f(\lambda)$ et l'évolution de la longueur d'onde en fonction de la progression du balayage $\lambda = f(t)$.

Les paramètres contrôlant le balayage en longueur d'onde sont les suivants :

- λ_{start} et λ_{final} qui sont respectivement la longueur d'onde initiale et finale de spectre,
- $\Delta\lambda$ qui est la résolution spectrale, typiquement 10^{-3} nm, mais elle peut être réduite en augmentant conjointement la pression du gaz, ceci afin de gagner en temps de réponse,
- Δt qui est la pause après commande de la longueur d'onde afin d'obtenir la stabilité en λ , typiquement 100 ms.

Concernant la partie acquisition du signal de transmission, il est possible de modifier :

- le nombre d'échantillons à moyenner n_{ech} par point (pt) du spectre,
- la fréquence d'échantillonnage f_{ech} qui va définir le temps d'intégration à partir de n_{ech} : $T_{int} = \frac{n_{ech}}{f_{ech}}$,

- les limites haute et basse de la tension mesurée, ceci afin d'améliorer la résolution d'échantillonnage et donc de limiter le bruit de digitalisation.
- le chemin d'accès et le nom du fichier où sera enregistré le spectre acquis.

L'interface graphique affiche les éléments suivants :

- le spectre $U = f(pt)$ qui est actualisé tout au long du balayage,
- le graphique $\lambda = f(pt)$ qui permet de visualiser l'évolution de la longueur d'onde mesurée au cours du balayage, ceci afin de s'assurer qu'aucun saut de mode ne vient perturber l'acquisition,
- la barre de progression qui permet de visualiser l'état d'avancement du spectre demandé, très utile pour les spectres larges bandes (allant de 1500 à 1640 nm) nécessitant une durée de balayage relativement importante (plusieurs heures).

Configuration de terrain : La figure 2.14 montre la face avant du programme utilisé lors de mesures de terrain. Cette interface graphique est une version modifiée de l'interface précédente dans le but de simplifier le paramétrage des spectres à acquérir en fonction du composé recherché. L'utilisateur a la possibilité de sélectionner dans un menu déroulant la molécule à sonder. Le programme sélectionne alors automatiquement les longueurs d'onde initiale et finale permettant d'enregistrer la meilleure transition dans notre gamme spectrale permettant sa quantification. Les paramètres d'acquisition sont fixés à leur valeur optimale (200 kHz pour la fréquence d'échantillonnage, un temps d'intégration de 500 ms).

L'affichage se résume au spectre $U = f(\lambda)$ actualisé en temps réel. A la fin du balayage demandé, le spectre est enregistré dans un fichier dont le nom et le chemin d'accès est à spécifier.

Schéma synoptique du programme : Le diagramme correspondant au programme développé pour le laboratoire est présenté à la figure 2.15. Les fonctions assurées par chaque petite boîte (icône) du diagramme sont des sous-programmes qui possèdent des entrées et des sorties dont le type (nombre entier, tableau de données ...) est défini. Ces sous-programmes sont des programmes également développés sous LabView, ce sont des sous-vi.

Le principe de fonctionnement est indiqué par le schéma synoptique de la figure 2.16.

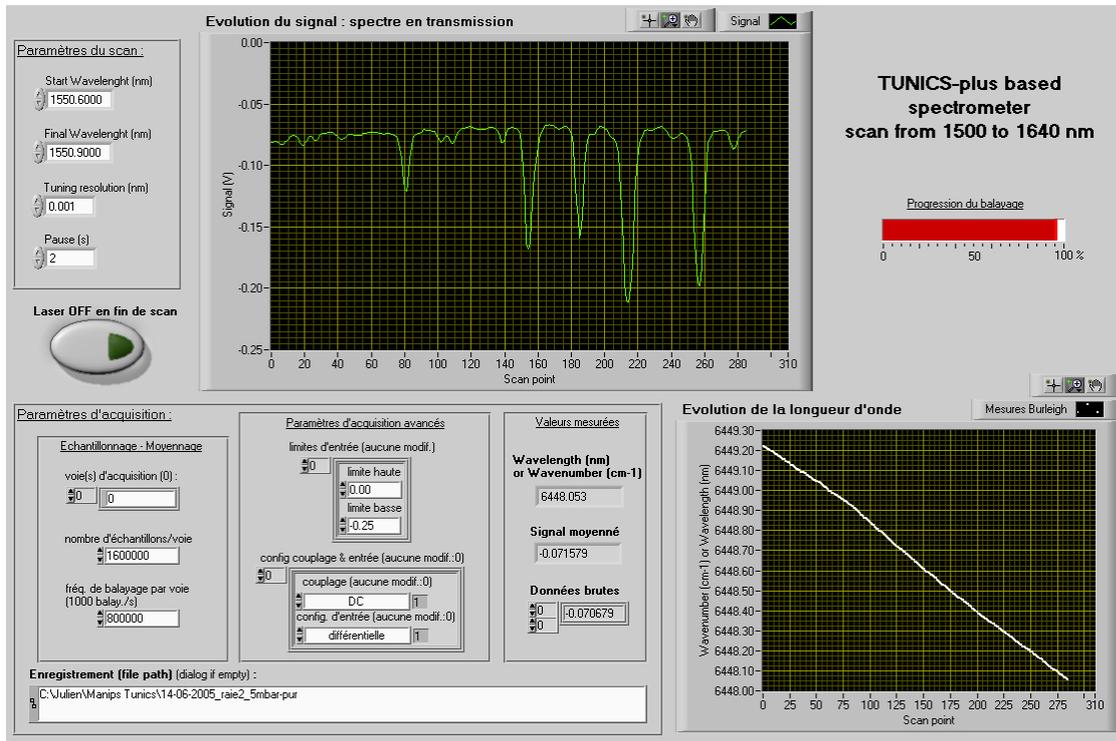


FIG. 2.13 – Face avant du programme de contrôle du spectromètre pour des études en laboratoire.

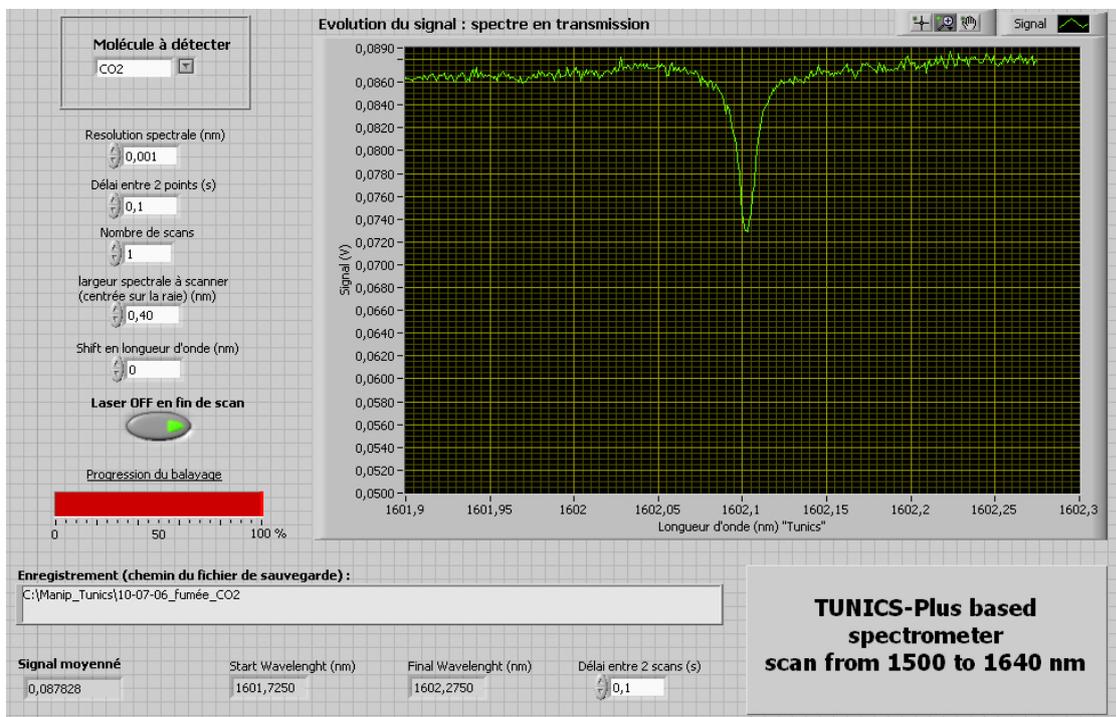


FIG. 2.14 – Face avant du programme de contrôle du détecteur de traces de gaz de terrain.

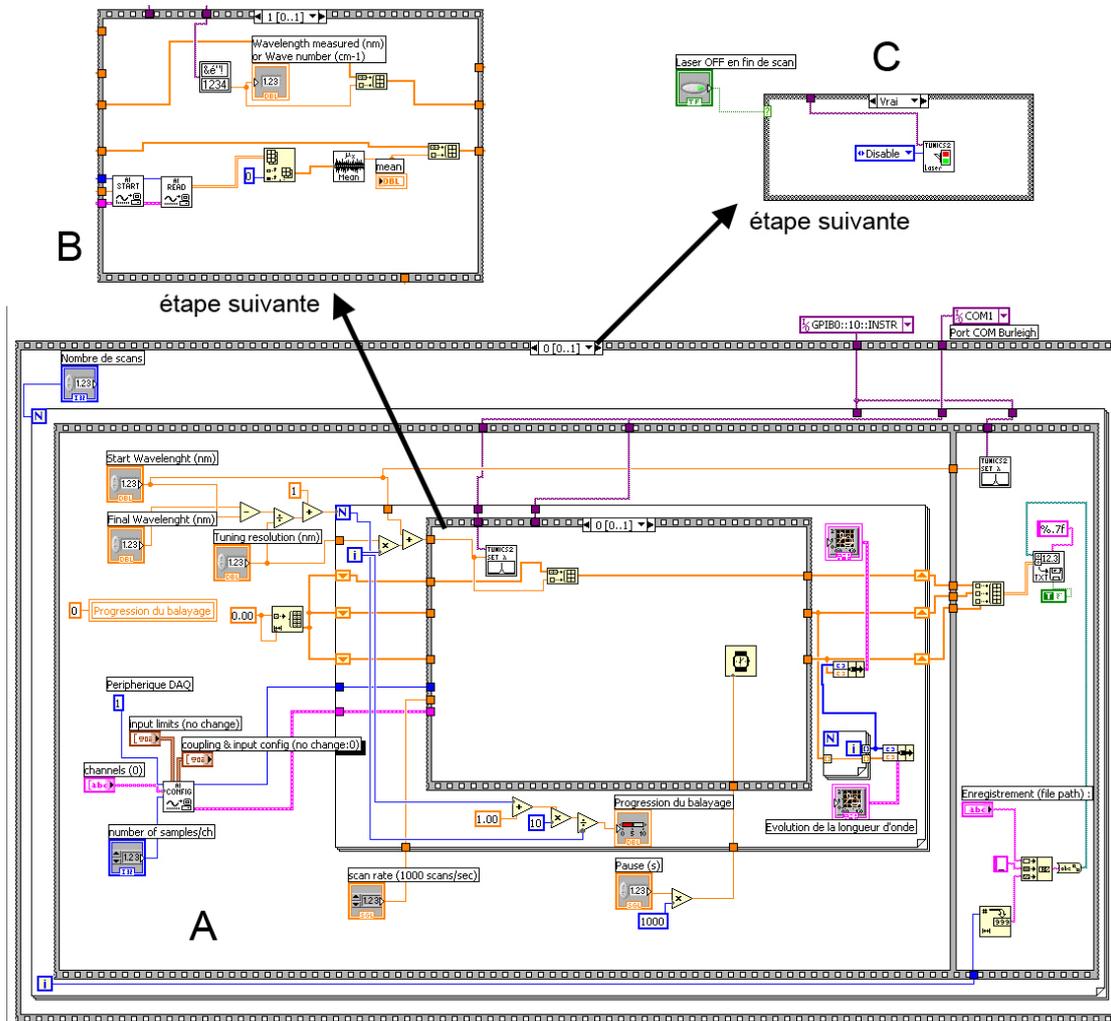


FIG. 2.15 – Diagramme du vi de contrôle du spectromètre.

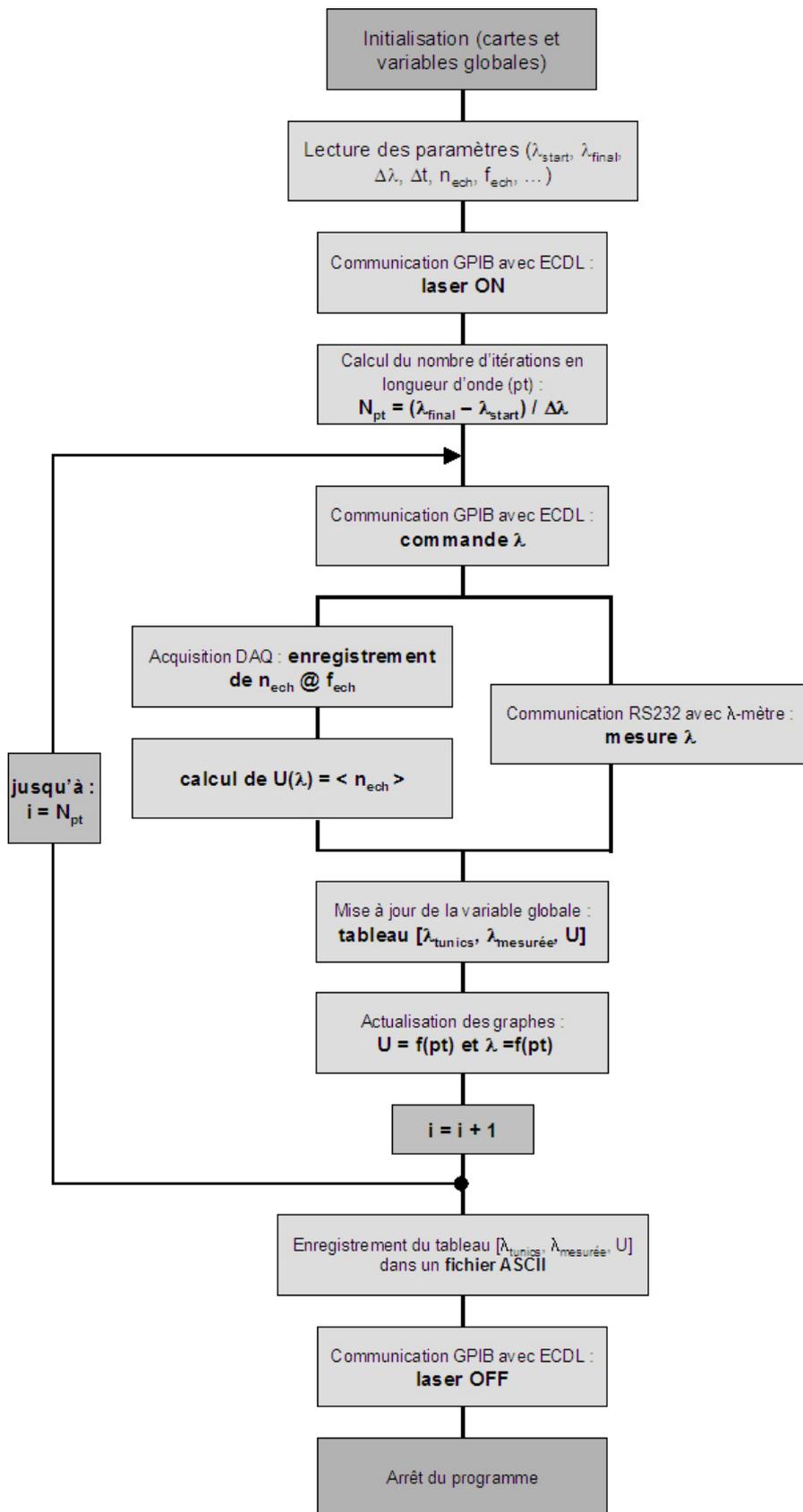


FIG. 2.16 – Schéma synoptique du vi de contrôle du spectromètre.

2.3 Performances du détecteur de traces de gaz

Dans cette partie nous allons présenter quelques résultats obtenus avec notre spectromètre développé à partir de la diode ECDL et de la cellule multipassage afin de démontrer les avantages et les performances que possède cet instrument : grande couverture spectrale permettant une grande sélectivité, bonne sensibilité de détection, auto-étalonné et grande dynamique de mesure. Et pour terminer nous présentons un échantillon des molécules détectables ainsi que les concentrations minimales détectables associées.

2.3.1 Couverture spectrale

La large couverture spectrale de la diode laser à cavité étendue est associée à une accordabilité fine sans saut de mode réalisable sur la totalité de la couverture spectrale. Cette source permet ainsi de réaliser des spectres d'absorption depuis 1500 nm jusqu'à 1640 nm, soit de $6097,56 \text{ cm}^{-1}$ à $6666,66 \text{ cm}^{-1}$.

Afin d'illustrer cette accordabilité continue, la figure 2.17 présente les branches P et R pour trois bandes fondamentales du CO_2 , (30011-00001), (30012-00001) et (30013-00001), enregistrées avec notre spectromètre. La cellule a été remplie de 100 Torr d'un échantillon de fumée résultant de la combustion de bois (voir chapitre suivant). La concentration de CO_2 est de l'ordre de quelques pour cent.

Le spectre obtenu est comparable à celui que pourrait donner un spectromètre à transformée de Fourier. Cette large accordabilité permet l'identification de composés gazeux grâce à l'acquisition de bandes de vibrations entières. De plus cette large gamme spectrale permet une grande sélectivité. La détection d'un composé spécifique dans un échantillon composé de nombreuses molécules est possible, il suffit de sélectionner une raie relativement isolée accessible dans cette plage.

On peut également noter que la résolution des spectres enregistrés avec ce spectromètre est de 0,001 nm, soit $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (12 MHz) (limitée par le pas d'accordabilité fine de l'ECDL). Cette résolution est largement suffisante dans notre gamme de travail étant donné que les largeurs Doppler (FWHM) sont de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (450 MHz), et que l'élargissement collisionnel (FWHM) à une pression de 100 mbar est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (240 MHz), soient des largeurs totales (FWHM) de raies d'environ $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (510 MHz).

2.3.2 Auto-étalonnage

Dans le domaine de la quantification de traces de gaz, la méthode spectroscopique a l'avantage de ne pas nécessiter d'étalonnage, ceci quelque soit le composé.

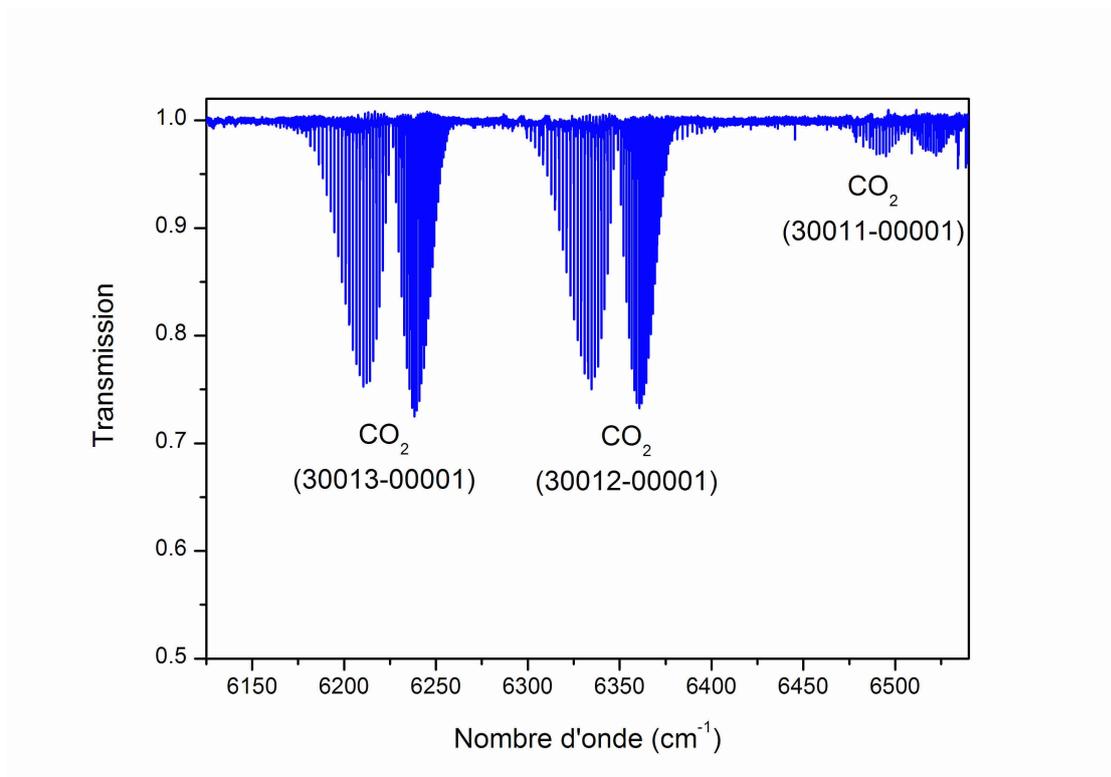
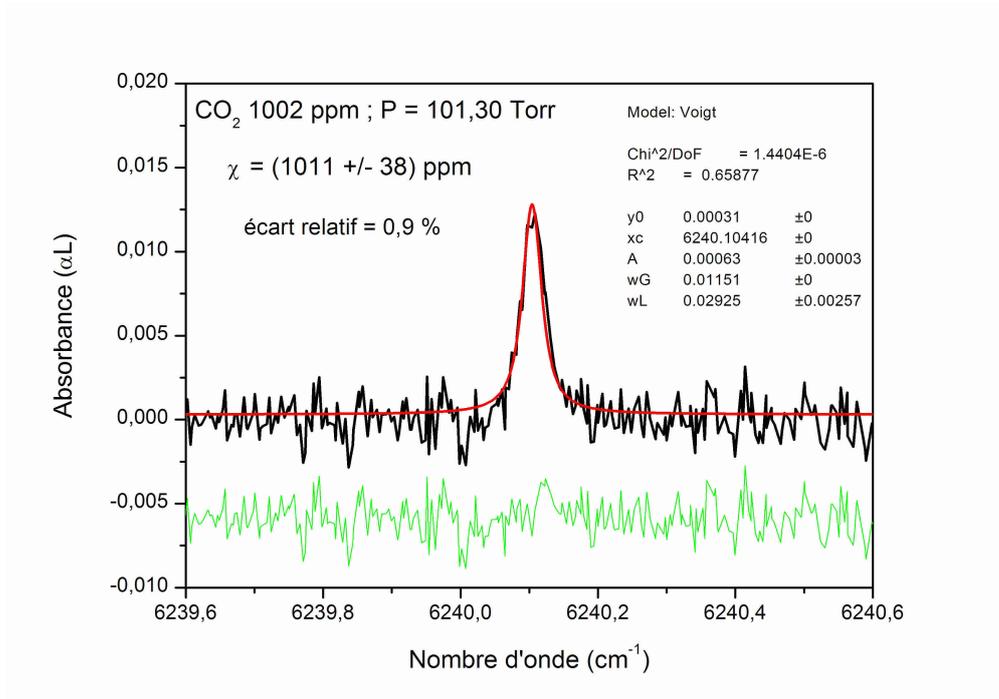
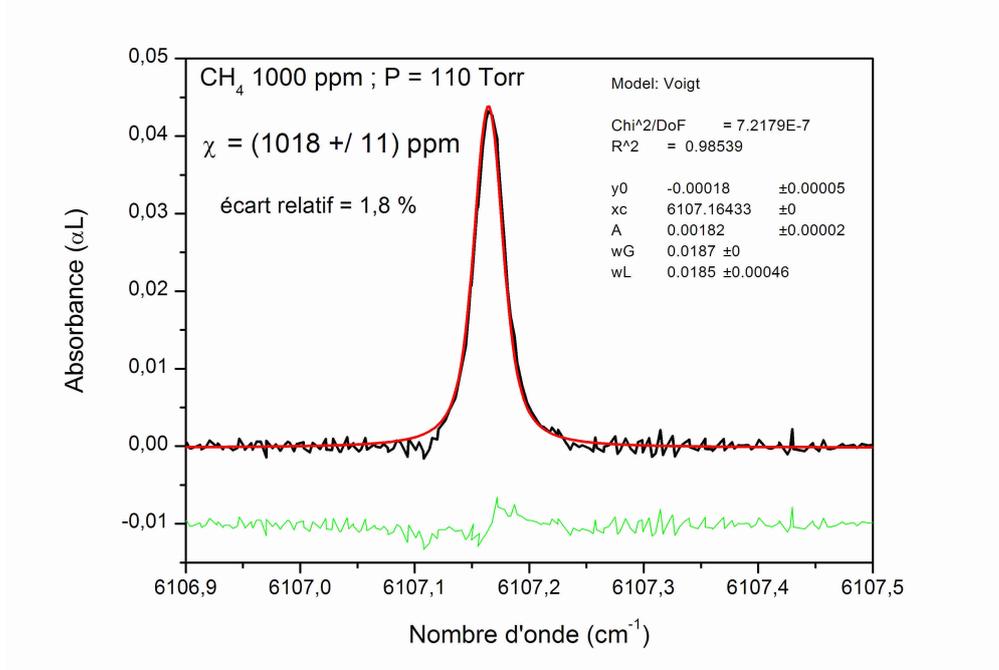


FIG. 2.17 – Spectre expérimental de 100 Torr d'un échantillon de gaz contenant quelques pour cent de CO₂. Trois bandes fondamentales du CO₂ sont identifiables.

La méthode de détermination est identique pour toutes les molécules dont les paramètres spectroscopiques sont connus. L'instrument est dit « auto-étalonné ». Afin de vérifier que notre instrument possède bien cette propriété, nous avons réalisé l'enregistrement d'un spectre d'un échantillon de gaz de concentration connue et étalonnée. L'échantillon sélectionné est un mélange de CO₂, CH₄, C₂H₄ et O₂ avec des concentrations certifiées par le fabricant (Air Products) respectivement de (1002,00 ± 20,04) ppm, (1000,00 ± 10,00) ppm, (100,00 ± 2,00) ppm et (20,01 ± 0,20) %.

Les données spectroscopiques, dans la gamme spectrale 1500 à 1640 nm, sont accessibles dans la base de données HITRAN04 pour CO₂, CH₄ et O₂ mais cette dernière molécule présente des transitions d'intensités beaucoup trop faibles (de l'ordre de 10⁻³⁰ cm/molecule) pour pouvoir être observées. Nous avons donc réalisé notre étude pour les deux autres composés : CO₂ et CH₄ pour une concentration de 1000 ppm.

Les figures 2.18 et 2.19 correspondent aux deux transitions sélectionnées respectivement pour CO₂ et CH₄ pour la détermination de concentration. Afin d'éviter toutes interférences entre différentes raies de CO₂ ou des autres composés présents, nous avons sélectionné la raie R_e(16) de la bande de vibration (30013-00001) du CO₂, positionnée à 6240,104478 cm⁻¹ et pour les mêmes raisons la raie du CH₄ positionnée à 6107,167400 cm⁻¹. Les intensités respectives de ces transitions reportées dans HITRAN04 sont 1,839.10⁻²³ cm/molecule pour CO₂ et 4,880.10⁻²³ cm/molecule pour CH₄. Les profils de raies ont été ajustés par une forme de Voigt dont la contribution Doppler a été fixée à sa valeur théorique, 0,0115 cm⁻¹ pour CO₂ et 0,0187 cm⁻¹ pour CH₄. La concentration est ensuite calculée à partir de l'aire de la raie ajustée grâce à la relation 1.32. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.3. Le dioxyde de carbone a été quantifié à hauteur de (1011 ± 38) ppm et le méthane à (1018 ± 11) ppm. Le fabricant annonce (1002 ± 20) ppm pour CO₂ et (1000 ± 10) ppm pour CH₄, soient des écarts relatifs par rapport à nos mesures de 0,9 % et 1,8 % respectivement. Les écarts entre nos mesures et les valeurs annoncées par le fabricant sont principalement liés à l'incertitude sur les intensités reportées, de l'ordre de 3 à 10 % pour CO₂, et aux incertitudes sur la pression et température mesurées dans la cellule. Un écart de pression de l'ordre de 0,1 Torr induit une incertitude sur la concentration de l'ordre de 1 ppm et une variation de température de 0,2 °C provoque une incertitude de l'ordre de 0,7 ppm. Les concentrations mesurées sont donc en accord avec les valeurs certifiées par le fabricant et démontrent l'auto-étalonnage de notre instrument.

FIG. 2.18 – Raie de 1002 ppm CO₂. Le résidu est ajouté au bas du spectre.FIG. 2.19 – Raie de 1000 ppm CH₄. Le résidu est ajouté au bas du spectre.

Molécule	χ référence (ppm)	χ mesuré (ppm)	écart relatif (%)
CO ₂	1002 ± 20	1011 ± 38	0,9
CH ₄	1000 ± 10	1018 ± 11	1,8

TAB. 2.3 – Comparaison des concentrations mesurées aux valeurs données par le fabricant. Les incertitudes associées à nos mesures sont calculées en tenant compte de l’incertitude sur l’aire ajustée sur le profil de raie.

2.3.3 Sensibilité de détection

2.3.3.1 Sensibilité et temps de réponse

Lorsqu’un signal comporte du bruit superposé à sa ligne de base, et que ce bruit a un comportement aléatoire (bruit blanc), la moyenne de plusieurs spectres doit diminuer le bruit proportionnellement à l’inverse de la racine du nombre de spectres moyennés. La diminution du bruit va permettre une augmentation de la fiabilité de l’ajustement du profil de raie. Puisque la concentration est déduite à partir de l’aire de la raie (qui est l’un des paramètres de l’ajustement), la fiabilité de l’ajustement détermine la précision sur la concentration. On peut noter que le temps d’acquisition est proportionnel au nombre de spectres moyennés, les notions de précision et de temps de réponse sont donc liées.

Compte-tenu du temps de réponse de notre instrument, limité par le délai d’accordabilité fine, de l’ordre du dixième de seconde par point du spectre espacé de $0,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, soit une vitesse de balayage de $0,04 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, nous avons choisi de moyenner un certain nombre d’échantillons par point en longueur d’onde du spectre plutôt que de moyenner des spectres complets.

Afin de déterminer le nombre optimal d’échantillons à moyenner, nous avons réalisé une étude de la variance d’Allan [64, 65]. Nous avons choisi d’étudier l’évolution du bruit superposé à nos spectres en fonction du nombre d’échantillons moyennés par point par la mesure de la concentration du CO₂ présent à quelques pour cent dans la fumée émise par la combustion de bois dans une chaudière (voir chapitre suivant). La figure 2.20 montre l’évolution du bruit superposé à la ligne de base des spectres en fonction du nombre d’échantillons moyennés, ici pour un temps d’intégration fixé à 500 ms par point (bande passante de 2 Hz). Ces différents spectres ont été réalisés en variant la fréquence d’échantillonnage de la carte DAQ (National Instruments DAQ PCI-MIO-16E-1) de 20 éch/s à $1,2 \cdot 10^6$ éch/s. L’écart-type par rapport à un ajustement linéaire sur une portion linéaire de la ligne de base du spectre tracé en absorbance et ramenée à l’unité centimétrique de parcours optique est relevée en fonction du nombre d’échantillons moyennés (figure 2.21 -

courbe bleue). Cette mesure donne directement la limite d'absorption car elle n'est pas affectée par des erreurs systématiques comme celles associées au choix d'un modèle de forme de raie. La diminution du bruit proportionnellement à l'inverse de la racine du nombre d'échantillons est confirmée et la limite de détection (α_{min}) tend vers $6.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ pour plus de 100k échantillons moyennés en 500 ms.

Afin d'avoir la meilleure sensibilité il faut évidemment utiliser la fréquence d'échantillonnage maximale de la carte DAQ permettant d'acquérir un nombre d'échantillons à moyenner le plus grand possible pendant un temps d'intégration donné. La figure 2.21 confirme ce comportement. Il reste alors à déterminer le temps d'intégration optimal, qui va permettre d'obtenir la meilleure précision possible tout en conservant un temps de réponse correct. La figure 2.22 présente l'évolution du bruit sur le spectre en fonction du nombre d'échantillons moyennés, pour différents temps d'intégration (temps par point du spectre). Ces courbes sont obtenues en variant la fréquence d'échantillonnage de la carte DAQ. On constate que pour un même nombre d'échantillons moyennés la sensibilité reste sensiblement constante pour des temps d'intégration de l'ordre de 250 à 500 ms. Pour des temps plus longs, la sensibilité n'est pas meilleure, elle semble même être dégradée au delà de 1 s. Ainsi la configuration optimale tend vers un temps d'intégration de 500 ms (soit une bande passante de 2 Hz) couplé à une fréquence d'échantillonnage de $1,2.10^6$ éch/s (moyenne de 600k échantillons pour un point du spectre), ce qui permet d'atteindre une sensibilité ultime de l'ordre de $6.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.

La bande passante par point du spectre $B_{/pt}$, le temps d'intégration par point du spectre T_{int} , le nombre d'échantillons moyennés par point du spectre $n_{ech/pt}$ et la fréquence d'échantillonnage f_{ech} sont reliés par la relation suivante :

$$B_{/pt} = \frac{1}{T_{int}} = \frac{f_{ech}}{n_{ech/pt}} \quad (2.6)$$

L'écart-type σ étant sensiblement proportionnel à l'inverse de la racine du nombre d'échantillons moyennés, il est possible d'exprimer la limite de détection (évaluée à 1σ) en la ramenant à la bande passante par point du spectre, ce qui permet d'avoir une information à la fois sur la précision et le temps de réponse :

$$\alpha_{min} = \frac{\sigma}{L_{opt}} \frac{1}{\sqrt{B_{/pt}}} \text{ cm}^{-1}/\sqrt{\text{Hz}} \quad (2.7)$$

La limite de détection ultime atteinte dans ces conditions (bande passante de 2 Hz) est alors de l'ordre de $4.10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$.

2.3.3.2 Précision de l'ajustement

La qualité de l'ajustement du profil de raie par une forme de Voigt est ce qui détermine la précision relative sur la concentration déterminée à partir de l'aire donnée par cet ajustement. La qualité d'un ajustement est quantifiée par le χ^2 (coefficient des moindres carrés). L'incertitude relative sur la concentration doit donc suivre l'évolution du χ^2 de l'ajustement. La figure 2.21 présente les valeurs χ^2 des ajustements de la raie $R_e(44)$ de la bande (30013)-(00001) du CO_2 positionnée à $6255,57 \text{ cm}^{-1}$ en fonction du nombre d'échantillons moyennés par point (courbe noire). On constate que le χ^2 diminue dans un premier temps comme étant lié à des sources de bruits statistiques, puis il se stabilise au delà de 100k d'échantillons moyennés (comme s'il semblait cette fois régi par une source de bruit systématique). Le χ^2 tend vers une valeur minimale de $7.10^{-7} \text{ cm}^{-2}$ dans notre cas.

La figure 2.23 présente l'évolution correspondante de l'incertitude sur la concentration mesurée à partir de l'ajustement du profil de raie. Une concentration de CO_2 de 3,49 % est déterminée avec une incertitude qui tend vers 0,03 % (soit une incertitude relative de 0,8 %) pour un nombre d'échantillons supérieur à 100k.

2.3.4 Dynamique de mesures

Notre spectromètre permet des mesures de concentrations, ceci avec une grande dynamique. En effet, grâce à la grande couverture spectrale, il est possible de mesurer des concentrations « fortes » en sélectionnant une raie d'intensité modérée ($S \leq 10^{-22} \text{ cm/molecule}$) afin de ne pas saturer l'absorption ou de mesurer des concentrations « faibles » en sélectionnant cette fois une raie d'intensité relativement élevée ($S \geq 10^{-20} \text{ cm/molecule}$).

Pour illustrer la dynamique de détection, nous avons choisi l'acétylène (C_2H_2). Cette molécule possède un spectre très dense dans la région spectrale des $1,55 \mu\text{m}$. Pour la mesure de concentrations élevées (de l'ordre du pour cent) (figure 2.24), la transition $P_e(10)$ à $6531,780500 \text{ cm}^{-1}$ a été choisie, tandis que pour les concentrations plus faibles (de l'ordre du ppm) (figure 2.25) nous utiliserons la transition voisine $P_e(11)$ à $6529,172100 \text{ cm}^{-1}$. Ces transitions appartiennent à la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3(\Sigma_u^+) - 0(\Sigma_g^+)$ et leurs intensités respectives sont $4,002.10^{-21} \text{ cm/molecule}$ et $1,165.10^{-20} \text{ cm/molecule}$. Les deux spectres présentés aux figures 2.24 et 2.25 ont été enregistrés avec un temps d'intégration de 250 ms. Les concentrations mesurées sont respectivement de $(0,086 \pm 0,001) \%$ et $(28,9 \pm 0,7) \text{ ppm}$. Ces valeurs ont été obtenues par dilutions successives d'acétylène pur (100 %) par l'air du laboratoire. Après chaque dilution, la pression finale pour l'acquisition du spectre est de 10 mbar.

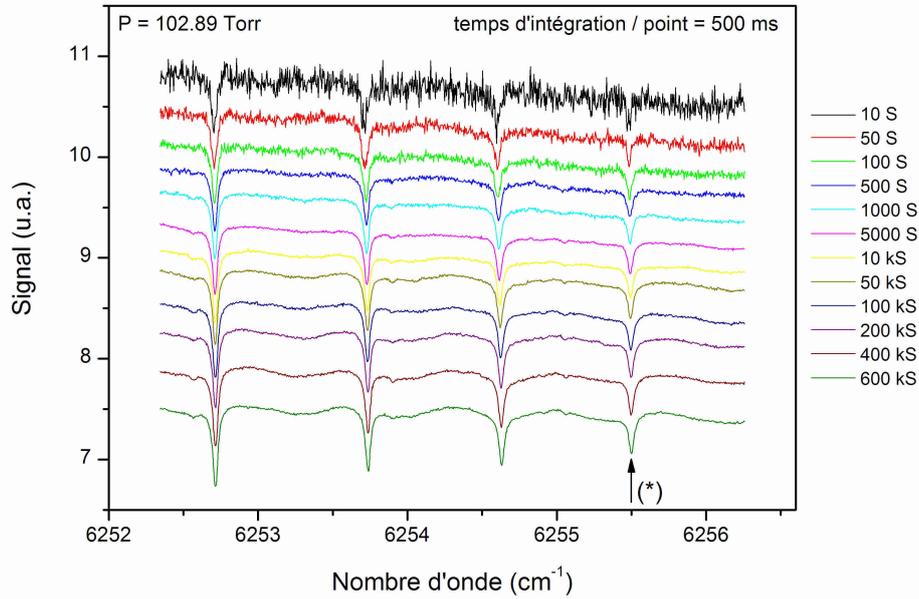


FIG. 2.20 – Evolution du bruit des spectres en fonction du nombre d'échantillons moyennés par point du spectre pour un temps d'intégration de 500 ms. La raie fléchée (*) a été utilisée pour le test de la précision de l'ajustement de Voigt illustré sur la figure ci-dessous.

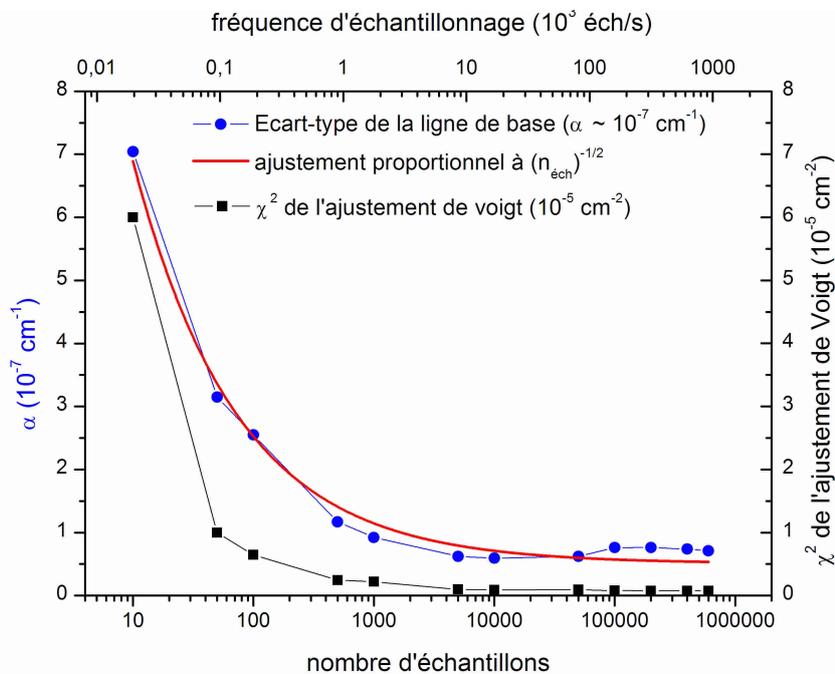


FIG. 2.21 – Evolution de l'écart-type de la ligne de base et du χ^2 de l'ajustement de Voigt de la raie (*) de la figure ci-dessus en fonction du nombre d'échantillons moyennés par point du spectre pour un temps d'intégration de 500 ms.

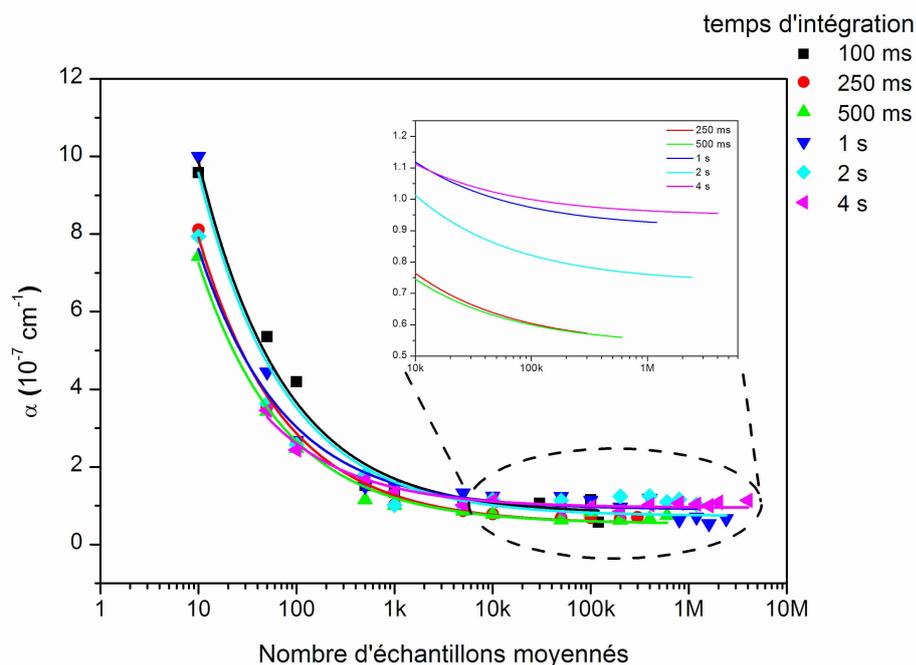


FIG. 2.22 – Evolution de l'écart-type de la ligne de base des spectres en fonction du nombre d'échantillons moyennés pour différents temps d'intégration (la fréquence d'échantillonnage a été adaptée à chaque cas).

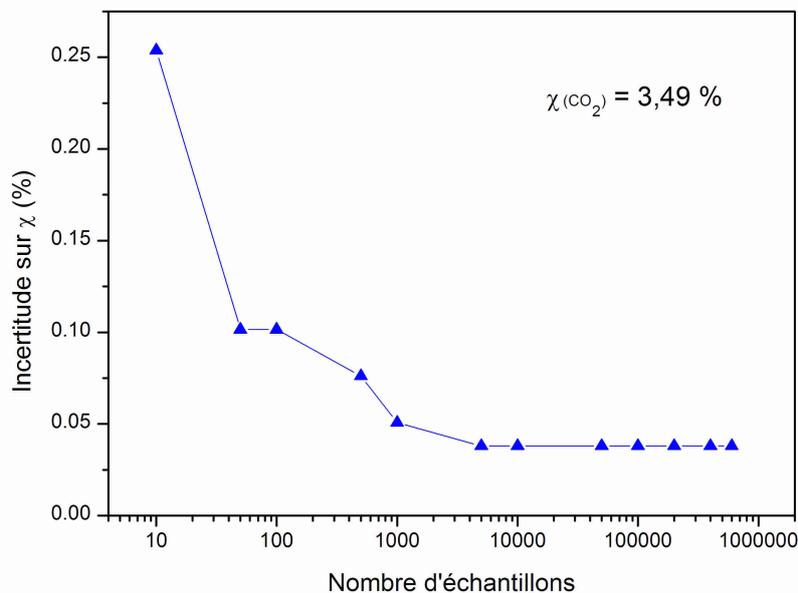


FIG. 2.23 – Evolution de l'incertitude sur la concentration évaluée à partir de l'ajustement de Voigt en fonction du nombre d'échantillons moyennés par point du spectre pour un temps d'intégration de 500 ms. La concentration mesurée est de 3,49 % et l'incertitude sur cette valeur se stabilise vers 0,03 % au delà de 10^3 échantillons moyennés par point du spectre.

En conclusion nous avons évalué la gamme dynamique de détection pour des concentrations variant entre des valeurs de l'ordre du % et quelques ppm. Pour des concentrations de l'ordre du % l'incertitude relative est d'environ 1 % et pour des concentrations plus faibles, de l'ordre du ppm, l'incertitude relative augmente mais reste de l'ordre de 2 % pour le même temps d'intégration.

2.3.5 Molécules détectables

La large couverture spectrale de notre instrument nous offre une gamme de molécules détectables relativement grande. Le tableau 2.4 présente quelques molécules détectables par notre instrument ainsi que les concentrations minimales détectables (MDC) associées calculées dans l'approximation de Whiting (voir relation 1.33) à partir de la sensibilité déterminée précédemment ($6.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$) et pour une pression de ~ 100 Torr. Ces valeurs ont été vérifiées expérimentalement pour quelques composés (marqués « * » dans le tableau), ces résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Molécules	ν (cm^{-1})	λ (nm)	S ($\text{cm}^{-1}/\text{molecule}$)	MDC (ppm)	
OH	6663,8888	1500,6253	$3,08.10^{-22}$	2	
H ₂ O	6647,2177	1504,3888	$1,66.10^{-23}$	100	*
C ₂ H ₂	6578,5761	1520,0858	$1,34.10^{-20}$	0,045	*
N ₂ O	6566,1070	1522,9724	$2,26.10^{-23}$	24	
NH ₃	6528,7600	1531,6844	$2,33.10^{-21}$	0,3	
HI	6489,0262	1541,0633	$2,99.10^{-22}$	2	
HCN	6477,8984	1543,7105	$3,30.10^{-21}$	0,2	
CO	6388,3467	1565,3502	$1,69.10^{-23}$	34	*
CO ₂	6240,1045	1602,5373	$1,839.10^{-23}$	28	*
¹² CO ₂	6251,7611	1599,5493	$6,15.10^{-24}$	85	*°
¹³ CO ₂	6251,3202	1599,6621	$1,83.10^{-23}$	28	*°
H ₂ S	6339,8676	1577,3200	$1,80.10^{-22}$	3	
HDO	6329,1392	1579,9937	ND	ND	
CH ₄	6132,3620	1630,6930	$3,04.10^{-22}$	1	*

TAB. 2.4 – Molécules détectables et leur concentration minimale détectable (MDC) correspondantes calculées pour une pression de 100 Torr à partir de la relation 1.33 avec un profil de Voigt dans l'approximation de Whiting. ND = Non Déterminé. * = valeurs obtenues expérimentalement (voir chapitre suivant). ° = intensité ramenée à sa valeur réelle, c'est-à-dire non corrigée de l'abondance naturelle.

Afin d'illustrer le potentiel de notre spectromètre à la détection multi-composés, une simulation réalisées à partir des données spectroscopiques disponibles dans la base de données HITRAN04 est présentée à la figure 2.26. Ces spectres, simulés sur la totalité de la couverture spectrale de notre source, montrent les transitions ob-

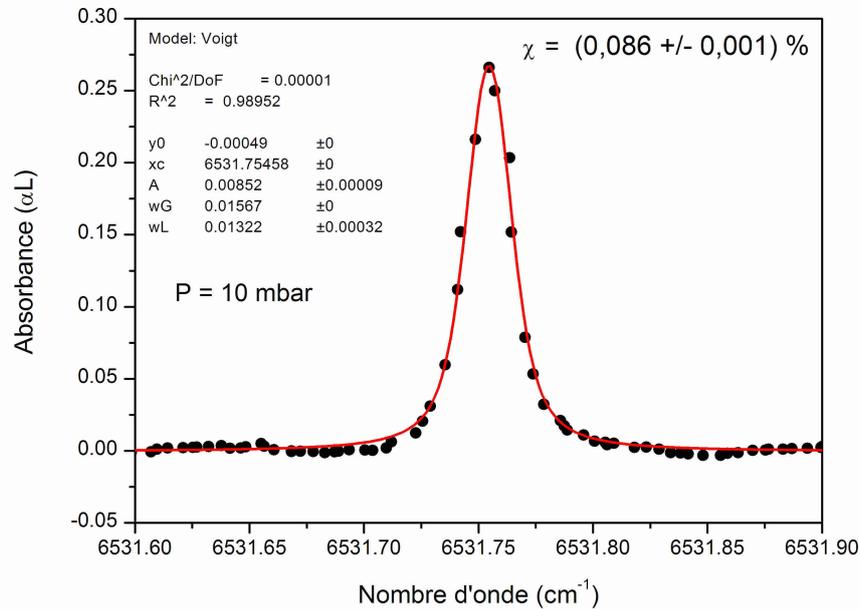


FIG. 2.24 – Mesure d’une concentration « élevée » de C_2H_2 à $6531,780 \text{ cm}^{-1}$. La concentration mesurée est de $(0,086 \pm 0,001) \%$.

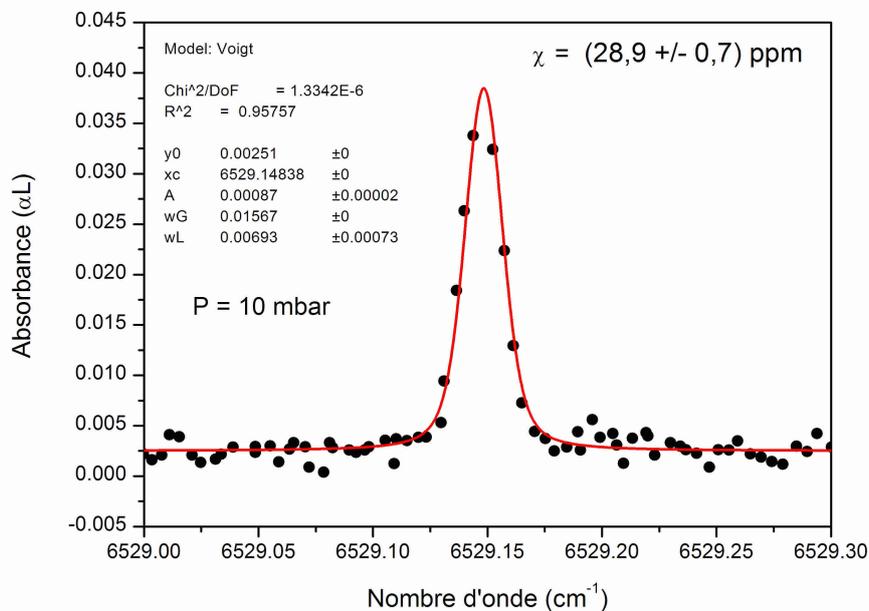


FIG. 2.25 – Mesure d’une concentration « faible » de C_2H_2 à $6529,172 \text{ cm}^{-1}$. La concentration mesurée est de $(28,9 \pm 0,7) \text{ ppm}$.

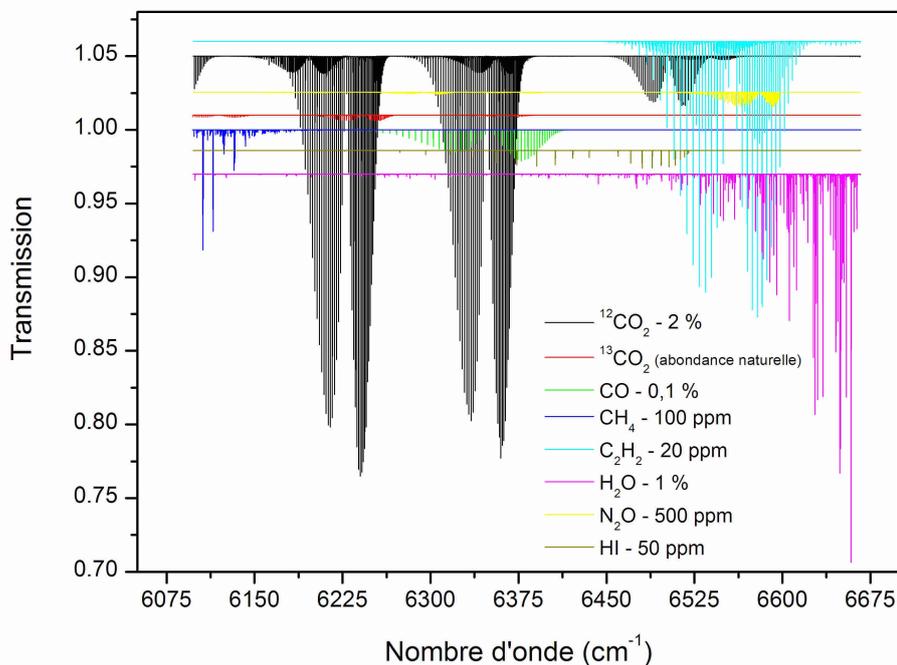


FIG. 2.26 – Simulations réalisées à partir des données spectroscopiques reportées dans HITRAN. Les concentrations de chaque composé sont : $^{12}\text{CO}_2$ et son isotope $^{13}\text{CO}_2$ en abondance naturelle (rapport $^{13}/^{12}\text{CO}_2 = 1,11\%$) à une concentration de 2 %, CO 0,1 %, CH_4 100 ppm, C_2H_2 20 ppm, H_2O 1 %, N_2O 500 ppm et HI 50 ppm. Les pression, température et longueur d'interaction sont respectivement de 100 Torr, 292 K et 100 m. Les spectres ont été décalés verticalement dans un souci de clarté de présentation.

servables de quelques composés aux concentrations indiquées. La large couverture spectrale permet de sélectionner facilement des raies libres d'interférences.

2.4 Conclusion

Nous avons développé un spectromètre basé sur une diode laser à cavité étendue commerciale. Le système de détection repose sur une cellule à réflexions multiples permettant un chemin optique d'interaction de 100 m couplée à un détecteur balancé.

Les caractéristiques excellentes de la source ECDL permettent de très bonnes performances de notre spectromètre. La grande pureté spectrale, de l'ordre de 500 kHz, induit une fonction d'appareil négligeable, ce qui permet une grande fidélité

dans l'acquisition de raies d'absorption, les largeurs moléculaires ne sont pas modifiées par notre instrument. Le rapport signal sur bruit de la source, d'environ 60 dB, permet de limiter le bruit de mode commun et engendre également un bon respect des profils de raies enregistrés. La grande couverture spectrale, longueur d'onde accordable de 1500 à 1640 nm (soit 6097 à 6667 cm^{-1}), offre une grande sélectivité : de nombreux composés sont détectables (OH, H₂O, C₂H₂, N₂O, NH₃, HI, HCN, CO, ¹²CO₂, ¹³CO₂, H₂S, HDO, CH₄). De plus cette large gamme d'accordabilité fine permet une grande dynamique de détection (de 100 % au sous-ppm) par la sélection de raies fortes ou faibles suivant la concentration du composé à mesurer.

De plus l'utilisation d'un détecteur balancé bas bruit ($\text{NEP} \sim 10^{-12} \text{ W/Hz}^{1/2}$) avec une bonne sensibilité combinée à une procédure de moyenne d'un grand nombre d'échantillons (jusqu'à $1,2 \cdot 10^6$) pour chaque point du spectre permet d'obtenir une absorption minimale détectable de l'ordre de $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ par l'utilisation d'une cellule de 100 m. Cette très bonne sensibilité conduit à des concentrations minimales détectables de l'ordre du ppm pour nombre de molécules absorbantes dans la gamme des 1,55 μm .

Par le développement d'un programme sous l'environnement LabView, le système est piloté par ordinateur. Les sous-vi de traitement de spectres (ajustement du profil de raie et calcul de concentration) pourront également être inclus afin d'automatiser complètement la quantification de composés à l'état de traces dans l'atmosphère.

De plus le système complet est relativement compact et simple d'utilisation. L'ensemble des composants optiques sont fixés sur une tablette de $60 \times 60 \text{ cm}^2$. L'utilisation majeure de composés fibrés permet également une bonne stabilité optique. La transportabilité du système est donc assurée. Ainsi des mesures sur le terrain sont réalisables.

Finalement, par l'enregistrement de spectres, nous avons mis en évidence les performances de notre système : large couverture spectrale, instrument auto-étalonné, très bonne sensibilité de détection, grande dynamique de détection et gamme de molécules détectables relativement étendue. Ces excellentes performances sont mises en application dans le chapitre qui suit : détection multi-composés à l'état de traces et études spectroscopiques.

Chapitre 3

Applications du spectromètre - détecteur de traces de gaz

3.1 Introduction

Le spectromètre - détecteur de traces que nous avons développé et présenté dans le chapitre précédent a été appliqué à la mesure des concentrations de CO_2 , H_2O , CO , CH_4 , C_2H_2 et à la détermination du rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ dans les gaz de combustion émis par une chaudière à bois moderne. Cette chaudière alimente le réseau de chauffage d'un bâtiment écologique de l'entreprise « Woodland Enterprise Center » situé à Flimwell dans la région du Sussex en Grande Bretagne. Dans le but final de réaliser des mesures in-situ, des échantillons de fumée prélevés sur le site ont d'abord été analysés en laboratoire. Un spectre couvrant l'ensemble de la gamme spectrale offerte par notre instrument a été réalisé et montre la totalité des branches P et R des bandes (30011-00001), (30012-0001) et (30013-0001) du CO_2 , les branches P et R de la bande ($\nu_3 - 0$) du CO , les branches P et R de la bande ($\nu_1 + \nu_3 - 0$) de C_2H_2 , des transitions de la bande (021-000) de H_2O ainsi que des transitions de CH_4 aux environs de 6100 cm^{-1} . Ce spectre expérimental, de 6097 à 6667 cm^{-1} , a été comparé à des spectres simulés à partir des données issues de la base HITRAN04 afin d'identifier les composés présents et de sélectionner les transitions optimales pour la détection de traces. Les analyses des composés cités plus haut, à partir des échantillons prélevés dans des canisters, ont été réalisées en laboratoire afin de vérifier le potentiel de détection de notre instrument. Ensuite des analyses sur le terrain ont été menées, le spectromètre a été déployé sur le site de Flimwell afin de montrer la possibilité de détection de traces in-situ.

Un autre type d'application de notre spectromètre a également été entrepris. Un spectre de C_2H_2 a été enregistré et comparé à des simulations basées sur les données

HITRAN04. Cette étude montre de nombreuses transitions non répertoriées dans la base de données. La détermination des paramètres spectroscopiques, tels que l'intensité et les coefficients d'élargissement par la pression, a été initiée pour quelques raies mais l'étude spectroscopique complète reste à réaliser.

3.2 Analyse de la fumée émise par une chaudière à bois

3.2.1 Introduction

Les bio-énergies de combustion sont de plus en plus d'actualité face aux problèmes de limitation des ressources naturelles telles que les énergies fossiles. Le bois est une source d'énergie biologique largement renouvelable grâce au développement de forêts réservées à la production de bois de construction. En effet l'utilisation des déchets de bois produits par ces entreprises de construction permet de faire du bois une réelle source bio. Ainsi le chauffage au bois est une alternative aux énergies fossiles de plus en plus utilisée pour les chaudières résidentielles ou même communes. Par exemple plus de trois millions de canadiens et plus de six cent milles suisses se chauffent au bois. Ainsi le Bois-Energie représente 15 % de la consommation énergétique de la planète, et son développement peut constituer une réponse aux défis énergétiques et environnementaux du 21^{ème} siècle.

A la différence des énergies fossiles, le bois est une source d'énergie renouvelable qui contribue à lutter contre l'effet de serre et le réchauffement climatique. Outre les grands équilibres hydrologiques et climatiques, le développement du chauffage au bois favorise la gestion des forêts et le maintien des paysages ruraux et contribue également positivement à l'environnement économique.

Cependant, le chauffage au bois résidentiel est une source importante de pollution atmosphérique. La fumée dégagée par la combustion du bois est présente à l'extérieur comme à l'intérieur des maisons. Il peut dans certains cas être extrêmement nuisible à la santé. De plus une combustion inefficace du bois émet des polluants dans l'air que nous respirons, particulièrement lorsque de mauvaises techniques de combustion et de mauvais appareils de chauffages sont utilisés.

Parmi les composés émis dans la fumée de bois, certains sont nocifs pour la santé. On peut citer¹ :

- les particules fines : de moins de 10 microns de diamètre (PM10), elles pénètrent jusqu'aux bronches et peuvent provoquer des problèmes respira-

¹www.chauffageauba.org

toires.

- le monoxyde de carbone : le CO réduit la capacité du sang à fournir l'oxygène nécessaire aux tissus cellulaires.
- les oxydes d'azotes (NO_x) : les oxydes d'azote réduisent la résistance des poumons aux infections.
- les composés organiques volatils (COV) : les COV causent l'irritation des voies respiratoires et certaines maladies. Certains COV, dégagés par une combustion inefficace de bois, sont cancérigènes, tel que le benzène.
- le formaldéhyde : le formaldéhyde cause la toux, les maux de tête, l'irritation des yeux et déclenche des crises d'asthme chez les personnes qui en sont atteintes.
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : une exposition prolongée aux HAP présente des risques de cancer.
- les dioxines et furannes : certaines dioxines et furannes sont cancérigènes.
- l'acroléine (acrylaldéhyde) : l'acroléine cause l'irritation des yeux et des voies respiratoires.

Il est donc primordial de s'assurer de la bonne efficacité de combustion de l'appareil de chauffage.

Dans les quartiers où le chauffage au bois est répandu, l'exposition aux contaminants provenant de la fumée des cheminées peut avoir des effets néfastes sur la santé des résidents. Les rejets issus de la combustion d'autres bio-combustibles ou poly-combustibles, qui sont en cours de développement, sont quand à eux moins bien connus : bois (bûches ou granulés de bois ou « pellets », briques de bois reconstituées, plaquettes forestières) et autres types de biomasse (paille, lin, tourteaux de colza ...). Il convient dès lors d'évaluer l'impact des pollutions engendrées, par rapport à celles des autres modes de fabrication d'énergie (fuel, gaz, électricité).

Parmi les composés émis par une combustion de bois, on trouve en relative grande quantité le dioxyde de carbone. En effet, le CO_2 est un produit majeur émis par les processus de combustion et est un gaz à effet de serre relativement important. La principale source artificielle de CO_2 est constituée par les combustions du bois, du charbon et du pétrole. Ces combustions étant en constante progression depuis l'explosion démographique et l'ère industrielle il est essentiel de surveiller les taux émis par ces sources de chauffage. De plus, étant un élément produit majoritairement, le CO_2 est un indicateur de l'efficacité de combustion. Ainsi la mesure de la concentration de CO_2 émis par le processus de combustion permet à la fois de contrôler l'efficacité du processus et de surveiller le taux de rejet de carbone dans l'atmosphère.

Un autre composé qui peut être intéressant de surveiller est la vapeur d'eau. En effet la vapeur d'eau émise par le processus peut également fournir des informations sur l'état de la combustion [66].

D'un point de vue environnemental, il est intéressant de surveiller les concentrations de CO, NO_x et hydrocarbures non brûlés. En effet ces composés sont des polluants majoritairement émis par les processus de combustion et sont soumis à des réglementations de plus en plus rigoureuses. Aussi, le méthane (CH₄) représente un polluant dans sa forme non brûlée, et est le plus important gaz à effet de serre.

Ainsi on peut trouver de nombreuses études récentes concernant la quantification des polluants dans les émissions des chaudières à bois [67, 68, 69, 70, 71, 72]. Ces analyses menées par différentes équipes, sont généralement basées sur des méthodes chimiques nécessitant des prélèvements, telles que la CG-SM (chromatographie en phase gaz et spectrométrie de masse), la GC-TCD (chromatographie en phase gaz et détecteur à conductivité thermique) et la GC-FID (chromatographie en phase gaz et détecteur à ionisation de flamme). On trouve quelques équipes qui développent des instruments de mesures des émissions de combustion basés sur la spectroscopie d'absorption laser, qui permettent des mesures non-intrusives, et reportent des résultats intéressants [66, 73, 74].

3.2.2 Présentation du projet et du site d'étude

3.2.2.1 Le projet Interreg

L'analyse détaillée dans cette partie s'inscrit dans le cadre d'un projet fédérateur, INTERREG pour inter-régions, qui vise à étudier la formation, le transport et les impacts de la pollution dans les régions transmanches, représentées par le Nord-Pas de Calais (France), le Sussex (Grande Bretagne) et le Kent (Grande Bretagne).

Les thèmes principaux sont l'étude des émissions de la combustion de différents carburants, en particulier les énergies renouvelables et l'analyse, par mesure in-situ ou par échantillonnage, des principaux polluants (NO_x, SO₂, CO, dioxines, suies, hydrocarbures, HAP) produits par la combustion des carburants utilisés dans les régions transmanches.

3.2.2.2 Le site d'étude

Notre objectif vise à effectuer des mesures in-situ (sur le terrain) sur un brûleur à bois localisé dans la ville de Flimwell (région du Sussex - Grande Bretagne) afin de surveiller la pollution émise par combustion. En particulier, la quantification

du CO_2 et du CO va permettre de donner une information sur l'efficacité de combustion de l'appareil. La mesure du taux de méthane va permettre de vérifier la bonne qualité écologique de la chaudière. Aussi il serait intéressant d'étudier la possibilité d'établir une corrélation entre les niveaux de certains composés légers mesurables facilement par notre spectromètre (CO , CH_4 , C_2H_2 . . .) et les concentrations de HAP émis et mesurés par des méthodes classiques (CG-SM) nécessitant la réalisation de prélèvements.

La chaudière à bois installée sur le site de Flimwell (voir figure 3.1) est un modèle moderne à approvisionnement automatique du combustible, et présente une puissance de 50 kW. Elle est utilisée pour chauffer les bureaux de l'entreprise « Woodland Enterprise Center » présentant une surface totale de 450 m².



FIG. 3.1 – Site d'étude : la chaudière à bois de Flimwell.

3.2.3 Analyses préliminaires en laboratoire

3.2.3.1 Caractérisation des prélèvements

Une campagne de mesure a été organisée sur le site de Flimwell les 25 et 26 avril 2005 par le Centre Commun de Mesures (CCM) de l'Université du Littoral (ULCO), en collaboration avec le « Centre for Environmental Research » (CER) de l'« University of Sussex » (UK) et le « Bioenergy Technology Ltd. » (BTL) (UK). F. Cazier et N. Habiba du CCM ont réalisés des analyses en continu des concentrations de SO_2 , NO , CO , O_2 et CO_2 par des moniteurs Environnement S.A.. Le résultat de ce suivi temporel est indiqué par la figure 3.2.

Deux régimes de fonctionnement de la chaudière sont mis en évidence par la figure 3.2. Le premier (régime 1), caractérisé par une température de fumée élevée

($T > 110$ °C), est le régime flamboyant où la chaudière est largement alimenté en bois, tandis que le second (régime 2), caractérisé par une température de fumée plus faible ($T < 70$ °C), correspond à la phase rougeoyante de la combustion, les flammes sont moins intenses. A la vue de ces analyses, le régime 1 semble moins polluant au niveau de la teneur en CO que le régime 2.

Parallèlement des prélèvements de fumée provenant de ces deux régimes de fonctionnement distinct ont été réalisés dans des canisters (voir figure 3.1). L'analyse préliminaire d'un de ces échantillons par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, couvrant la gamme de l'infrarouge moyen de 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} est présenté à la figure 3.3. Ce graphe permet d'identifier les composés majoritaires présents dans cet échantillon de fumée. On peut citer la vapeur d'eau, le dioxyde et le monoxyde de carbone. Pour déterminer la présence d'autres composés minoritaires, nous avons réalisé un spectre large bande à l'aide de notre spectromètre basé sur la diode laser à cavité étendue largement accordable dans l'infrarouge proche, de 6100 à 6650 cm^{-1} (figure 3.4).

3.2.3.2 Spectre large bande et sélection des raies pour la DTG

La détection de traces de gaz par méthode spectroscopique demande l'accès à des transitions isolées et intenses. Cet accès relativement simple lorsque l'on est en présence d'un seul composé dans la cellule devient plus difficile lors d'un mélange multi-composés.

Spectre large bande : Dans un premier temps, nous avons réalisé un spectre couvrant l'ensemble de la gamme spectrale offerte par notre instrument (figure 3.4). Le but est d'identifier les transitions afin de les attribuer à un composé et d'isoler des raies utilisables pour la détermination de concentration. Les critères de sélection des raies sont exposés dans le chapitre 1, paragraphe 1.2.5. En résumé, une bonne candidate doit présenter une intensité adaptée à la concentration à mesurer et doit minimiser le plus possible les recouvrements avec des transitions voisines.

On peut noter que la ligne de base du spectre présenté à la figure 3.4 a été traitée grossièrement, le but de ce spectre étant uniquement qualitatif (identification des transitions et recherche de raies isolées pour chaque composé).

L'analyse détaillée du spectre large bande superposé à des spectres simulés permet d'identifier des raies libres d'interférences pour différents composés.

Identification des composés présents dans la fumée : Des simulations basées sur les données spectroscopiques issues de la base de données HITRAN

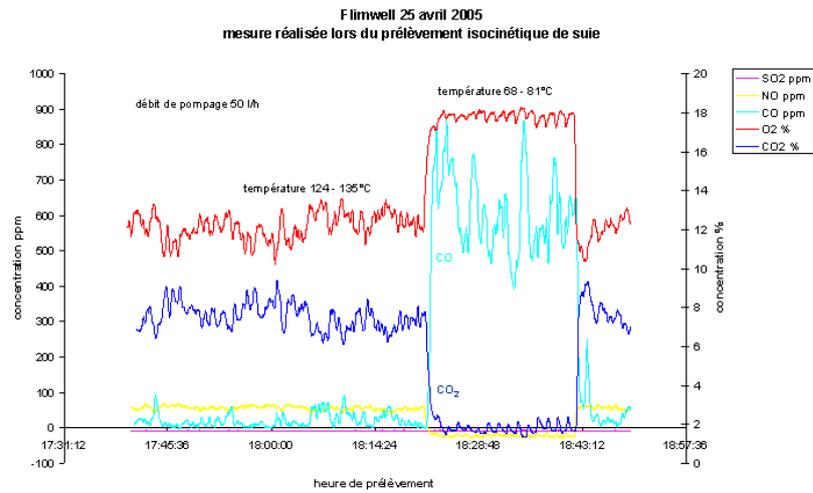


FIG. 3.2 – Analyses en continu des teneurs en SO_2 , NO , CO , O_2 et CO_2 réalisées par le CCM.

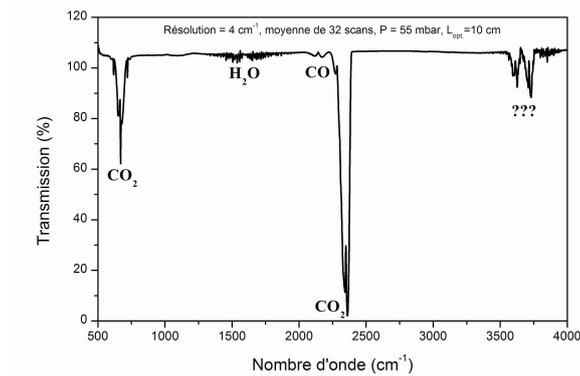


FIG. 3.3 – Spectre TF-IR, dans l'infrarouge moyen (500 à 4000 cm^{-1}), d'un échantillon de gaz émis par la combustion de bois dans une chaudière. La résolution du spectre est de 4 cm^{-1} .

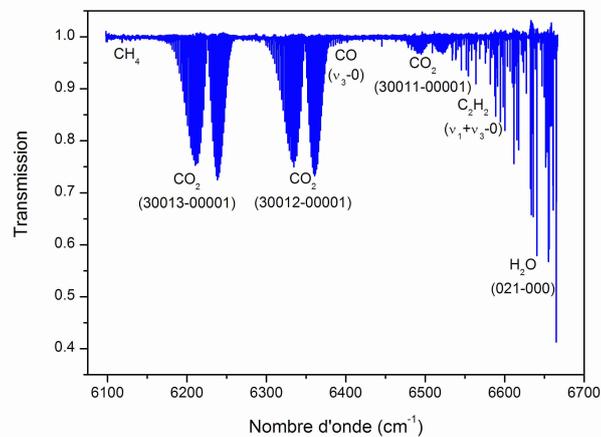


FIG. 3.4 – Spectre expérimental large bande, dans l'infrarouge proche (6100 à 6650 cm^{-1}), d'un échantillon de fumée émise par la chaudière à bois. La pression dans la cellule était de $100,30 \text{ Torr}$.

pour les molécules CO_2 (et son isotope $^{13}\text{CO}_2$ en abondance naturelle), CO , H_2O , C_2H_2 et CH_4 à des concentrations respectives de 2 %, 1000 ppm, 3 %, 5 ppm et 100 ppm, ont été réalisées et superposées au spectre de la figure 3.4. Cette méthode permet d'identifier les transitions et de choisir les bonnes candidates. Le résultat de cette superposition est montré à la figure 3.5.

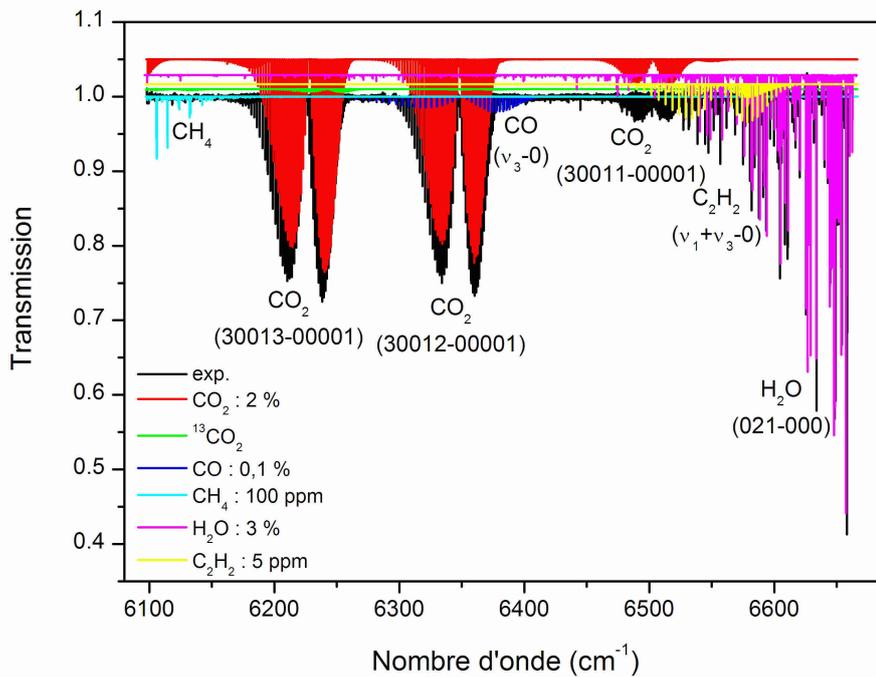


FIG. 3.5 – Spectre expérimental comparé à des simulations. L'identification des molécules telles que CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 et H_2O a été réalisée.

Cette figure indique les bandes (30013-00001), (30012-00001) et (30011-00001) de CO_2 , $(\nu_3 - 0)$ de CO , $(\nu_1 + \nu_3 - 0)$ de C_2H_2 , (021-000) de H_2O ainsi que quelques transitions de CH_4 . Des recouvrements entre ces différentes bandes apparaissent mais dans la globalité il est possible de définir des zones spectrales relatives à chacun de ces composés.

Dioxyde de carbone (CO_2) et son isotope $^{13}\text{CO}_2$: La figure 3.6 (a) présente la région spectrale offrant la meilleure opportunité de détection du CO_2 ainsi que pour la mesure du rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$. La concentration de CO_2 global sera déterminée à partir de la raie $R_e(16)$ centrée à $6240,1045 \text{ cm}^{-1}$ de la bande (30013-00001) du CO_2 . L'intensité correspondante relevée dans HITRAN est $1,839 \cdot 10^{-23} \text{ cm/molecule}$.

En tenant compte de la sensibilité de notre instrument (voir chapitre précédent), de l'ordre de $6.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, une concentration minimale détectable pour le CO_2 de l'ordre de quelques ppm est atteignable.

En ce qui concerne la détermination du rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$, la meilleure opportunité se trouve autour de 6251 cm^{-1} . Cette gamme permet l'enregistrement à la fois de raies de l'isotope ^{12}C et ^{13}C , permettant une détermination instantanée du taux isotopique. La transition utilisée pour l'isotope $^{13}\text{CO}_2$ est la $R_e(12)$ de la bande (300012-00001) présentant une intensité réelle² de $1,831.10^{-23} \text{ cm/molecule}$ ($^{13}n = 0,01106$) et pour l'isotope $^{12}\text{CO}_2$ la $R_e(36)$, d'intensité réelle $6,155.10^{-24} \text{ cm/molecule}$ ($^{12}n = 0,9842$), de la même bande. La concentration minimale détectable (MDC) associée à l'isotope $^{13}\text{CO}_2$ est de 30 ppm.

Monoxyde de carbone (CO) : La région spectrale allant de 6250 à 6450 cm^{-1} présente la bande ($\nu_3 - 0$) du monoxyde de carbone. Cette gamme présente peu d'interférences avec la vapeur d'eau. Par contre la bande ($\nu_3 - 0$) de CO se superpose à la bande (30013-00001) de CO_2 , mais il existe toutefois une zone libre de superpositions autour de 6390 cm^{-1} . La figure 3.6 (b) présente le spectre expérimental et les simulations autour de ce nombre d'onde. La raie $R(11)$ de la bande ($\nu_3 - 0$) de CO semble être la meilleure candidate pour la détection. Elle présente une intensité de $1,691.10^{-23} \text{ cm/molecule}$ centrée à $6388,3467 \text{ cm}^{-1}$, soit une MDC de 34 ppm.

Vapeur d'eau (H_2O) et acétylène (C_2H_2) : La vapeur d'eau et l'acétylène présentent toutes deux des absorptions dans la région 6525 à 6620 cm^{-1} . On trouve les bandes ($\nu_1 + \nu_3 - 0$) de C_2H_2 et (021-000) de H_2O . Le recouvrement de ces deux bandes limitent fortement les candidates à la détection de traces. Les meilleurs opportunités sont indiquées sur la figure 3.6 (c).

En ce qui concerne l'acétylène, c'est la raie $R_e(9)$ qui semble la mieux positionnée, elle est centrée à $6578,5761 \text{ cm}^{-1}$ et présente une intensité de $1,340.10^{-20} \text{ cm/molecule}$. La MDC accessible avec cette transition atteint 45 ppb.

Pour la vapeur d'eau, la raie centrée à $6583,7030 \text{ cm}^{-1}$ et d'intensité $5,729.10^{-24} \text{ cm/molecule}$ semble présenter le moins d'interférences avec les raies voisines. La MDC est estimée à environ 100 ppm.

Méthane (CH_4) : Cette molécule pose plus de difficultés pour la mise en application de sa détection à l'état de traces. Tout d'abord d'un point de vue technique,

²Les intensités reportées dans la base de données HITRAN sont corrigées des abondances naturelles. $S_{\text{HITRAN}} = S_{\text{reelle}} \cdot n$ où n est l'abondance naturelle de l'isotopologue considéré.

la gamme spectrale où sont visibles des transitions de CH_4 est proche de 1640 nm, cette région est à l'extrémité de la couverture spectrale de l'ECDL. L'accordabilité du laser est donc légèrement dégradée et souffre parfois de sauts de mode obligeants à repasser le spectre plusieurs fois. D'autre part la structure du spectre présente de nombreuses interférences entre les différentes raies du CH_4 et il est difficile de sélectionner une raie intense et isolée.

La figure 3.7 présente un spectre expérimental d'un échantillon gazeux contenant 1000 ppm de CH_4 superposé aux simulations basées sur les données HITRAN. La transition présentant le moins d'interférences est fléchée, elle est centrée à $6132,35 \text{ cm}^{-1}$. Elle présente une intensité de $3,040.10^{-22} \text{ cm/molecule}$, ce qui induit une concentration minimale détectable de l'ordre du ppm.

On peut noter que pour des concentrations supérieures à 1000 ppm, la raie centrée à $6107,1674 \text{ cm}^{-1}$ est une meilleure candidate d'un point de vue interférence mais son intensité de $4,880.10^{-23} \text{ cm/molecule}$ la limite à une concentration minimale détectable (MDC) de l'ordre de 10 ppm.

Bilan : En résumé, les raies qui seront utilisées pour la détermination de concentration de CO_2 , CO , H_2O , C_2H_2 , CH_4 et le rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ dans la suite de ce chapitre sont répertoriées dans le tableau 3.1.

Molécules	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	S (cm/molecule)	
CO_2	6240,1045	$1,839.10^{-23}$	
$^{12}\text{CO}_2$	6251,7611	$6,155.10^{-24}$	*
$^{13}\text{CO}_2$	6251,3202	$1,831.10^{-23}$	*
CO	6388,3467	$1,691.10^{-23}$	
H_2O	6583,7030	$5,729.10^{-24}$	
C_2H_2	6578,5761	$1,340.10^{-20}$	
CH_4	6132,3620	$3,040.10^{-22}$	

TAB. 3.1 – Positions et intensités des transitions offrant les meilleures opportunités de détection (libres d'interférences). Les intensités des transitions étoilées (*) ont été ramenées à leurs valeurs réelles non corrigées du rapport isotopique naturel.

A partir des transitions relativement isolées présentées dans le tableau 3.1, nous avons quantifié les teneurs de ces quelques composés émis dans la fumée de combustion de la chaudière à bois, ceci pour les deux régimes de fonctionnement. Les résultats de ces analyses sont reportés ci-après.

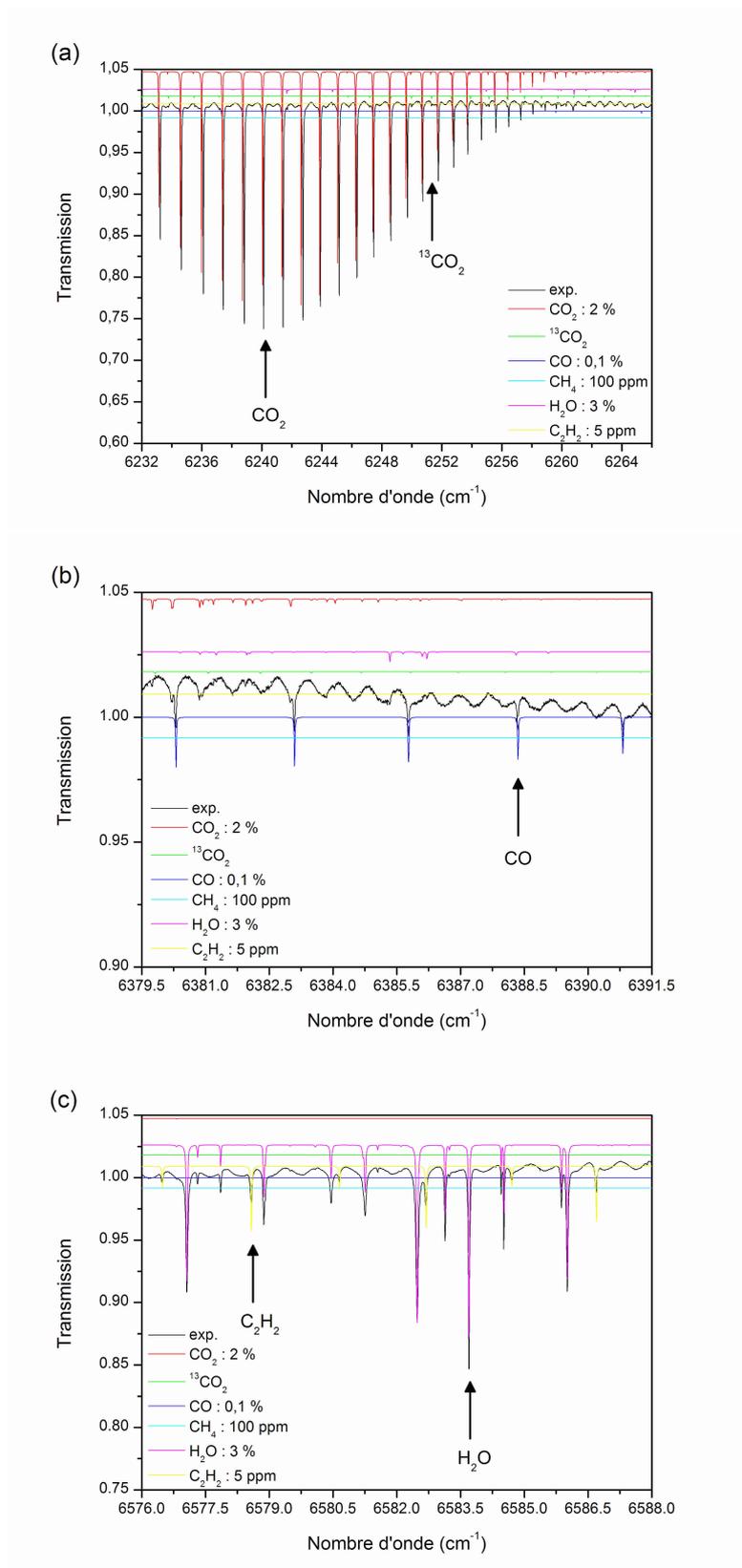


FIG. 3.6 – Spectre expérimental superposé aux simulations basées sur les données HITRAN. Les transitions présentant les interférences les plus réduites et susceptibles d'offrir les meilleurs résultats en détection de traces sont indiquées pour les composés suivants : (a) CO₂ et taux isotopique ¹³CO₂/¹²CO₂, (b) CO et (c) C₂H₂ et H₂O.

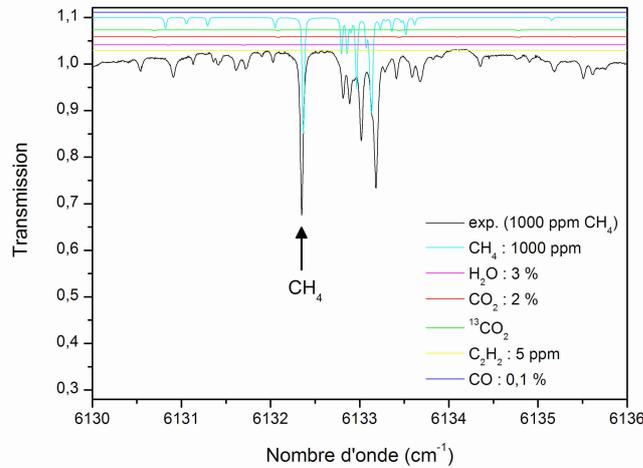


FIG. 3.7 – Spectre expérimental d'un échantillon gazeux contenant 1000 ppm de CH_4 et superposition aux simulations de CO_2 (et son isotope $^{13}\text{CO}_2$ en abondance naturelle), CO , H_2O , C_2H_2 et CH_4 . La transition fléchée est utilisable pour la détermination de concentration de CH_4

3.2.4 Mesure de concentrations

3.2.4.1 Analyse quantitative du régime 1

L'analyse de l'échantillon de fumée provenant de l'émission en régime 1 ($T_{fum} > 110\text{ °C}$) permet de quantifier le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et l'acétylène. Par contre le monoxyde de carbone et le méthane ont des teneurs inférieures à la limite de détection de notre instrument, soient 34 ppm et 1 ppm respectivement pour ces composés.

Les figures 3.8 (a), (b) et (c) indiquent les résultats concernant CO_2 , H_2O et C_2H_2 du régime 1.

Le dioxyde de carbone est présent avec une concentration de $(4,43 \pm 0,03)\%$, la vapeur d'eau $(3,29 \pm 0,24)\%$ et l'acétylène $(6,42 \pm 0,15)$ ppm.

3.2.4.2 Analyse quantitative du régime 2

Les polluants émis par la chaudière en régime de fonctionnement 2 ont également été analysés.

De la même façon que pour le régime 1, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et l'acétylène ont été quantifiés. Les résultats sont présentés par les figures 3.9 (a), (b) et (c). Les concentrations respectives sont : $(3,49 \pm 0,01)\%$, $(3,81 \pm 0,03)\%$ et $(3,49 \pm 0,04)$ ppm.

Ce régime de fonctionnement, caractérisé par une température de fumée plus

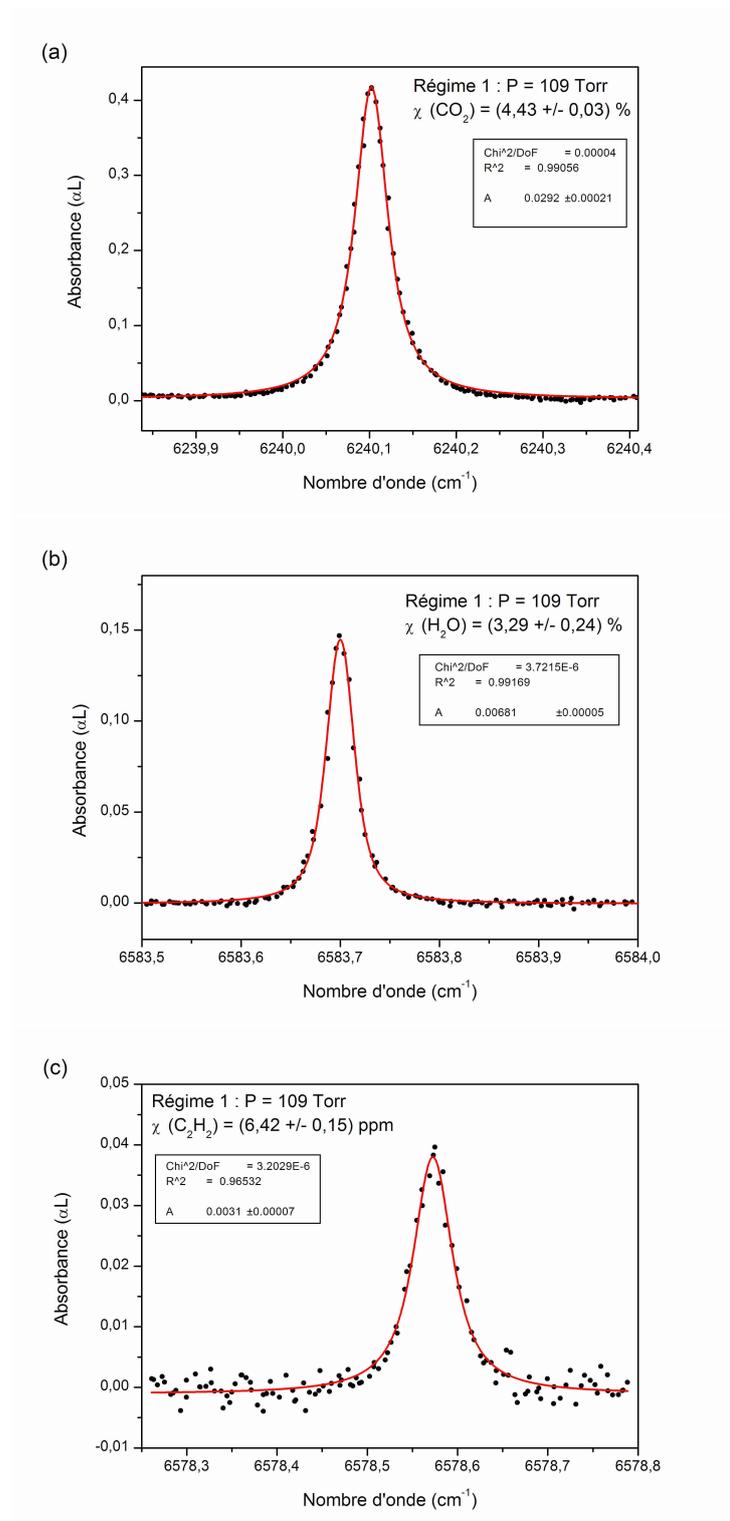


FIG. 3.8 – Détermination de la concentration de (a) CO_2 , (b) H_2O et (c) C_2H_2 émis par la chaudière en régime de fonctionnement 1.

basse ($T_{fum} < 70$ °C), est plus polluant : le monoxyde de carbone et le méthane ont cette fois des teneurs supérieures aux limites de notre détecteur. Les transitions correspondantes à ces deux composés ont pu être enregistrées, elles sont présentées par les figures 3.10 (a) et (b). Leurs analyses reportent des concentrations de $(1052,45 \pm 15,26)$ ppm pour CO et $(4,8 \pm 0,2)$ ppm pour CH₄.

3.2.4.3 Comparaison avec une méthode par corrélation

Afin de vérifier la validité de nos mesures, nous avons mis en oeuvre une seconde méthode de quantification basée sur la corrélation entre un spectre de référence et un spectre de l'échantillon à quantifier : c'est la méthode de quantification par corrélation des absorbances. Cette méthode a été suggérée par Kosterev et al. [75] et utilisée avec de bons résultats par Emmanuelle Poulet [2].

Principe : La méthode nécessite l'enregistrement des deux spectres dans les mêmes conditions expérimentales de température et de pression (élargissement identique).

L'absorbance est définie par la relation :

$$A(\nu) = -\ln \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = C.L.S.g(\nu - \nu_0) \quad (3.1)$$

où : $A(\nu)$ est la valeur de l'absorbance à la fréquence ν , $I(\nu)$ et $I_0(\nu)$ sont respectivement les intensités lumineuses transmise et incidente à la fréquence ν , C est la concentration du gaz, L est le trajet optique d'interaction, S est l'intensité de la transition et $g(\nu - \nu_0)$ est le profil de la raie.

L'intensité S d'une transition est constante si la température est constante. Lorsque la pression du gaz étudié dans l'échantillon est faible par rapport à la pression totale, l'auto-élargissement est négligeable devant l'élargissement par l'air. Donc pour deux mélanges ayant la même pression, le profil de raie sera identique.

Par conséquent, lorsque les spectres des deux mélanges (référence et inconnu) sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, ils sont reliés par la relation suivante :

$$S.g(\nu - \nu_0) = \frac{A_{ref}(\nu)}{C_{ref}} = \frac{A_{inc}(\nu)}{C_{inc}} \quad (3.2)$$

Afin de déterminer la corrélation entre les deux spectres, chaque valeur de l'absorbance de l'échantillon à analyser A_{inc} est tracée en fonction de la valeur de l'absorbance du mélange de référence à la même fréquence A_{ref} . Ainsi tous les points obtenus doivent former une droite dont le coefficient directeur n'est autre que le rapport des concentrations des deux gaz absorbants :

$$A_{inc} = k.A_{ref} \quad (3.3)$$

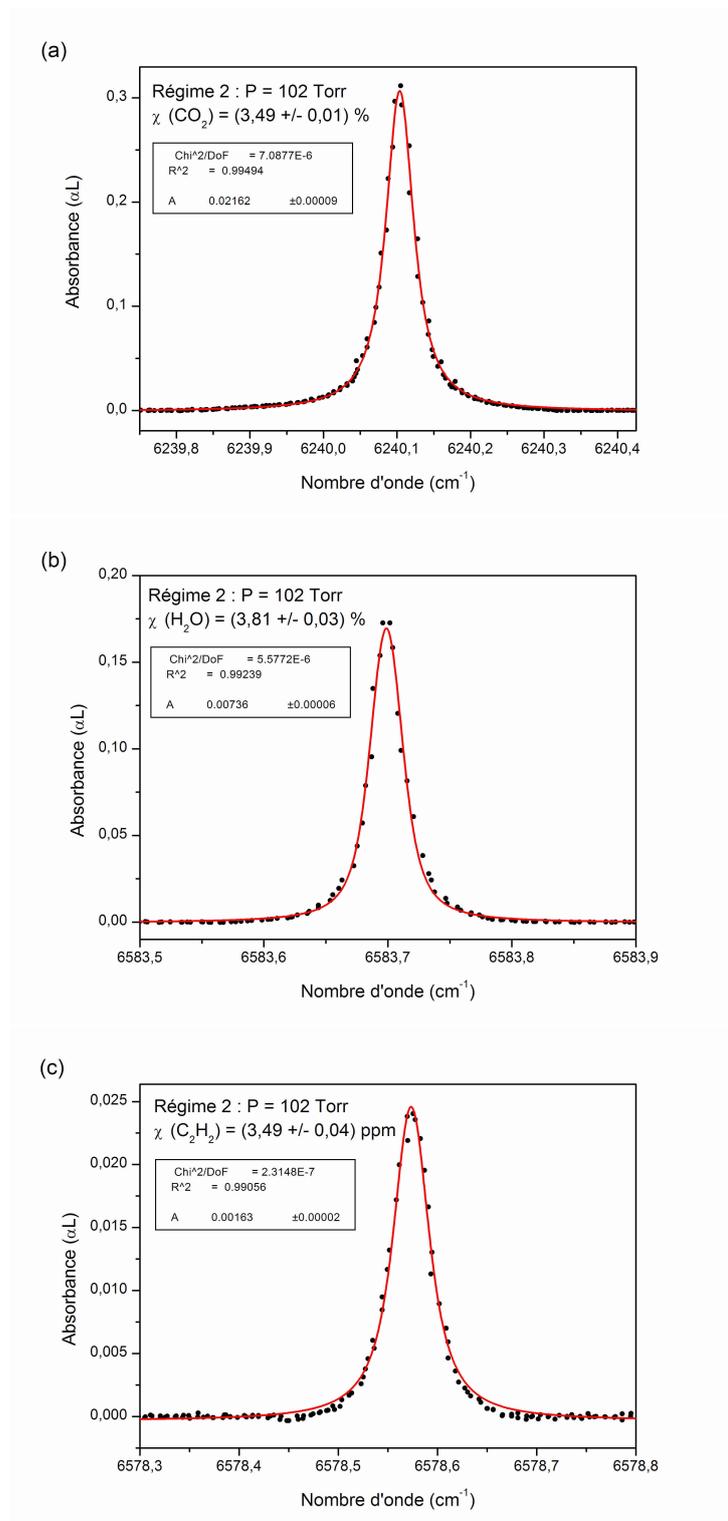


FIG. 3.9 – Détermination de la concentration de (a) CO_2 , (b) H_2O et (c) C_2H_2 émis par la chaudière en régime de fonctionnement 2.

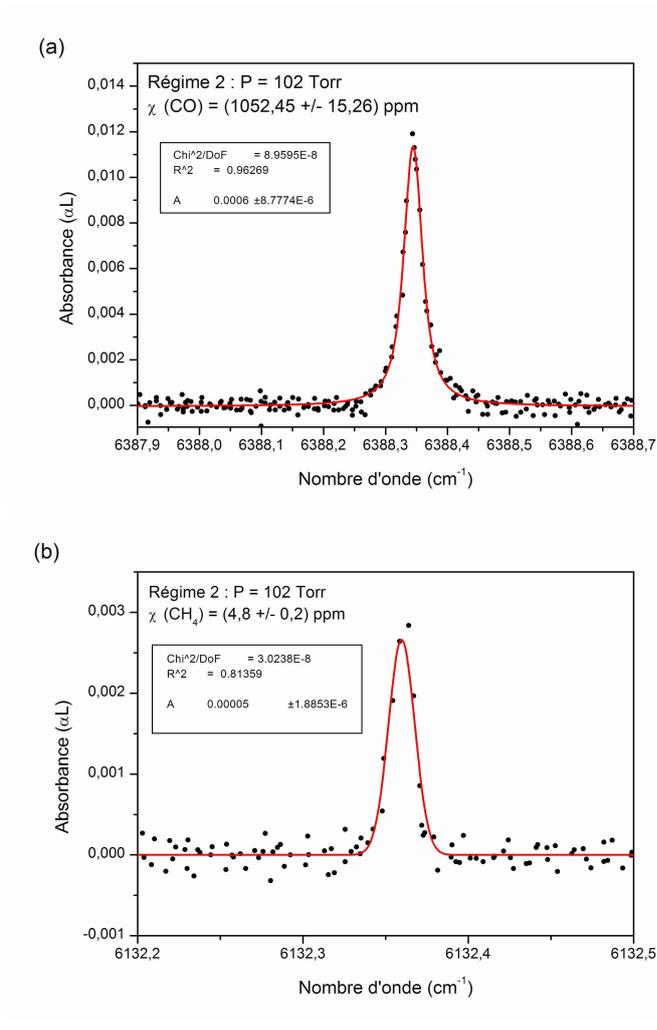


FIG. 3.10 – Détermination de la concentration de (a) CO et (b) CH₄ émis par la chaudière en régime de fonctionnement 2.

où :

$$k = \frac{C_{ref}}{C_{inc}} = \frac{\chi_{ref}}{\chi_{inc}}$$

Résultats : La méthode décrite ci-dessus a été mise en application sur la transition $R_e(16)$ centrée à $6240,1045 \text{ cm}^{-1}$ de la bande (30013-00001) du CO_2 . L'absorbance de la raie provenant de 101,30 Torr de fumée émis en régime 2 a été tracée en fonction de l'absorbance de la même raie enregistrée à partir d'une bouteille étalonnée à (1002 ± 20) ppm. Le résultat est indiqué à la figure 3.11.

Le coefficient directeur de la droite ajustée est de : $(33,4 \pm 0,7)$, soit une concentration de CO_2 dans la fumée du régime 2 valant : $(3,35 \pm 0,14)$ %.

Cette valeur est à comparer à celle déterminée avec notre méthode basée sur l'aire intégrée sous la raie. La valeur déterminée précédemment est de $(3,49 \pm 0,01)$ %.

Les résultats obtenus avec ces deux méthodes sont donc comparables, la différence entre les deux valeurs, de l'ordre de 4 %.

L'avantage de cette méthode par corrélation réside dans la non nécessité des paramètres spectroscopiques de la molécule visée. Ainsi cette méthode est très bien adaptée à l'étude de molécules lourdes présentant des spectres non résolus [2].

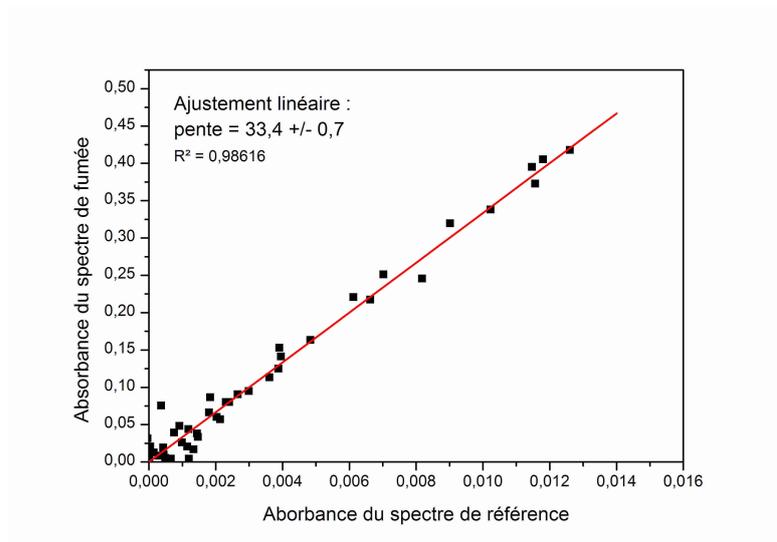


FIG. 3.11 – Tracé de l'absorbance de la transition $R_e(16)$ centrée à $6240,1045 \text{ cm}^{-1}$ de la bande (30013-00001) du CO_2 issu de l'échantillon de fumée du régime 2 en fonction de l'absorbance de l'échantillon de référence (gaz étalonné 1002 ppm).

3.2.5 Détermination du rapport isotopique $^{13/12}\text{CO}_2$

3.2.5.1 Intérêt de la mesure du rapport isotopique $^{13/12}\text{CO}_2$

Il est reconnu que la composition isotopique d'espèces stables fournit des informations très importantes dans de nombreux domaines de recherche (chimie, biochimie, climatologie, ...) puisqu'elle reflète les différents mécanismes de production et de transport aussi bien sur terre que dans l'atmosphère. Le rapport isotopique de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ est stable dans l'atmosphère et désigné par la valeur R_{std} (valeur standard). La valeur internationale PDB³ reportée est $(1,12372 \pm 0,00600) \%$ [76, 77].

Le CO_2 présente une large gamme de sources et de puits aussi bien d'origine naturelle qu'anthropique [78]. Puisque ce gaz est produit et consommé par des activités biologiques, de nombreux puits et sources sont fortement liés à des processus écologiques et peuvent alors être la cause de changement de climat. Ce gaz est également largement produit par les activités industrielles (transport et énergie) et par les combustions de biomasses.

Les plantes, pour leur assimilation de carbone, absorbent essentiellement l'isotope ^{12}C , proportion que l'on retrouve dans les gaz émis par la combustion de ces roches fossiles, ces combustions ont alors pour effet de diminuer la teneur de l'atmosphère en isotope « lourd » ^{13}C . Les mesures des variations spatiales et temporelles des concentrations isotopiques du CO_2 couplées avec la connaissance des enrichissements ou diminutions imposés par les processus chimiques ou biochimiques peuvent permettre l'étude des flux atmosphériques. Ainsi par la connaissance et la mesure du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, il est possible de déterminer l'origine (naturelle, anthropique, ...) du CO_2 mesuré. Par exemple, dans la littérature des mesures de la variation du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans l'atmosphère et les océans ont permis de déterminer la proportion du CO_2 émis par les combustions d'énergie fossile absorbée par les océans [79, 80, 81].

3.2.5.2 Les méthodes de mesure standard

La méthode standard utilisée pour la détermination du rapport isotopique d'espèce stable est la spectrométrie de masse (SM). La SM-RI permet des mesures très précises, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (enrichissement de l'isotope secondaire - voir définition 3.6) sont généralement obtenues avec des précisions de l'ordre de 0,01 à 0,1 ‰ suivant la configuration expérimentale. Bien que la SM-RI fournit des mesures

³Le PDB, référence primaire pour la mesure des variations naturelles des teneurs isotopiques en carbone 13, était un carbonate de calcium provenant d'un rostre de bélemnite du Crétacé de la formation Peedee de la Caroline du sud (USA). Le PDB est épuisé depuis longtemps mais est resté la référence primaire pour exprimer les variations naturelles des teneurs isotopiques en carbone 13.

très précises, elle possède un certain nombre d'inconvénients. Par exemple l'inconvénient le plus contraignant pour des analyses du taux isotopique du CO_2 dans l'atmosphère est qu'il est nécessaire d'éliminer le N_2O atmosphérique contenu dans le prélèvement, N_2O ayant la même masse moléculaire que CO_2 . De plus pour l'analyse par SM-RI, il est généralement nécessaire d'effectuer des prélèvements qu'il faut analyser ensuite au laboratoire, ce qui ne permet pas des mesures d'évolution en temps réel. Les échantillons nécessitent de plus un grand soin dans leur préparation afin d'obtenir des mesures précises.

Pour palier à ces inconvénients de nombreuses équipes ont développé des instruments de mesure du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ basés sur la spectroscopie d'absorption laser. Des mesures du rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ utilisant la spectroscopie d'absorption ont été reportées dès les années 1990 par Becker et al. [82] et par Murnick et al. [83]. Récemment, des mesures par spectroscopie d'absorption infrarouge du rapport $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ dans un mélange étalonné N_2/CO_2 ont été reportées par Erdélyi et al. [84] en employant une source laser rayonnant à $4,35 \mu\text{m}$, par Gagliardi et Castrillo et al. [76, 85] en utilisant un laser DFB à 2008 nm , par Weidmann et al. [86] avec un laser à cascade quantique (QCL) à $4,32 \mu\text{m}$. Des applications réelles ont été reportées par McManus et al. [87] dans l'haleine humaine ainsi que dans l'air ambiant et les gaz d'échappement d'automobile, par Castrillo et al. [88] dans les émissions volcaniques et par Kasyutich et al. [89] dans l'haleine humaine.

Notre instrument permet également de déterminer la proportion de l'isotope secondaire $^{13}\text{CO}_2$ par rapport à l'isotope primaire $^{12}\text{CO}_2$ lorsque la teneur en CO_2 global est supérieure à quelques % et nous reportons ici nos résultats obtenus sur l'analyse de la fumée de combustion de bois.

3.2.5.3 Principe de la mesure spectroscopique mise en oeuvre

La gamme spectrale s'étalant de 6200 cm^{-1} (1612 nm) à 6300 cm^{-1} (1587 nm), accessible par notre instrument, présente un recouvrement des branches P et R de la bande (30012-00001) de l'isotopologue $^{13}\text{CO}_2$ avec les branches R de la bande (31113-01101) et P et R de la bande (30013-00001) de l'isotopologue $^{12}\text{CO}_2$.

L'analyse du spectre large bande présenté à la figure 3.5 montre qu'il est possible de définir 23 fenêtres spectrales présentant chacune un couple de raies $^{13}\text{CO}_2$ - $^{12}\text{CO}_2$ sans interférence permettant une détermination du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ par couple.

Par exemple, en un seul balayage, sur une étendue spectrale limitée à environ 1 cm^{-1} , il est possible d'enregistrer à la fois les transitions $\text{R}_e(36)$ de la bande (30012-

00001) et $R_e(12)$ de la bande (30013-00001) du CO_2 (figure 3.12). Ce couple de raies correspond à la fenêtre n° 14 d'après le tableau 3.2. La première raie ($R_e(36)$) correspond à l'isotopologue principal ($^{12}\text{CO}_2$) tandis que la seconde ($R_e(12)$) correspond à l'isotopologue secondaire ($^{13}\text{CO}_2$).

Afin de déterminer le rapport isotopique $^{13}/^{12}\text{CO}_2$, les profils de raie des deux transitions de chaque fenêtre sont ajustés par une forme de Voigt dont la largeur Doppler est fixée à sa valeur théorique. L'aire intégrée en absorbance (\mathcal{A}) est déduite de ces ajustements pour les deux transitions. La relation suivante permet alors de calculer le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ à partir des aires intégrées et des intensités réelles (S_r) correspondantes :

$$R_{ech} = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} = \frac{\mathcal{A}(^{13}\text{C})/S_r(^{13}\text{C})}{\mathcal{A}(^{12}\text{C})/S_r(^{12}\text{C})} \quad (3.4)$$

Les intensités réelles S_r sont calculées à partir des intensités S reportées dans la base de données HITRAN en considérant l'abondance naturelle n également reportée dans HITRAN :

$$S_r = \frac{S}{n} \quad (3.5)$$

Le tableau 3.2 présente les 23 fenêtres disponibles pour la détermination du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans la fumée émise par la chaudière à bois. L'écart spectral ainsi que le rapport des intensités entre les raies des deux isotopologues sont indiqués.

On constate que les écarts entre les raies des fenêtres indiquées sont tous inférieurs à 1 cm^{-1} . Les extrema sont $-0,67 \text{ cm}^{-1}$ et $+0,72 \text{ cm}^{-1}$. Ces écarts sont à chaque fois suffisamment grands pour éviter un recouvrement trop important entre les deux raies et suffisamment réduits pour limiter la couverture spectrale nécessaire à l'enregistrement simultané des deux transitions.

Quant au rapport entre les intensités des isotopologues de chaque couple, il prend des valeurs comprises entre 0,70 pour les raies P(28) et P(14) de la fenêtre n°1 et 151,82 pour les raies P(22) et R(41) de la fenêtre n°7. Les grands rapports $S(^{13}\text{CO}_2)/S(^{12}\text{CO}_2)$ laissent supposer une compensation partielle de la différence des concentrations des deux isotopologues (abondance naturelle de l'ordre de 98,8 % pour $^{12}\text{CO}_2$ et 1,2 % pour $^{13}\text{CO}_2$). Cette compensation induit alors un rapport S/B environ équivalent pour les deux raies du couple, supposant ainsi une amélioration de la précision de la mesure. En pratique, l'amélioration de la précision liée à cette compensation n'est pas significative, les origines de l'incertitude sur les mesures étant autres.

n°	$\nu_0(^{13}\text{CO}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_0(^{12}\text{CO}_2)$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_0$ (cm^{-1})	$S(^{13}\text{CO}_2)$ (cm/molec)	$S(^{12}\text{CO}_2)$ (cm/molec)	ratio S
1	P(28) 6216,8325	P(14) 6216,3520	0,4803	$1,132.10^{-23}$	$1,618.10^{-23}$	0,70
2	P(28) 6216,8325	R(30) 6217,5070	-0,6749	$1,132.10^{-23}$	$3,424.10^{-25}$	33,07
3	P(26) 6218,8504	R(32) 6218,6856	0,1645	$1,297.10^{-23}$	$2,872.10^{-25}$	45,15
4	P(24) 6220,8361	R(37) 6220,3203	0,5217	$1,453.10^{-23}$	$1,719.10^{-25}$	84,54
5	P(24) 6220,8361	R(36) 6220,9677	-0,1244	$1,453.10^{-23}$	$1,916.10^{-25}$	75,84
6	P(22) 6222,7876	P(6) 6223,1288	-0,3424	$1,593.10^{-23}$	$9,560.10^{-24}$	1,67
7	P(22) 6222,7876	R(41) 6222,2257	0,5692	$1,593.10^{-23}$	$1,050.10^{-25}$	151,82
8	P(22) 6222,7876	R(38) 6222,0715	0,7234	$1,593.10^{-23}$	$1,523.10^{-25}$	104,63
9	P(18) 6226,5878	P(2) 6226,3487	0,2385	$1,783.10^{-23}$	$3,429.10^{-24}$	5,20
10	P(16) 6228,4362	R(0) 6228,6899	-0,2497	$1,811.10^{-23}$	$1,744.10^{-24}$	10,38
11	P(12) 6232,0292	R(4) 6231,7134	0,3159	$1,693.10^{-23}$	$8,476.10^{-24}$	2,00
12	P(10) 6233,7736	R(6) 6233,1829	0,5842	$1,540.10^{-23}$	$1,145.10^{-23}$	1,35
13	P(8) 6235,4831	R(10) 6236,0370	-0,5700	$1,325.10^{-23}$	$1,602.10^{-23}$	0,83
14	R(12) 6251,3202	R(36) 6251,7611	-0,4612	$1,831.10^{-23}$	$6,155.10^{-24}$	2,98
15	R(14) 6252,6269	R(38) 6252,7607	-0,1351	$1,906.10^{-23}$	$4,957.10^{-24}$	3,85
16	R(16) 6253,8987	R(40) 6253,7292	0,1644	$1,919.10^{-23}$	$3,924.10^{-24}$	4,89
17	R(18) 6255,1355	R(42) 6254,6663	0,4709	$1,876.10^{-23}$	$3,053.10^{-24}$	6,15
18	R(18) 6255,1355	R(44) 6255,5719	-0,4302	$1,876.10^{-23}$	$2,337.10^{-24}$	8,03
19	R(20) 6256,3374	R(46) 6256,4454	-0,1086	$1,787.10^{-23}$	$1,759.10^{-24}$	10,16
20	R(22) 6257,5045	R(48) 6257,2869	0,2172	$1,166.10^{-23}$	$1,302.10^{-24}$	12,76
21	R(24) 6258,6369	R(52) 6258,8723	-0,2336	$1,509.10^{-23}$	$6,793.10^{-25}$	22,22
22	R(24) 6258,6369	R(50) 6258,0959	0,5480	$1,509.10^{-23}$	$9,480.10^{-25}$	15,92
23	R(30) 6261,8266	R(62) 6262,2545	-0,4280	$9,966.10^{-24}$	$1,010.10^{-25}$	98,71

TAB. 3.2 – Définition des 23 fenêtres permettant la mesure du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{CO}_2$. Les intensités données sont les valeurs réelles, non corrigées de l'abondance naturelle. $\Delta\nu_0 = \nu_0(^{13}\text{CO}_2) - \nu_0(^{12}\text{CO}_2)$. ratio S = $S(^{13}\text{CO}_2)/S(^{12}\text{CO}_2)$.

3.2.5.4 Résultats

Les 23 fenêtres présentées par le tableau 3.2 ont été analysées sur le spectre correspondant aux régimes 1 et 2 de fonctionnement de la chaudière. Chaque couple de raie fournit une valeur du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{CO}_2$ émis dans la fumée de combustion de bois.

L'un des résultats obtenus sur l'échantillon de fumée du régime 2 est présenté à la figure 3.12. L'enregistrement a été réalisé pour une pression de 102 Torr. Les deux transitions présentent un rapport d'amplitude de l'ordre de ~ 30 . Le rapport isotopique calculé à partir des deux transitions $R_e(36)$ et $R_e(12)$ est de $R_{ech} = (1,097 \pm 0,040) \%$.

La figure 3.13 montre les rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{CO}_2$ obtenus pour chacune des 23 fenêtres du tableau 3.2, pour les deux régimes de fonctionnement de la chaudière. Les valeurs moyennes correspondant aux deux régimes sont sensiblement identiques, $R_1 = 1,1011 \%$ et $R_2 = 1,1012 \%$. Chaque ensemble de 23 déterminations permet d'estimer la dispersion de nos mesures par le calcul de l'écart-type. L'écart-type des valeurs du régime 1 est de $\sigma_1 = 0,0040 \%$ contre $\sigma_2 = 0,0036 \%$ pour le régime 2.

Le rapport isotopique obtenu présente donc un enrichissement en carbone 12 par rapport à la valeur standard PDB. Cette diminution est typique de la combustion d'élément végétal, les plantes ayant une préférence pour l'isotope léger du carbone. On peut noter que la valeur mesurée dans les deux régimes de combustion est identique, mettant en évidence que ce rapport isotopique émis dans la fumée ne dépend pas du type de combustion mais uniquement du combustible lui-même.

Valeur-delta ($\delta^{13}\text{C}$) : L'abondance isotopique mesurée est généralement évaluée par rapport à sa valeur standard, elle est alors appelée valeur-delta. Cette valeur-delta s'exprime en pour mille (‰) et est définie par la relation suivante :

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{ech}}{R_{std}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3.6)$$

Les valeurs-delta correspondant aux régime 1 et 2 sont respectivement :

$$\delta_1^{13}\text{C} = (-20,17 \pm 3,53) \text{‰}$$

$$\delta_2^{13}\text{C} = (-20,04 \pm 3,19) \text{‰}$$

Dans la littérature, la valeur typique de $\delta^{13}\text{C}$ pour le bois récent est de $(-25 \pm 2) \text{‰}$ [90]. Notre valeur est donc bien en accord avec la nature du combustible utilisé.

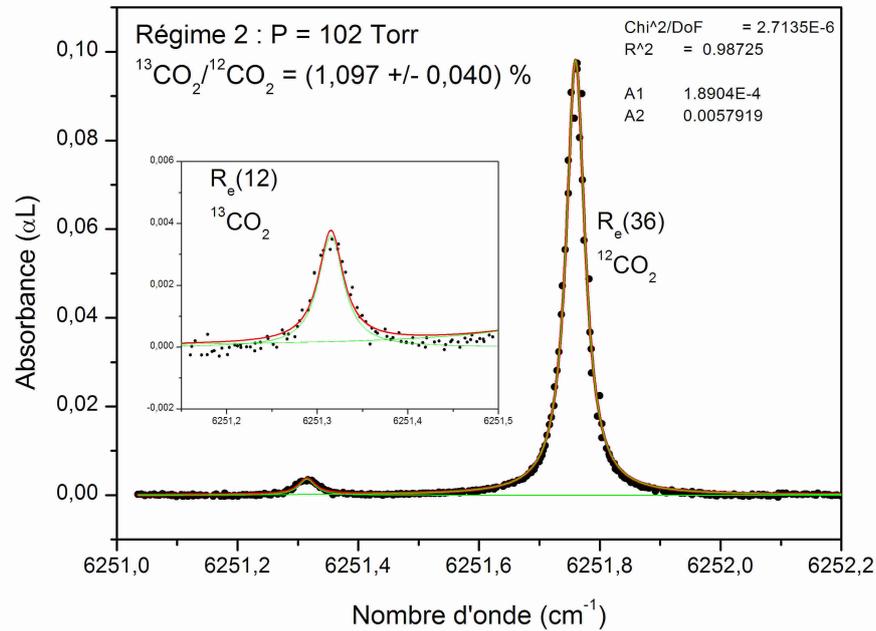


FIG. 3.12 – Exemple de détermination du rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ de la fumée. Un rapport de 1,097 % a été mesuré dans la fenêtre n° 14.

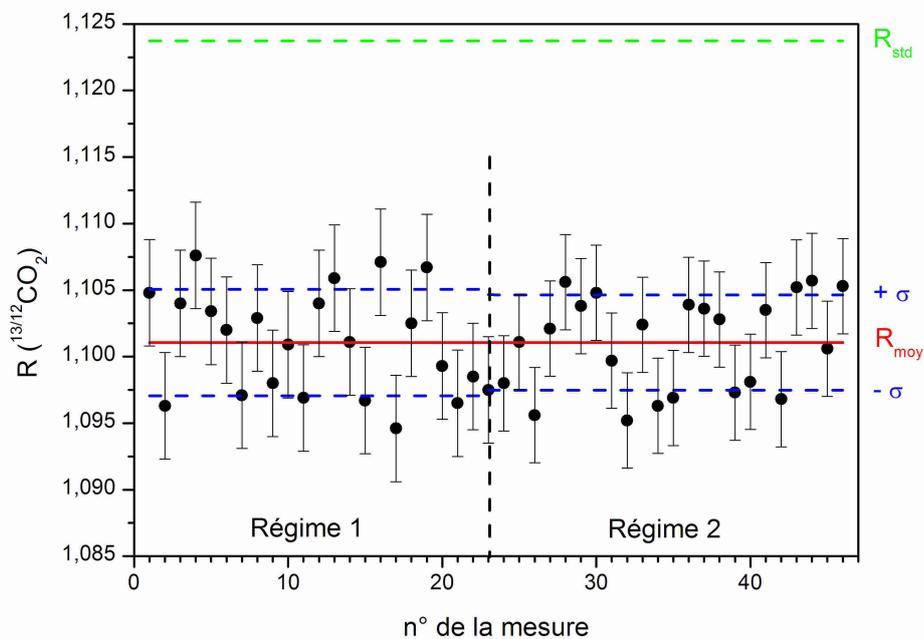


FIG. 3.13 – Résultats des mesures du rapport isotopique sur les 23 fenêtres disponibles, pour le régime 1 et 2. La valeur moyenne de chacun de ces deux régimes est indiquée en rouge, ainsi que l'écart-type par rapport à cette valeur en bleu. La valeur standard dans l'atmosphère est ajoutée en vert.

Les valeurs des écarts-types correspondant aux deux régimes de fonctionnement de la chaudière sont légèrement différents. Ceci est probablement lié au rapport signal sur bruit (S/B) des spectres correspondant. Le coefficient d'absorption minimal détectable, déduit de la mesure du bruit sur la ligne de base des spectres, est de $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ pour le régime 1 et $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ pour le régime 2.

Origines des incertitudes de mesure : Ces écarts-types indiquent une relativement faible précision de nos mesures de rapport isotopique. Cette imprécision est certainement liée à l'incertitude sur la détermination de la concentration de chaque isotope. Actuellement, les aires intégrées en absorbance déterminées à partir des ajustements par un profil de Voigt des raies expérimentales présentent une incertitude relative $\Delta A/A$ de l'ordre de 0,6 % pour $^{12}\text{CO}_2$ et 20 % pour $^{13}\text{CO}_2$. Ces valeurs étant tout de même comparables aux valeurs reportées récemment par Kasyutich et al. [89] pour des mesures de rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans un échantillon d'haleine présentant 5 % de CO_2 .

D'autres contributions à l'incertitude des mesures de rapport isotopique par spectroscopie d'absorption sont liées aux paramètres suivants :

1. la précision sur les intensités de raie utilisées : l'incertitude sur les intensités données dans les bases de données, est de l'ordre de 3 à 10 % pour $^{12}\text{CO}_2$ et 3 à 12 % pour $^{13}\text{CO}_2$. C'est généralement la principale source d'erreur limitant la précision sur la détermination de la concentration. Comme le rapport isotopique est déduit directement du rapport des concentrations des isotopologues respectifs, la précision sur la valeur-delta est directement proportionnelle à la précision sur la concentration ΔC [86] :

$$\Delta\delta \approx \frac{2 \cdot \Delta C}{C \cdot R_{std}} \times 1000 \quad (3.7)$$

en supposant que la précision sur la concentration ΔC est identique pour les mesures de $^{13}\text{CO}_2$ et $^{12}\text{CO}_2$. Par exemple pour obtenir une précision de l'ordre de $\Delta\delta = 0,1 \text{ ‰}$, une précision sur la concentration de l'ordre de $\Delta C = 28 \text{ ppb}$ dans un mélange de 5 % de CO_2 est nécessaire, ce qui correspond à une précision relative devant atteindre une valeur ultime de l'ordre de $\Delta C/C = 5,6 \cdot 10^{-7}$.

2. la différence des niveaux d'énergie inférieurs des transitions utilisées : la dépendance en température de la précision de mesure de la valeur-delta peut être décrite par la relation suivante [91] :

$$\Delta\delta \approx \frac{\Delta E}{kT^2} \Delta T \times 1000 \quad (3.8)$$

où k est la constante de Boltzmann, T est la température, ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux considérés. Dans notre cas, en considérant le couple de raies $R_e(36)$ et $R_e(12)$ présentant une différence d'énergie $\Delta E = 458,6 \text{ cm}^{-1}$ à 293 K, l'incertitude sur la valeur-delta est de $\Delta\delta = 0,77 \text{ ‰}$ quand la variation de température est de 0,1 K.

On peut noter que, généralement, une technique d'absorption balancée à deux trajets optiques différents est nécessaire afin de compenser la grande différence d'abondance entre les deux isotopologues [87]. Dans ce travail de thèse, les couples de transitions sélectionnées présentent des rapports d'intensité entre $^{13}\text{CO}_2$ et $^{12}\text{CO}_2$ atteignant ~ 150 (voir tableau 3.2). Ainsi, par exemple, les transitions $R_e(36)$ et $R_e(12)$ présentées à la figure 3.12 montrent un rapport d'amplitude d'absorption de l'ordre de ~ 30 avec un trajet optique unique de 100 m. Dans ce cas où un seul trajet optique est utilisé, les effets de doubles canaux sur la précision de la mesure de rapport isotopique, liés aux écarts de température, de pression et de parcours optique entre les deux cellules, sont éliminés.

3.2.6 Bilan et analyse des résultats de laboratoire

Les résultats de l'analyse quantitative effectuée sur les échantillons de fumée émise en régime 1 et 2 par la chaudière à bois sont résumés par le tableau 3.3.

En résumé, on constate que les concentrations de dioxyde de carbone, vapeur d'eau et acétylène émises dans les deux régimes de fonctionnement différent sont équivalentes, leurs variations ne sont pas significatives. Par contre, le monoxyde de carbone et le méthane sont plus largement émis par le régime de fonctionnement caractérisé par une température de fumée plus faible ($T < 70 \text{ °C}$). Leurs concentrations respectives passent du seuil de non détection (pour $T > 110 \text{ °C}$) à 1052 ppm et 4,8 ppm (pour $T < 70 \text{ °C}$). La concentration du gaz à effet de serre CH_4 reste tout de même relativement faible.

Le rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ déterminé dans la fumée émise dans les deux régimes de fonctionnement ne montre pas de variation significative. Cette valeur ne semble donc pas dépendre du type de combustion mais uniquement du type de combustible. La valeur-delta obtenue, de l'ordre de -20 ‰ , est conforme aux valeurs reportées dans la littérature pour le type de combustible étudié ici.

A partir des teneurs en dioxyde et monoxyde de carbone, on peut définir une efficacité de combustion (E.C.) [92] qui permet de caractériser la phase de combustion étudiée :

$$E.C. = \frac{\chi(\text{CO}_2)}{\chi(\text{CO}_2) + \chi(\text{CO})} \quad (3.9)$$

Ainsi le régime 1, dont les fumées sont à hautes températures ($T > 110$ °C), est caractérisé par une efficacité de combustion quasi-parfaite (~ 100 %) et est relativement peu polluant. Le régime 2, dont les fumées sont plus froides ($T < 70$ °C), montre une efficacité de combustion légèrement dégradée (~ 97 %) mais toujours de très bon niveau, le niveau de pollution augmente légèrement : CO et CH₄ passent du seuil de non détection à un peu plus de 1050 ppm et 4,8 ppm respectivement. Une question se pose alors : cette légère augmentation de ces deux dernières teneurs peuvent-elle être considérées comme un traceur du niveau d'émission des HAP ?

Pour conclure, nous pouvons tout de même indiquer que la haute efficacité de combustion de cette chaudière à bois implique une très faible émission polluante quelque soit le régime de fonctionnement de l'appareil.

Molécules	Régime 1 ($T > 110$ °C)	Régime 2 ($T < 70$ °C)	Evolution
CO ₂	(4,43 ± 0,03) %	(3,49 ± 0,01) %	~
H ₂ O	(3,29 ± 0,24) %	(3,81 ± 0,03) %	~
C ₂ H ₂	(6,42 ± 0,15) ppm	(3,49 ± 0,04) ppm	~
CO	ND	(1052,5 ± 15,3) ppm	↗
CH ₄	ND	(4,8 ± 0,2) ppm	↗
¹³ CO ₂ / ¹² CO ₂	(1,1011 ± 0,0040) %	(1,1012 ± 0,0036)	~
E.C.	~ 100 %	97 %	↘

TAB. 3.3 – Résultats des analyses des échantillons de fumée émise par la chaudière en régime 1 et 2. E.C. = Efficacité de Combustion. ND = Non Détectable.

3.2.7 Mesures in-situ

3.2.7.1 Introduction

Afin de tester notre instrument de mesures en condition de terrain, une campagne de mesure sur le site de Flimwell a été menée en collaboration avec le CCM du 10 au 13 juillet 2006. Cette campagne a consisté à mesurer les polluants émis par la chaudière en régime de fonctionnement optimal (régime flamboyant, c'est-à-dire à des températures de fumée élevées) pour deux types de combustible. Le premier est un mélange non homogène de résidus humides provenant de la découpe de bois de construction (voir figure 3.14 (a)), tandis que la seconde est un mélange homogène de granulés de bois très sec (voir figure 3.14 (b)).

La température de la fumée mesurée dans la cheminée était de ~ 95 °C pour la combustion en phase flamboyante du bois humide tandis qu'elle atteignait 160 °C lors de la combustion du bois sec.



FIG. 3.14 – Les deux types de combustibles testés. (a) granulés de bois non homogènes et humides, (b) granulés de bois homogènes et secs.

Le remplissage de la cellule multipassage de notre instrument était assuré par une ligne de prélèvement chauffée à 100 °C connectée directement à un orifice réalisé dans le conduit de la cheminée de la chaudière (voir figure 3.15). Deux filtres placés en série permettent de bloquer les particules de diamètre supérieur à $0,5 \mu\text{m}$ afin de protéger la cellule multipassage. La pompe à membrane permet de créer un flux de gaz et le contrôleur de pression maintient une pression constante de 120 Torr à l'intérieur de la cellule. Le chauffage de la ligne de prélèvement des émissions permet d'éviter la condensation de la vapeur d'eau à l'intérieur du tube. La cellule est également munie d'un système de chauffage (ruban chauffant) permettant de maintenir la cellule à 100 °C. Une sonde de température est collée à la paroi de la cellule afin de mesurer la température.

L'instrument en configuration de terrain était installé dans le coffre d'une automobile placée à proximité du bâtiment de la chaudière (voir figure 3.16).

3.2.7.2 Résultats de terrain

Nous présentons ici les résultats des mesures effectuées en condition de terrain pour les deux types de combustibles employés, le premier de « mauvaise qualité » (les granulés non homogène de bois humide) et le second de « meilleure facture » (les granulés homogènes de bois sec). La cellule multipassage a été remplie à chaque fois avec 120 Torr de fumée prélevée par la ligne chauffée connectée à la cheminée.

Correction des intensités de raie par la température : Il est à noter que la température du gaz dans la cellule pendant les acquisitions de spectres est de 100°C. Nous avons vu au chapitre 1 (voir relation 1.4) que les intensités de raie ne dépendent que de la température. Afin de déterminer les concentrations correctement, il est donc nécessaire de corriger la valeur des intensités de raies, reportées dans HITRAN à une température de 296 K, par la température utilisée

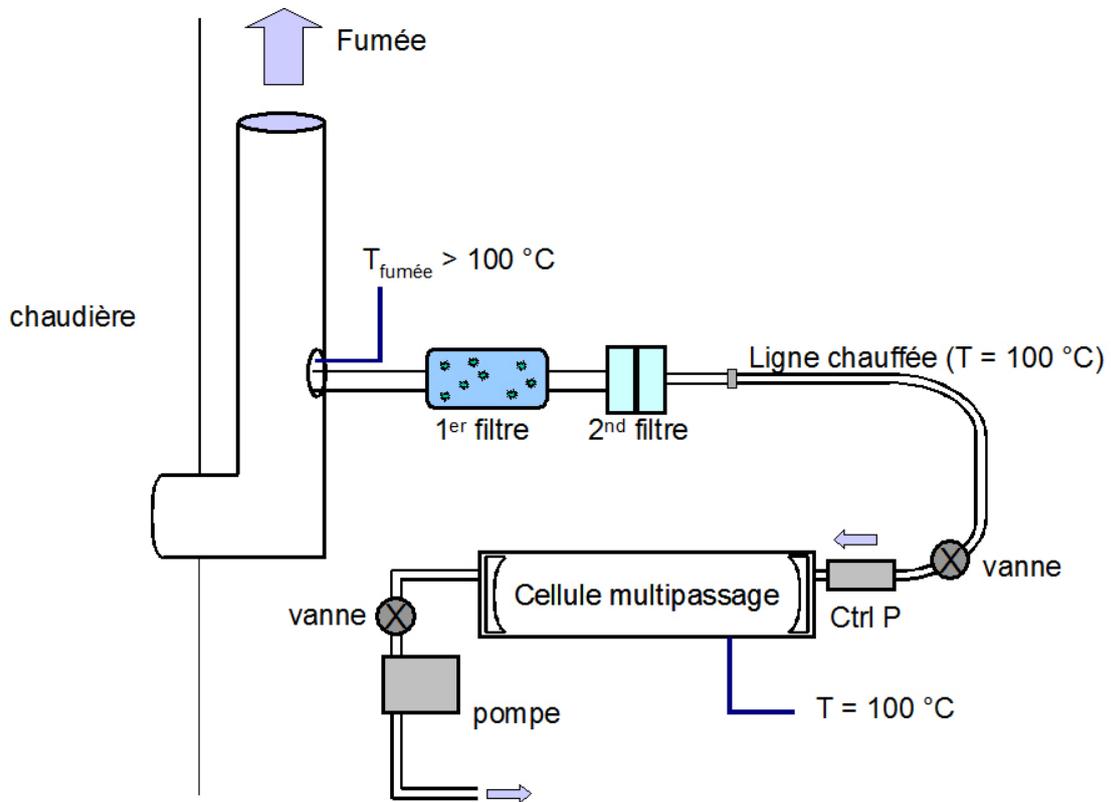


FIG. 3.15 – Schéma de prélèvement de la fumée émise par la chaudière.



FIG. 3.16 – Le spectromètre de terrain installé dans le coffre d'une automobile.

lors des mesures in-situ.

La dépendance en température des intensités de raies est donnée par la relation suivante :

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \left(\frac{T_0}{T} \right) \frac{e^{-C_2 E/T} (1 - e^{-C_2 \nu/T})}{e^{-C_2 E/T_0} (1 - e^{-C_2 \nu/T_0})} \quad (3.10)$$

où :

$$C_2 = \frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ cm.K}$$

La fonction de partition $Q(T)$ peut être approximée par un polynôme du troisième degré [18, 93] :

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Les coefficients a , b , c et d pour CO_2 et CO [93] sont reportés dans le tableau 3.4.

Coefficients	CO_2	CO
a	-2,1995	-4,8544
b	0,9751	0,3453
c	$-8,0827 \cdot 10^{-4}$	$5,4835 \cdot 10^{-5}$
d	$2,8040 \cdot 10^{-6}$	$-6,0682 \cdot 10^{-8}$

TAB. 3.4 – Valeurs des coefficients de la fonction de partition $Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$ [18, 93] pour les molécules CO_2 et CO .

Concernant la dépendance en température des intensités de H_2O , la relation suivante est utilisée [94] :

$$S(T) = S(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{5/2} \frac{e^{-C_2 E/T}}{e^{-C_2 E/T_0}} \quad (3.11)$$

Le tableau 3.5 indique les transitions utilisées pour la détection in-situ ainsi que leur intensité respective calculée à 373 K à partir des relations 3.10 et 3.11.

Molécules	ν (cm^{-1})	S à 373 K ($\text{cm}/\text{molecule}$)
CO_2	6240,1045	$1,186 \cdot 10^{-23}$
CO	6383,0896	$1,504 \cdot 10^{-23}$
H_2O	6577,0640	$6,141 \cdot 10^{-24}$

TAB. 3.5 – Intensités calculées à 373 K des transitions utilisées pour la détection in-situ.

Combustion de bois humide : La mesure de la concentration émise de dioxyde de carbone global a été réalisée à partir de la raie $R_e(16)$ centrée à $6240,1045 \text{ cm}^{-1}$ de la bande (30013-00001). C'est cette même transition que nous avons utilisée pour les mesures en laboratoire présentées précédemment.

La raie enregistrée et ajustée par un profil de Voigt est présentée à la figure 3.17 (a). Le résultat de cet ajustement permet de déterminer une concentration de CO_2 de $(3,70 \pm 0,02) \%$.

Pour la vapeur d'eau, nous avons sélectionné une autre transition que celle utilisée pour les analyses en laboratoire. Afin de minimiser le nombre de gamme spectrale à scanner, dans un souci de dynamique temporelle, une transition de la vapeur d'eau située à proximité d'une transition de l'acétylène a été utilisée. La vapeur d'eau est sondée à $6577,0640 \text{ cm}^{-1}$ pour une intensité de $5,123 \cdot 10^{-24} \text{ cm/molecule}$ (à 296 K) et l'acétylène à $6578,5761 \text{ cm}^{-1}$ avec une intensité correspondante de $1,340 \cdot 10^{-20} \text{ cm/molecule}$ (à 296 K). Ainsi un balayage continu sur moins de 2 cm^{-1} permet de quantifier les deux composés.

La vapeur d'eau a été quantifiée à une valeur de $(2,39 \pm 0,02) \%$ (voir figure 3.17 (b)) tandis que l'acétylène n'est pas détectable.

Comme indiqué par les résultats obtenus en laboratoire, le régime de fonctionnement de la chaudière lors de nos mesures de terrain étant la phase flamboyante (haute température de fumée), la concentration de monoxyde de carbone résultante est très faible. Elle était non détectable dans le cas de l'échantillon analysé en laboratoire. Ici, dans le cas d'un combustible de « mauvaise qualité » le CO a pu être quantifié. Cette mesure a été uniquement possible par la sélection de la transition la plus intense présente dans la gamme spectrale couverte par notre source, la $R(9)$ centrée à $6383,0896 \text{ cm}^{-1}$ de la bande ($\nu_3 - 0$). Son intensité de $2,034 \cdot 10^{-23} \text{ cm/molecule}$ (à 296 K) (contre $1,691 \cdot 10^{-23} \text{ cm/molecule}$ (à 296 K) pour celle présentée précédemment) permet d'améliorer le rapport S/B d'environ 20 % pour une même concentration de CO mais au dépend de la présence d'une transition du dioxyde de carbone à ses côtés. La concentration de CO obtenue à partir d'un ajustement multi-raies présenté à la figure 3.17 (c) est de $(191 \pm 15) \text{ ppm}$.

La détection du méthane émis par ce type de combustion a été entreprise par l'enregistrement de la transition centrée à $6107,1674 \text{ cm}^{-1}$, mais la concentration de CH_4 est en dessous de la limite de détection de notre instrument.

Combustion de bois sec : Les transitions moléculaires utilisées pour la caractérisation de ce type de combustible sont identiques à celles mises en oeuvre

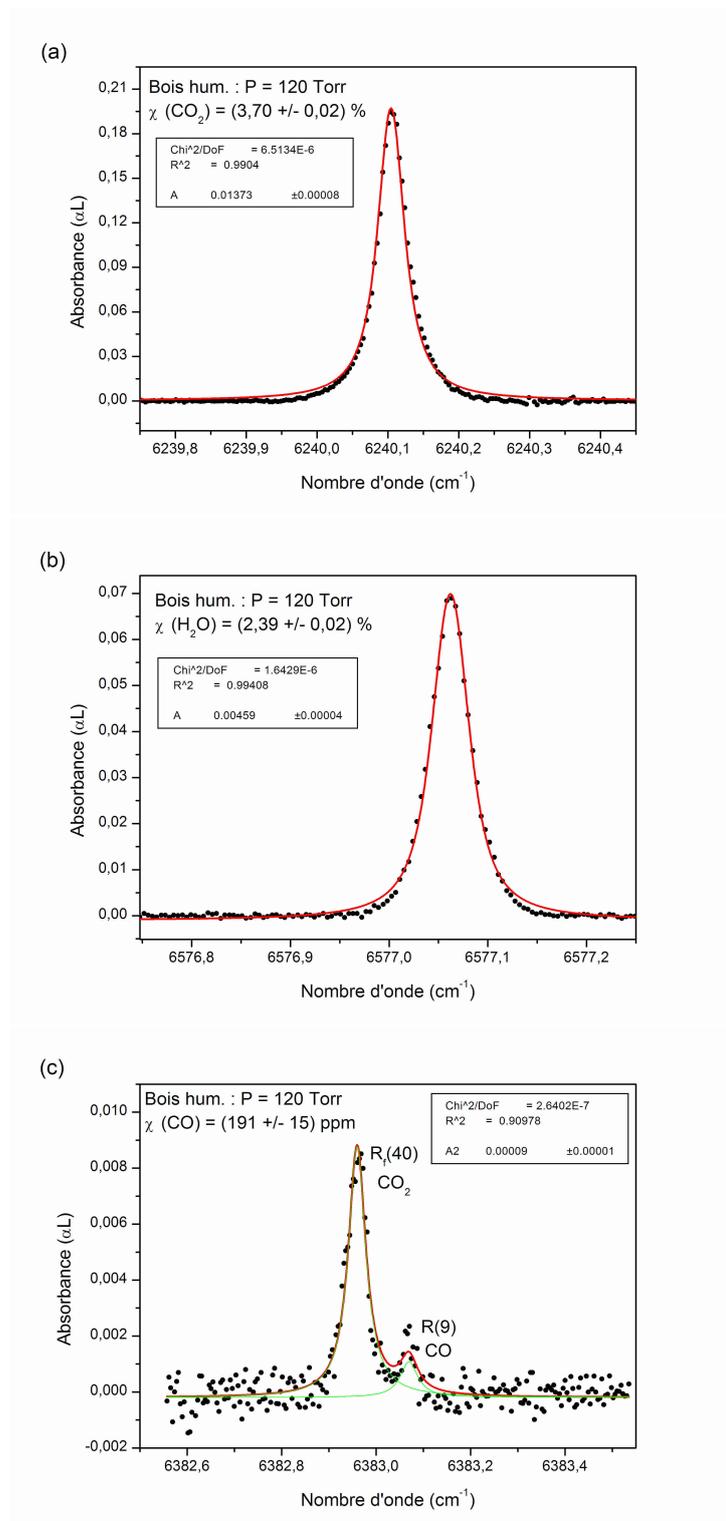


FIG. 3.17 – Mesures in-situ de la concentration de (a) CO_2 , (b) H_2O et (c) CO émis par la combustion de bois humide.

dans le paragraphe concernant le bois humide.

Le dioxyde de carbone dégagé par la combustion de ce type de bois est de $(2,18 \pm 0,01)$ %. Le spectre associé à son ajustement est présenté à la figure 3.18 (a).

Le profil expérimental et ajusté correspondant à la vapeur d'eau émise est indiqué à la figure 3.18 (b). Le résultat de cet analyse donne une concentration de $(5,10 \pm 0,04)$ %.

Concernant les composés tels que l'acétylène, le monoxyde de carbone ou encore le méthane, leurs concentrations sont inférieures aux limites de détection de notre appareil et il est donc impossible de les mesurer.

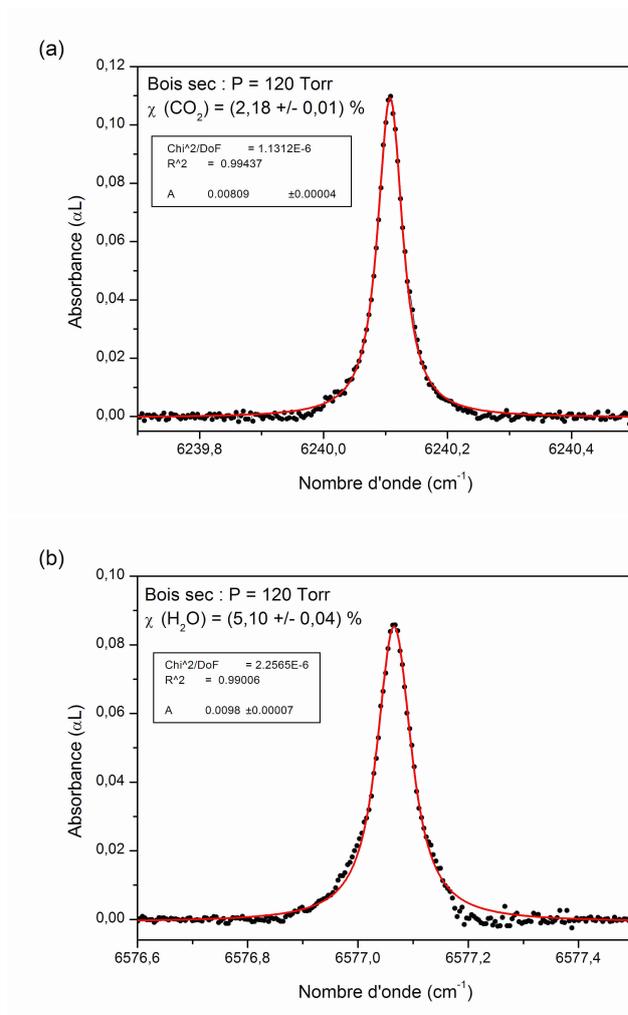


FIG. 3.18 – Mesures in-situ de la concentration de (a) CO_2 et (b) H_2O émis par la combustion de bois sec.

Sensibilité : Afin de comparer les performances en terme de limite de détection de notre instrument dans les conditions de laboratoire et de terrain, nous avons mesuré l'écart-type du bruit superposé à la ligne de base d'un spectre enregistré sur le terrain. La mesure est obtenue par ajustement linéaire d'une portion linéaire de la ligne de base. La figure 3.19 montre le résultat de cette mesure.

L'écart-type obtenu est de l'ordre de $8,2 \cdot 10^{-4}$, ce qui correspond à une absorption minimale détectable d'environ $8,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ compte tenu de la longueur d'interaction optique de la cellule multipassage utilisée. Cette absorption minimale détectable a été obtenue avec un temps d'intégration par point du spectre valant 500 ms. On peut donc ramener cette valeur d'absorption minimale détectable à la bande passante de détection (voir relation 2.7) :

$$\alpha_{min}[insitu] \cong 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} / \text{Hz}^{1/2}$$

Dans les conditions de travail en laboratoire, l'absorption minimale détectable associée était :

$$\alpha_{min}[labo] \cong 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} / \text{Hz}^{1/2}$$

soit une dégradation d'un rapport 1,5 entre les deux conditions de mesure.

La sensibilité de notre spectromètre n'est donc pas significativement dégradée par les conditions de mesures sur le terrain.

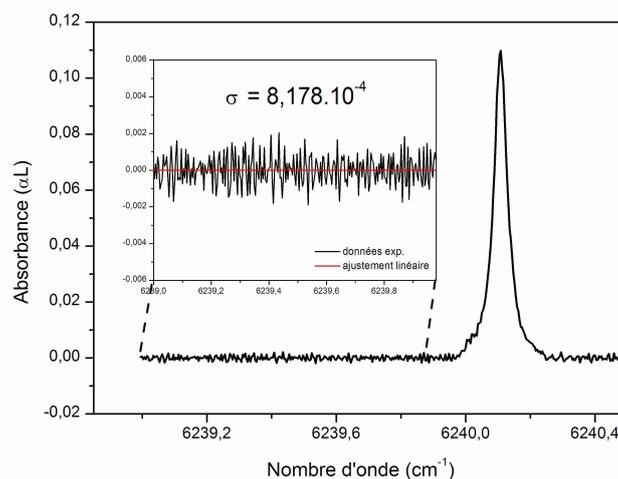


FIG. 3.19 – Mesure de l'écart-type du bruit superposé à la ligne de base d'un spectre enregistré sur le terrain.

Analyse des résultats : Le tableau 3.6 présente un récapitulatif des concentrations mesurées in-situ avec notre instrument.

Molécules	ν (cm ⁻¹)	Bois humide	Bois sec
CO ₂	6240,1045	(3,70 ± 0,02) %	(2,18 ± 0,01) %
H ₂ O	6577,0640	(2,39 ± 0,02) %	(5,10 ± 0,04) %
CO	6383,0896	(191 ± 15) ppm	ND
E.C.		99 %	~ 100 %

TAB. 3.6 – Résumé des concentrations mesurées in-situ. E.C. = Efficacité de Combustion. ND = Non Détectable.

On constate que la concentration de dioxyde de carbone est relativement faible et n'augmente que légèrement lors de la combustion du mélange de bois non homogène et humide.

Quant au monoxyde de carbone, il est détectable avec une concentration relativement faible, de l'ordre de ~ 190 ppm dans le cas du bois humide alors qu'il nous est impossible de le quantifier avec notre instrument lors de la combustion du bois sec et homogène.

En conséquence l'efficacité de combustion définie dans le paragraphe précédent sur les résultats en laboratoire est légèrement dégradée dans le cas de la combustion de bois humide mais dans les deux cas elle reste de très bon niveau, au dessus de 99 %. On peut donc conclure quant au faible niveau d'émission de pollution de cette chaudière à bois.

Concernant la vapeur d'eau, on constate que la mesure réalisée dans le cas de la combustion de bois humide est 2 fois plus faible que dans le cas du bois sec, ce qui semble contradictoire. L'origine de cette différence est liée en fait à la température à l'intérieur de la cheminée. Dans le cas de la combustion de bois humide la température régnant à l'intérieur de la cheminée est de l'ordre de 95 °C alors que dans le cas de la combustion de bois sec la température est nettement plus élevée, supérieure à 160 °C. L'eau est donc condensée sur les parois de la cheminée dans le premier cas alors que dans le second cas l'eau reste sous forme vapeur tout au long de son trajet dans la cheminée et dans la ligne de prélèvement chauffée à 100 °C. La quantification exacte de l'émission de la vapeur d'eau demande donc des précautions de mesures supplémentaires à celles mises en oeuvre ici.

3.2.7.3 Bilan de cette campagne de terrain

Cette campagne de mesures sur le site de Flimwell en collaboration avec le CCM nous a permis de tester notre spectromètre dans de réelles conditions de terrain.

Quelques composés émis par la combustion de granulés de bois dans une chaudière moderne ont pu être détectés et quantifiés avec une précision rela-

tive satisfaisante. La détermination in-situ du rapport isotopique ¹³CO₂/¹²CO₂ a également été entreprise mais n'a pas donné les résultats escomptés, notre instrument montrant ses limites en terme de détection.

D'un point de vue technique, ces essais de terrain nous ont permis de prendre connaissance de quelques points à améliorer. En effet le premier jour de mesure nous a montré qu'il était essentiel de couvrir l'ensemble de notre instrument par un capot noir afin d'éviter les problèmes de lumière parasite capté par notre photodétecteur. Ce problème est lié à l'absence de modulation de notre signal optique. De plus, l'idée de travailler en flux de gaz afin de mesurer en continu les concentrations des polluants émis a du être abandonnée à cause d'un grand niveau de bruit superposé à nos spectres. Cet apparition de bruit est liée certainement à la position de l'entrée du gaz, située derrière un des miroirs de la cellule multipassage, ce qui provoque une vibration de ce miroir et perturbe l'alignement optique.

Concernant la sensibilité de l'appareil, pour des mesures en cellule isolée (à pression constante) l'absorption minimale détectable est comparable à celle mesurée en laboratoire.

3.3 Perspectives de travail - étude spectroscopique de C₂H₂

3.3.1 Introduction

Au cours des paragraphes précédents nous avons démontré l'utilisation de notre instrument en tant que détecteur de traces de gaz à la fois en laboratoire mais également sur le terrain.

L'instrument laser que nous avons développé est également adapté à la spectroscopie et la détermination de paramètres tels que l'intensité et les coefficients d'élargissement par la pression. Afin d'illustrer ce type d'application, nous avons réalisé un spectre de C₂H₂ et superposé un spectre simulé à partir des données HITRAN. La détermination des paramètres spectroscopiques des raies absentes de la base de données a été initiée. Le travail a été réalisé pour quelques transitions. Nos premiers résultats concernant cette étude sont présentés ici.

3.3.2 Etude spectroscopique de l'acétylène (C₂H₂)

Afin de démontrer les performances spectroscopiques de notre système, un spectre d'absorption de C₂H₂ a été enregistré. La figure 3.20 montre un spectre de 2,8 mbar de C₂H₂ (100 %) sur environ 8 cm⁻¹ autour de 6446 cm⁻¹ (1551,3497 nm). Le temps d'intégration par point du spectre est de 500 ms, avec une fréquence

d'échantillonnage fixée à $1,2 \cdot 10^6$ éch/s. Nous avons superposé à ce spectre expérimental une simulation basée sur les données spectroscopiques issues de HITRAN04. Seules deux raies, positionnées à $6448,34320 \text{ cm}^{-1}$ et $6448,46530 \text{ cm}^{-1}$, sont identifiées aux données HITRAN, ce sont les raies $P_f(30)$ et $P_e(30)$ qui appartiennent à la bande chaude $\nu_1 + \nu_3 + \nu_1^4(\Pi_u) - \nu_1^4(\Pi_g)$ de $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ [95]. Leurs intensités reportées dans la base de données HITRAN sont $1,510 \cdot 10^{-23} \text{ cm/molecule}$ et $5,152 \cdot 10^{-24} \text{ cm/molecule}$.

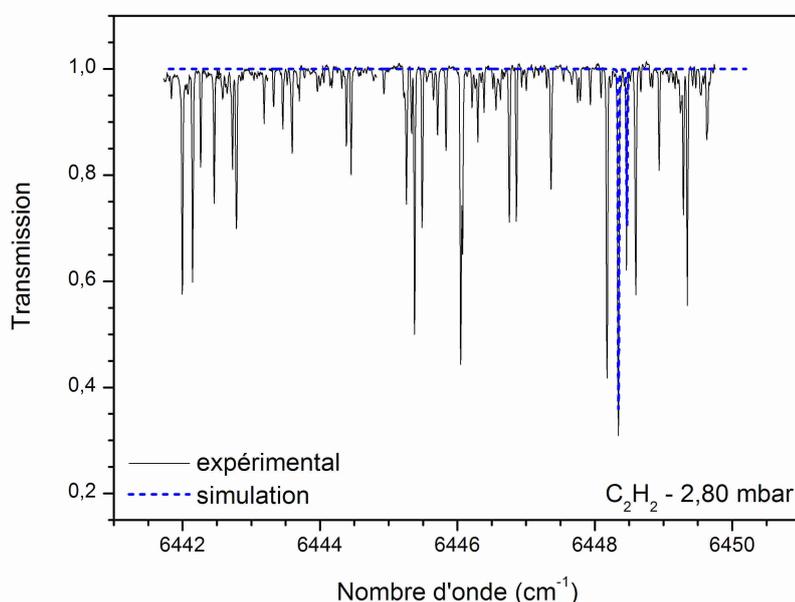


FIG. 3.20 – Spectre expérimental de 2,80 mbar de C_2H_2 comparé à un spectre simulé (HITRAN).

Le spectre expérimental présente de nombreuses transitions non reportées dans les bases de données. Par ajustement des profils de raies par une forme de Voigt, nous avons déterminé les intensités pour quelques transitions relativement fortes présentes sur ce spectre. Le tableau 3.7 présente nos résultats et la comparaison avec les données HITRAN pour les deux raies répertoriées. Les écarts relatifs obtenus sont de bon niveau.

La détermination du coefficient d'auto-élargissement par la pression a également été entreprise pour quelques raie. Le tableau 3.8 présente les valeurs obtenues et la comparaison avec les données HITRAN pour les deux raies répertoriées. Ici également les écarts relatifs sont satisfaisants.

Position (cm^{-1})	S H04 ($\text{cm}/\text{molecule}$)	S exp. ($\text{cm}/\text{molecule}$)	Δ (%)
6448,17142	NR	$1,206.10^{-23}$	
6448,34320	$1,510.10^{-23}$	$1,598.10^{-23}$	5,83
6448,46530	$5,152.10^{-24}$	$5,145.10^{-24}$	0,09
6448,58799	NR	$6,753.10^{-24}$	
6448,93270	NR	$2,525.10^{-24}$	

TAB. 3.7 – Intensités à 296 K de quelques transitions de C_2H_2 dans la gamme spectrale autour de 6446 cm^{-1} . Δ = écart relatif. NR = non reporté.

Position (cm^{-1})	γ_{self} H04 ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$)	γ_{self} exp. ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$)	Δ (%)
6448,17142	NR	0,0117	
6448,34320	0,0943	0,0953	1,06
6448,46530	0,0943	0,0870	-7,70
6448,58799	NR	0,0906	
6448,93270	NR	0,1039	

TAB. 3.8 – Coefficients d’auto-élargissement par la pression à 296 K de quelques transitions de C_2H_2 dans la gamme spectrale autour de 6446 cm^{-1} . Δ = écart relatif. NR = non reporté.

3.4 Conclusion

L’application du spectromètre à la mesure de concentrations de gaz émis dans la fumée de combustion de bois d’une chaudière a été réalisée et a donné d’excellents résultats. La grande accordabilité de la source ECDL a permis de définir des transitions présentant le moins d’interférences avec ses voisines pour différents composés. Cette sélectivité permet d’obtenir la meilleure précision possible sur les concentrations mesurées. La détection multi-composés a ensuite été démontrée avec succès.

En effet il a été possible de mesurer les taux de CO_2 , H_2O , CO , CH_4 , C_2H_2 présent dans un même échantillon de gaz, ceci avec une sensibilité autorisant la mesure de concentrations descendant au ppm. Ces mesures ont permis une caractérisation de deux régimes de fonctionnement d’une chaudière à bois moderne. Le premier régime, correspondant au fonctionnement en veille de la chaudière, caractérisé par une température de fumée faible (de l’ordre de $70 \text{ }^\circ\text{C}$), a montré des niveaux de polluants (CO , CH_4) plus élevés que le second régime de fonctionnement. Ce second régime correspond au fonctionnement pleine charge de la chaudière et présente une température de fumée élevée (supérieure à $110 \text{ }^\circ\text{C}$) ainsi

qu'une efficacité de combustion améliorée. Mais dans les deux cas le niveau de pollution reste très réduit et permet de conclure quant à la bonne qualité environnementale de cette chaudière à bois moderne.

Le rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ a pu être déterminé à l'aide de notre dispositif et a montré un appauvrissement en carbone 13 dans la fumée émise par la combustion de bois, et qu'il est indépendant du régime de fonctionnement. Cet appauvrissement mesuré de l'ordre de -20 ‰ est tout à fait comparable aux mesures reportées dans la littérature. La mesure de cette valeur pourra, par exemple, permettre de suivre l'évolution spatio-temporelle du flux émis par la chaudière. Cependant, la précision de mesure de la valeur-delta reste à améliorer afin d'atteindre des valeurs de l'ordre de 0,1 ‰, valeurs obtenues par des méthodes SM-RI, nécessaires pour suivre l'évolution dynamique de certains phénomènes biologiques et chimiques naturels, telles que les émissions volcaniques.

La réalisation de mesures in-situ a été également démontrée par la détermination des concentrations de CO_2 , H_2O et CO émis par la combustion de deux types de bois. La sensibilité obtenue sur le terrain, de l'ordre de $6.10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$, est du même ordre de grandeur que celle résultant des conditions de mesures en laboratoire. Cette campagne de terrain a toutefois révélé quelques défauts de notre instrument tels que les vibrations des miroirs de la cellule multipassage induites par le travail en flux et les limites de détections insuffisantes pour certains composés minoritaires.

Enfin pour terminer, nous avons également montré en perspectives de travail que des études spectroscopiques sont réalisables avec notre instrument. La détermination de paramètres spectroscopiques de l'acétylène dans la gamme des 6448 cm^{-1} a été initiée.

Conclusion

L'objectif de cette première partie de mon travail de thèse était de développer un instrument de mesure multi-polluants basé sur un laser issu de l'industrie des télécommunications optiques, fonctionnant dans la région spectrale du minimum d'absorption des fibres optiques, soit autour de $1,55 \mu\text{m}$, gamme où les lasers sont largement développés. Ce domaine offre des sources laser intéressantes et possédant toutes les caractéristiques utiles à la spectroscopie. Le laser choisi pour remplir cette fonction est une diode laser à cavité étendue (ECDL) largement accordable autour de $1,55 \mu\text{m}$. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une collaboration inter-région, INTERREG, en partenariat avec l'université du Sussex (Grande-Bretagne) dont l'un des thèmes vise l'étude des émissions de combustion de carburant, en particulier les énergies renouvelables, et d'analyser par échantillonnage et par mesures in-situ les principaux polluants émis par ces combustions.

Dans un premier chapitre nous avons exposé les bases nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'un spectromètre - détecteur de traces de gaz. Les éléments fondamentaux de la spectroscopie atmosphérique ont été présentés puis l'architecture d'un instrument laser pour la spectroscopie appliquée a été développé. Les différents schémas de détection ont été abordés ainsi que les différentes sources lasers disponibles actuellement dans l'infrarouge.

Le second chapitre traite du développement de l'instrument laser. Le dispositif expérimental ainsi que les différents éléments le constituant sont détaillés. La source laser ECDL a été caractérisée d'un point de vue performance spectrale, mettant en avant une largeur d'émission très fine ($\sim 500 \text{ kHz}$) et un faible niveau de bruit ($S/B > 60 \text{ dB}$), puis le système de détection a été exposé. Cette détection repose sur l'utilisation d'une cellule multipassage de type Herriott munie de miroirs astigmatiques permettant un trajet optique de 100 m en conservant un volume réduit. Le signal d'absorption est mesuré à l'aide d'un détecteur balancé et le rapport signal sur bruit est optimisé par une procédure de moyenne des spectres. Les performances de notre instrument ont ensuite été caractérisées. La large ac-

cordabilité, s'étendant de 6097 à 6667 cm^{-1} (1500 à 1640 nm), a été démontrée. L'auto-étalonnage a également été mis en avant puis la sensibilité de détection a été évaluée. Une sensibilité atteignant quelques $10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ a été mesurée. Et avant de terminer sur une présentation de quelques molécules détectables (OH, H_2O , C_2H_2 , N_2O , NH_3 , HI, HCN, CO, $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, H_2S , HDO, CH_4), nous avons montré la large dynamique de mesure de concentrations, variant du pourcent au sous-ppm. De plus le système complet est relativement compact et simple d'utilisation. Une interface de contrôle de l'instrument a été développée sous l'environnement LabView afin de privilégier la convivialité d'utilisation. L'ensemble des composants optiques sont fixés sur une tablette de $60 \times 60 \text{ cm}^2$ et l'utilisation majeure de composés fibrés permet également une bonne stabilité optique. La transportabilité du système est donc assurée permettant ainsi d'envisager des mesures in-situ.

Le chapitre 3 à été l'occasion de mettre en application notre système. Par l'enregistrement de spectres d'absorption des composés gazeux présents dans la fumée émise par la combustion de bois dans une chaudière, nous avons mis en évidence les performances de notre système : large couverture spectrale, instrument auto-étalonné, très bonne sensibilité de détection, grande dynamique de détection et gamme de molécules détectables relativement étendue.

Dans un premier temps, les spectres large bande ont été analysés afin d'en déduire les meilleures opportunités de détection. Une transition de chacun des composés présents présentant le moins d'interférence possible et l'intensité la plus grande a été déterminée. Les taux émis de CO_2 , H_2O , CO, CH_4 , C_2H_2 présent dans un même échantillon de gaz ont pu être déterminés, ceci avec une sensibilité autorisant la mesure de concentrations descendant au ppm.

Le rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ a pu être déterminé à l'aide de notre dispositif et a montré un appauvrissement en carbone 13 dans la fumée émise par la combustion de bois compatible avec les valeurs reportées dans la littérature. La précision obtenue, bien que comparable à certains travaux récents [89], reste cependant à améliorer afin d'atteindre les valeurs obtenues par la spectrométrie de masse (SM-RI) atteignant 0,01 à 0,1 ‰. Des solutions permettant d'optimiser la sensibilité seraient de combiner une technique de modulation de longueur d'onde à la détection par cellule multipassage ou alors d'utiliser une technique par « cavity-enhanced absorption spectroscopy » (CEAS), couplée à une technique de détection balancée à deux chemins optiques, afin d'atteindre une précision inférieure à 0,1 ‰.

La réalisation de mesures in-situ a été également démontrée par la détermination

des concentrations de CO_2 , H_2O et CO émis par la combustion de deux types de bois. La sensibilité obtenue sur le terrain, de l'ordre de $6.10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$, est du même ordre de grandeur que celle résultant des conditions de mesures en laboratoire.

Et pour terminer une perspective de travail a été présentée. L'étude spectroscopique de l'acétylène semble envisageable avec notre système. On peut également citer en perspective la détection d'autres composés gazeux tels que OH , H_2O , C_2H_2 , N_2O , NH_3 , HI , HCN , CO , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, H_2S , HDO , CH_4 , ..., mais également l'étude spectroscopique du CO_2 en terme d'intensité et d'élargissement par la pression, les études récentes montrant des écarts de 3 à 10 % pour les intensités de $^{12}\text{CO}_2$ par rapport à celles reportées dans les bases de données. L'analyse des composés émis dans l'haleine, en particulier le taux isotopique du CO_2 , est également en cours d'étude.

Pour conclure, notons que les résultats présentés dans cette partie font l'objet d'un article soumis pour publication dans la revue « *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* » (voir annexe).

Cependant, la gamme de l'infrarouge proche, autour de 1,55 microns, exploitée dans cette partie de manuscrit pour la disponibilité des sources laser qu'elle offre, montre tout de même ses limites pour la détection de composés minoritaires tels que CO ou CH_4 . Pour augmenter la limite de détection de ces composés, deux possibilités s'offrent à nous. La première consiste à employer des techniques de détection ultra sensibles, permettant d'améliorer la sensibilité de détection de l'instrument, telles que la CRDS (voir chapitre 4) ou encore l'« *Integrated Cavity Output Spectroscopy* » (ICOS) [96]. La seconde prend en compte que les meilleures opportunités de détection se trouvent dans l'infrarouge moyen, là où les bandes fondamentales d'absorption présentent des intensités de 2 à 3 ordre de grandeur supérieures aux bandes de combinaison et harmonique de l'infrarouge proche. C'est dans cette seconde optique que nous avons développé une source laser à génération de différence de fréquences (DFG) de deux lasers telecoms de l'infrarouge proche afin de générer un rayonnement accordable autour de $3 \mu\text{m}$. Le développement de cette source fait l'objet de la seconde partie de ce manuscrit (voir chapitres 5 et 6).

Deuxième partie

Développement et applications d'une source laser dans l'infrarouge moyen par DFG

Introduction

La première partie a montré que la gamme spectrale de l'infrarouge proche, en particulier la région des télécommunications autour de $1,55 \mu\text{m}$, est très intéressante pour le développement de détecteurs de traces de gaz. En effet, il existe de nombreuses sources lasers issues des avancés technologiques de l'industrie des télécommunications. Bien que les intensités des transitions moléculaires dans cette gamme spectrale soient limitées, elles appartiennent principalement à des bandes harmoniques ou de combinaison, grâce aux techniques de détections ultrasensibles il est tout de même possible d'atteindre des sensibilités de détection très satisfaisantes. Mais pour chercher à améliorer encore cette sensibilité, la meilleure opportunité est de se déplacer vers l'infrarouge moyen, pour sonder des bandes de transitions fondamentales qui présentent des intensités beaucoup plus élevées que les bandes citées précédemment. La difficulté est de trouver des sources lasers émettant dans cette région et répondant aux critères nécessaires à leur utilisation en spectroscopie.

Cette seconde partie de ce travail de thèse consiste à développer une source laser rayonnant dans l'infrarouge moyen et possédant toutes les propriétés utiles à la spectroscopie. Cette source est obtenue par conversion non linéaire de fréquences de deux lasers issus des télécommunications, plus précisément par génération de différence de fréquences (DFG). Cette solution permet de transférer les propriétés excellentes des lasers télécom (voir partie I) vers l'infrarouge moyen. On profite ainsi des performances des lasers mélangés dans une région spectrale plus dense en transitions intenses, ce qui ouvre la possibilité d'une détection avec une sensibilité ultime.

Les lasers sélectionnés pour réaliser cette source rayonnant dans l'infrarouge moyen sont des lasers à fibre dopée : l'une dopée ytterbium (YDFL) dont la longueur d'onde est fixée à environ 1062 nm et la seconde dopée erbium (EDFL) qui est accordable en longueur d'onde de 1543 à 1601 nm . Ce type de laser délivre des puissances optiques supérieure au watt, ce qui est un atout énorme pour la conver-

sion non linéaire de fréquences. En effet, pour générer une puissance de l'ordre du milliwatt, il est nécessaire de fournir une puissance totale incidente au moins 2000 fois plus importante.

Dans un premier temps il est nécessaire de tester la source laser accordable EDFL, qui servira de pompe dans le processus de conversion de fréquences. Puisque ses propriétés seront directement transférées vers l'infrarouge moyen, il est nécessaire de s'assurer qu'elle réponde bien aux critères utiles à la spectroscopie. Nous avons dans ce but développer un spectromètre fonctionnant à $1,55 \mu\text{m}$ ayant comme source le laser à fibre dopée erbium. Cette source a montré de très bonnes performances dans cette application et a ainsi permis d'envisager le développement d'une source à DFG basée sur les lasers à fibre.

Dans un premier chapitre nous allons tout d'abord décrire le fonctionnement d'un laser à fibre afin de mieux comprendre le processus d'accordabilité en longueur d'onde d'une telle source. Puis nous présenterons la caractérisation de l'EDFL et détaillerons le procédé mis en oeuvre pour réaliser un accord continu en longueur d'onde. Ensuite seront exposés le développement et les applications d'un spectromètre basé sur le laser à fibre dopée erbium. Deux méthodes de détection seront testées avec cette source. La première est basée sur une cellule à réflexions multiples permettant un trajet optique de 100 m. L'application à la détection de traces d'acétylène (C_2H_2) sera démontrée. La seconde méthode employée repose sur l'utilisation d'une cavité de très grande finesse. C'est la « cw cavity-ring down spectroscopy », brevet déposé par K.K. Lehmann [39] et développée par D. Romanini [40]. Cette méthode offre une sensibilité ultime atteignant quelques 10^{-11}cm^{-1} dans la gamme spectrale des télécoms ($1,55 \mu\text{m}$) [8, 9]. La détection de traces d'acétylène et du protoxyde d'azote (N_2O) a été réalisée et a donné d'excellents résultats.

Le second chapitre de cette partie sera consacré au développement d'une source laser par conversion non linéaire de fréquences. Les lasers YDFL et EDFL sont mélangés dans un cristal non linéaire (PPLN) afin de générer un rayonnement accordable autour de $3 \mu\text{m}$. La conception de cette source sera exposée et nous démontrerons l'avantage des sources fibrées permettant l'utilisation des composants fibrés des télécommunications. Les principes de bases de l'optique non linéaire nécessaires à la compréhension de la DFG seront exposés puis la source développée sera détaillée en précisant chaque élément la constituant. La caractérisation de cette source a été entreprise et les résultats sont présentés. L'optimisation de la

source est également discutée dans ce chapitre.

Enfin, pour terminer cette partie, un dernier chapitre consacré aux premières applications de notre source à DFG est exposé. Les premiers résultats spectroscopiques obtenus dans l'infrarouge moyen avec notre dispositif expérimental seront détaillés. Une étude spectroscopique de l'éthylène (C_2H_4) sera présentée dans le but de valider cette source. Puis l'application à la détection du benzène (C_6H_6) sera initiée.

Chapitre 4

Applications d'un laser à fibre à la spectroscopie à $1,55 \mu\text{m}$ et à la détection de traces

4.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de valider une source laser de l'infrarouge proche, un laser à fibre dopée erbium délivrant une puissance optique supérieure au watt, pour son application en spectroscopie moléculaire. L'objectif final sera d'utiliser ce laser dans le développement d'une source rayonnant dans l'infrarouge moyen par conversion non linéaire de fréquences (voir chapitre 5); les propriétés de ce laser seront ainsi directement transférées de l'infrarouge proche vers l'infrarouge moyen. Il est donc essentiel de vérifier dans un premier temps que cette source est utilisable en spectroscopie. Nous allons décrire le développement d'un spectromètre pour la spectroscopie appliquée, fonctionnant dans l'infrarouge proche, dont la source est un laser cw à fibre dopée Erbium (EDFL) continûment accordable. La conception de cette source EDFL (ELT-1-CL-SF-LP, IPG LASER GmbH) repose sur la combinaison Oscillateur Maître/Amplificateur de Puissance (MOPA) afin de générer un rayonnement monomode longitudinal avec une faible largeur de raie d'émission ($< \text{MHz}$) dont la puissance de sortie atteint plus de 1 W en régime continu (cw). Cet EDFL couvre la gamme spectrale de 1543 à 1601 nm correspondant au spectre de fluorescence de la fibre dopée Er^{3+} . Cette source répond aux critères nécessaires à son utilisation en spectroscopie laser cw haute résolution, à savoir :

- émission monomode longitudinal avec une grande pureté spectrale (très faible largeur de raie d'émission),
- rapport signal sur fond d'émission (S/B) élevé (dans le cas d'un laser à fibre ou d'un laser amplifié par un amplificateur à fibre dopée, le fond d'émission est généré principalement par l'émission spontanée amplifiée (ASE),

- large accordabilité en longueur d'onde sans saut de mode.

Après avoir présenté le principe de fonctionnement d'un laser à fibre, l'étude des caractéristiques spectrales et la réalisation de l'accordabilité continue sans saut de mode (sur 2 à 3 cm^{-1}) de l'EDFL sélectionné vont être présentées. Puis son application à la spectroscopie moléculaire haute résolution et à la détection de traces de gaz sera démontrée. Des mesures de différentes concentrations d'acétylène avec une grande dynamique de détection, de 100 % au sous ppm, par cavity ring down spectroscopy (CRDS), seront présentées. Et enfin les résultats de la détection de traces de protoxyde d'azote (N_2O) par CRDS seront détaillés.

4.2 Les lasers à fibre : principe de fonctionnement

Dans un laser à fibre dopée, le milieu actif (ou amplificateur) est une fibre optique dont le coeur a été dopé en ions de terre-rare (type Erbium, Ytterbium) [97]. Ce milieu est placé dans une cavité résonante (généralement formée par des réseaux de Bragg inscrit sur fibre optique) et est pompé par une diode laser afin de réaliser une inversion de population nécessaire à créer l'effet laser.

4.2.1 Historique du laser à fibre

La possibilité d'utiliser des fibres en tant que milieux à gain et cavités résonantes [98], c'est-à-dire comme des lasers, a été proposé par E. Snitzer en 1961 [99], juste après la découverte de l'effet laser par T.H. Maiman en 1960 [100]. On peut noter que certains travaux sur les lasers à fibre ont même été développés avant l'introduction du concept « fibre optique » dans les applications en télécommunications [101]. Pourtant, il a fallu attendre jusqu'aux années 80 pour que la recherche sur les lasers à fibre débute véritablement : en effet, le perfectionnement des techniques de fabrication des fibres optiques en silice a permis d'envisager le dopage des fibres et de les utiliser comme milieu à gain [102, 103].

Un laser à fibre est une cavité résonante où le guidage des ondes est réalisé par la fibre optique et la résonance par une structure telle qu'un réseau de Bragg (figure 4.1).

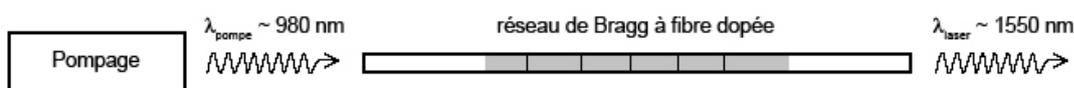


FIG. 4.1 – Représentation schématique d'un laser à fibre dopée.

Un laser à fibre est alors un convertisseur de longueur d'onde : les photons de la pompe sont absorbés et produisent l'inversion de population. La fluorescence de la fibre dopée permet alors l'émission stimulée nécessaire pour engendrer un effet laser à la longueur d'onde caractéristique du dopant présent dans la fibre. La conception des lasers à fibre impose en conséquence la nécessité d'achever deux conditions : le dopage optimal des fibres optiques et l'introduction d'une cavité résonante. Le dopage influe sur les puissances fournies par les lasers tout en réduisant la longueur de cavité. La cavité devra permettre d'assurer un fonctionnement en régime mono-mode du laser. Les solutions proposées sont similaires aux configurations retenues pour les lasers à semi-conducteurs qui utilisent les réseaux de Bragg, telles que les configurations DBR (pour « Distributed Bragg Reflector ») et DFB (pour « Distributed Feedback »). La dernière configuration présente l'avantage d'une meilleure stabilité de la longueur d'onde d'émission et une suppression plus efficace des modes adjacents [104].

Le développement des techniques de fabrication des fibres optiques a rendu possible le dopage des fibres avec des ions de terre-rare possédant de faibles pertes de propagation ainsi que des propriétés laser intéressantes [105]. Ces propriétés permettent l'oscillation laser à des faibles niveaux de seuil dans des matériaux normalement passifs, tels que les fibres optiques en silice. Les fibres optiques dopées aux ions Erbium (Er^{3+}) ont été développées en vue de leurs applications dans le domaine des télécommunications, étant donné que la longueur d'onde d'émission de l'Erbium correspond à la fenêtre utilisée dans les communications optiques, autour de 1550 nm.

4.2.2 Propriétés spectroscopiques des ions Erbium (Er^{3+})

Ce paragraphe est consacré à la spectroscopie des ions erbium [97, 106]. Il s'agit de comprendre pourquoi ces ions de terres rares suscitent tant d'intérêt pour l'amplification dans les fibres optiques.

L'intérêt principal de l'ion erbium provient du fait que, lorsqu'il est inclus dans une matrice en silice, il présente une transition radiative aux longueurs d'onde autour de 1,55 μm , zone à faible atténuation des fibres optiques (figure 4.2). Cette propriété a ainsi stimulé la réalisation des amplificateurs et lasers à fibre dopée erbium.

L'ion erbium est un ion trivalent de configuration électronique $[\text{Xe}]4f^{11}5s^25p^6$. Parmi tous les électrons présents, seuls les électrons de la couche $4f$ participent aux émissions radiatives qui nous intéressent. De façon générale, la spectroscopie établit une nomenclature de tous les états que peut prendre un ion (ou un atome) en fonction de son moment angulaire total, J , de la somme, sur l'ensemble des

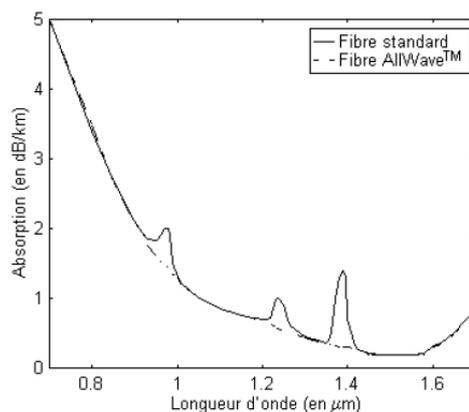


FIG. 4.2 – Variation de l'absorption dans les fibres optiques (de type standard et AllWave) en fonction de la longueur d'onde.

électrons qui le composent, des moments angulaires, L , et des spins, S . Cet état global (J, L, S) dépend donc de l'état de chacun des électrons de l'ion via leurs quatre nombres quantiques n, l, m et s . Plusieurs arrangements (combinaisons des quatre nombres quantiques) peuvent conduire à ce même vecteur (J, L, S). Pour des questions de simplicité, on regroupe l'ensemble de ses $(2J+1)$ collections d'états quantiques et $(2S+1)$ configurations de spin sous la notation $^{2S+1}L_J$ où les valeurs de $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$ sont respectivement symbolisées par les lettres S, P, D, F, G, H, I \dots . L'état fondamental de l'ion erbium, noté $^4I_{15/2}$, correspond ainsi au vecteur $(15/2, 6, 3/2)$. Un même niveau d'énergie, déterminé par le nombre quantique n , peut alors correspondre à plusieurs états d'un ion et on dit alors que le niveau est dégénéré.

L'inclusion de ces ions erbium dans une matrice (ici la silice) fait que chaque ion erbium subit le champ électrique des atomes voisins. Ce champ modifie les propriétés de l'ion erbium par effet Stark et lève la dégénérescence des états d'énergie. L'analyse spectroscopique de l'ion erbium dans la matrice de verre conduit au diagramme d'énergie représenté à la figure 4.3. Les longueurs d'onde des transitions entre les différents niveaux sont notées en nanomètres. La figure 4.4 présente un diagramme d'énergie simplifié, généralement suffisant pour expliquer le fonctionnement de la plupart des lasers et amplificateurs à fibre dopée Erbium utilisés dans les télécommunications.

Pour pouvoir placer un ion dans un état excité, on utilise un pompage optique, c'est-à-dire qu'on lui fournit, sous forme lumineuse, l'énergie correspondant au moins à la différence d'énergie entre deux de ces états. Une fois placé dans un état excité, chaque ion va se relaxer spontanément vers un état de plus basse énergie soit directement par transition radiative, soit indirectement en excitant les

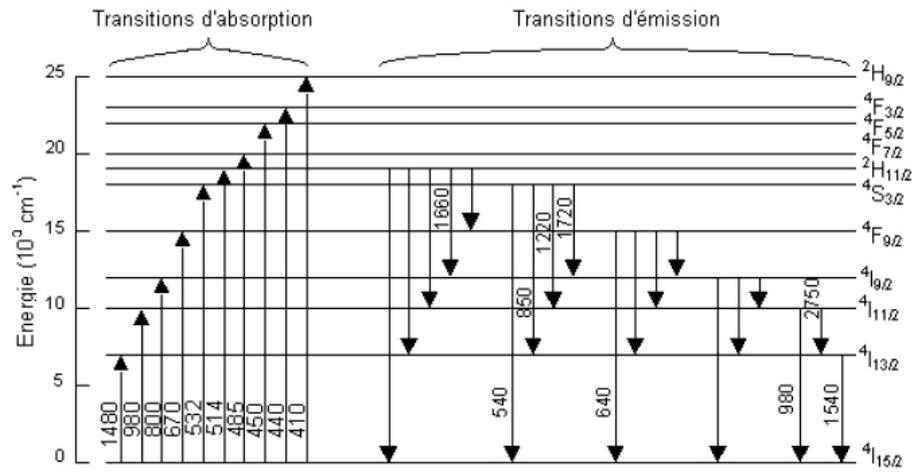


FIG. 4.3 – Diagramme d'énergie partiel de l'ion Erbium dans une matrice de verre [97].

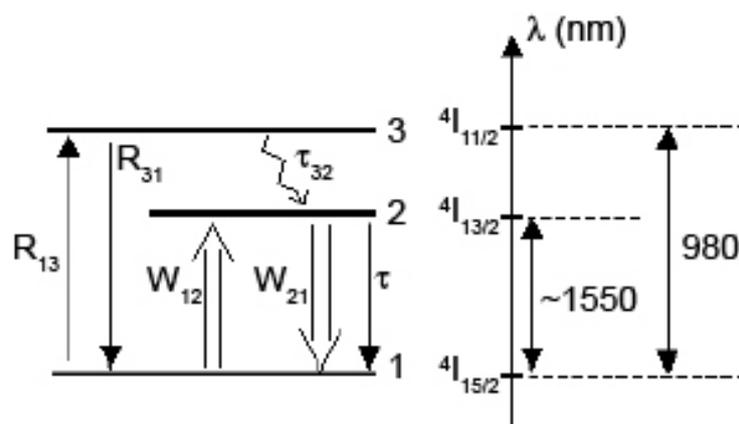


FIG. 4.4 – Diagramme d'énergie simplifié de l'ion Erbium.

modes de vibration de la matrice (transition multi-phonons). Ce dernier type de relaxation prédomine généralement. Néanmoins, pour la transition entre les états ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{15/2}$, la séparation d'énergie est suffisante pour rendre dominante la transition radiative de longueur d'onde proche de 1540 nm. Ainsi, les transitions d'absorption et d'émission obtenues expérimentalement dans des fibres de type silice ou de zirconium dopées erbium sont indiquées sur la figure 4.3.

Afin de tirer parti de l'émission autour de 1540 nm, toutes les transitions d'absorption présentées en figure 4.3 peuvent être utilisées. Cependant, par souci d'efficacité (faible nombre de transition non radiative et absence d'absorption à l'état excité), seules les longueurs d'onde de 980 et 1480 nm sont retenues.

Des diodes lasers à semiconducteur étant disponibles à ces deux longueurs d'onde, les notions d'efficacité, de puissance et de bruit entrent alors en considération dans le choix définitif de ces lasers de pompe. Les dernières versions d'amplificateurs à fibre font appel aux deux longueurs d'onde.

4.2.3 Architectures types des lasers à fibre

Afin de réaliser des lasers ayant comme milieu à gain une fibre dopée, il est nécessaire de concevoir une cavité résonante utilisant les fibres optiques et les composants fibrés. Ce paragraphe donne un aperçu des différentes cavités existantes que l'on trouve dans la littérature [106].

Les configurations des lasers à fibre se déclinent généralement suivant l'une des trois architectures de la figure 4.5. Dans le cas des structures linéaires, trois types de miroirs sont communément utilisés : les miroirs massifs couplés via des lentilles ou collés en bout de fibre [107], les miroirs diélectriques déposés par évaporation directement à la surface des fibres [108] et les réseaux de Bragg [109]. Ces derniers sont inscrits de façon permanente dans le coeur photosensible des fibres germano ou alumino-silicate par un système d'interférences à deux ondes issu d'un laser ultraviolet [110]. De plus, la maîtrise de la fabrication des coupleurs à fibre donne la possibilité de concevoir des structures en anneau [111, 112] et en huit. Dans ces deux dernières architectures, on peut insérer un isolateur afin de forcer la lumière à ne circuler que dans un seul sens dans la fibre dopée (figure 4.5 (b) et (c)).

L'architecture en anneau avec pompage optique via un coupleur à fibre WDM (figure 4.5 (b)) est la conception la plus utilisée pour créer un laser à fibre accordable en longueur d'onde. Ce choix est aussi généralement motivé par la simplicité d'assemblage de ce type de cavité ainsi que l'utilisation de composants des télécommunications optiques standard.

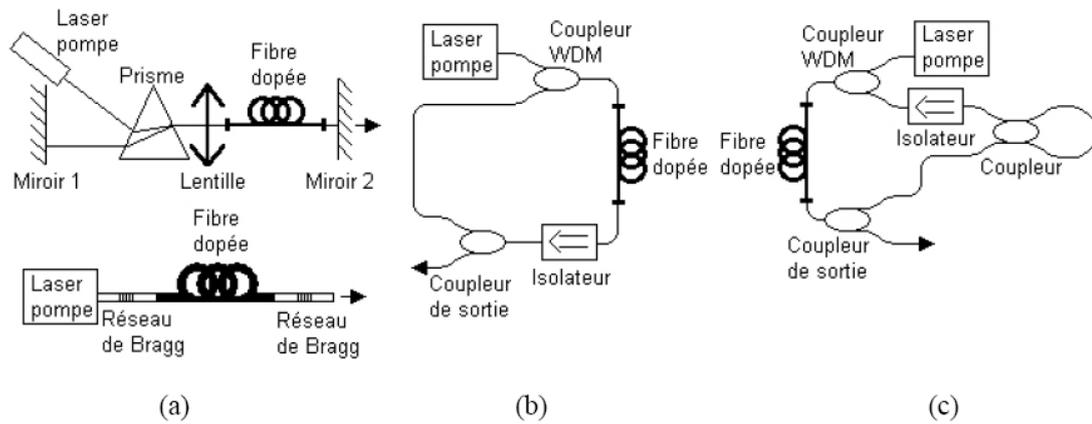


FIG. 4.5 – Structures de lasers à fibre : (a) laser linéaire, (b) laser en anneau, (c) « laser en huit ».

4.2.4 Accordabilité des lasers à fibre

L'apparition des amplificateurs à fibre dopée a créé une nouvelle vague de recherches dans le domaine des sources accordables [106]. Elle a pris d'autant plus d'importance que la gamme d'émission laser est identique à celle de l'amplification en ligne. De plus, ces lasers offrent l'avantage, de part leur cavité fibrée, d'avoir un couplage idéal avec les fibres optiques contrairement aux systèmes à semiconducteur.

Les longueurs de cavité considérées étant, en général, de l'ordre de la dizaine de mètres, l'espace entre les modes est typiquement de 20 MHz. Un accord continu en longueur d'onde en chauffant un tronçon de fibre ne permet donc pas de générer une grande couverture spectrale, cependant l'accordabilité fine obtenue reste intéressante. Les méthodes pour modifier largement la fréquence de ces lasers reposent donc sur l'insertion intracavité d'un filtre et un accord en longueur d'onde par sauts de modes [106].

L'une des méthodes repose sur l'accordabilité par rotation de la polarisation. Le laser est alors constitué d'un amplificateur à fibre, de deux miroirs et d'un polariseur. Comme la fibre optique possède une dispersion chromatique, on retrouve le fonctionnement d'un système électro-optique lorsque l'on modifie l'angle du polariseur par rapport aux axes de la lame dispersive. Cette technique permet de réaliser des accords en longueur d'onde pouvant atteindre 42 nm quand la biréfringence totale dans la cavité est suffisante [113]. Malheureusement, le contrôle électrique d'un tel système n'est pas aisé. Pour palier à ce problème, il convient de mettre en oeuvre d'autres méthodes.

Une solution est de concevoir une cavité dont au moins un des miroirs est un filtre de Bragg inscrit dans une fibre. Si l'on suppose le gain uniforme, la

longueur d'onde laser est alors donnée par le mode longitudinal le plus proche du pic de transmission du filtre de Bragg. L'accordabilité en longueur d'onde est alors obtenue soit par effet thermique sur un morceau du filtre (variation de n_{eff}), soit par compression (modification de L). Les limites d'accordabilité en longueur d'onde sont alors fixées par la résistance thermique ou mécanique de la fibre et conduisent à des plages d'accord jusqu'à 32 nm [114, 115]. La commutation en longueur d'onde prend environ une milliseconde.

Une autre approche vise à incorporer un filtre Fabry-Pérot dans la cavité. On rappelle que ce filtre comprend deux surfaces réfléchissantes planes de réflectivités r_1 et r_2 , parallèles et séparées par un milieu d'indice de réfraction, n , et de longueur d . Du fait de son fonctionnement interférentiel, seules certaines longueurs d'onde, séparées d'une distance appelée intervalle spectral libre ou ISL, sont transmises. L'utilisation d'un système faisant varier faiblement la distance, d , autour d'une valeur d_0 , permet de faire balayer l'un des pics Fabry-Pérot sur l'ISL. Cet accord en longueur d'onde du laser se diversifie en fonction de la technologie employée pour fabriquer ou accorder le Fabry-Pérot : système massif, étalon entre deux fibres [116], à cristaux liquides [117] ... Les plages de fréquences atteintes sont limitées par l'ISL ou la bande passante du gain considéré. Les temps de commutation sont de l'ordre de la milliseconde.

Le dernier laser accordable en longueur d'onde piézo-électriquement que nous évoquons met en oeuvre un filtre de Mach-Zehnder déséquilibré [118]. Ce type de filtre comprend un coupleur d'entrée lié à deux fibres optiques de longueurs différentes (différence de marche optique) et un coupleur de sortie. Le coupleur d'entrée scinde le signal incident par division du front d'onde tandis que le coupleur de sortie recombine les deux ondes qui se sont propagées dans les guides. Toute modification de la différence de chemin optique entre les deux bras conduit à un balayage en longueur d'onde du filtre et, par conséquent, à la modification de la fréquence d'émission du laser lorsque ce filtre est placé à l'intérieur de la cavité. Un tel filtre, accordé par compression de la fibre grâce à un système piézoélectrique permet de faire varier la longueur d'onde sur 39 nm [106, 118]. Les performances de commutation en longueur d'onde sont limitées par la vitesse d'accord du filtre.

4.3 Présentation et caractérisation du laser à fibre dopée Erbium

4.3.1 Présentation du laser à fibre dopée erbium (EDFL)

La source laser mise en oeuvre dans le spectromètre développé ici est un laser à fibre dopée erbium (EDFL), commercialisé par la société IPG LASER GmbH, modèle ELT-1-CL-SF-LP (voir figure 4.6). Ce laser offre des puissances de sortie élevées en régime continu (au delà du Watt), avantage qui sera exploité dans le chapitre suivant concernant le développement d'une source dans l'infrarouge moyen par conversion non linéaire de fréquences, avec une pureté spectrale excellente ainsi qu'une stabilité optique intéressante pour les applications in-situ.

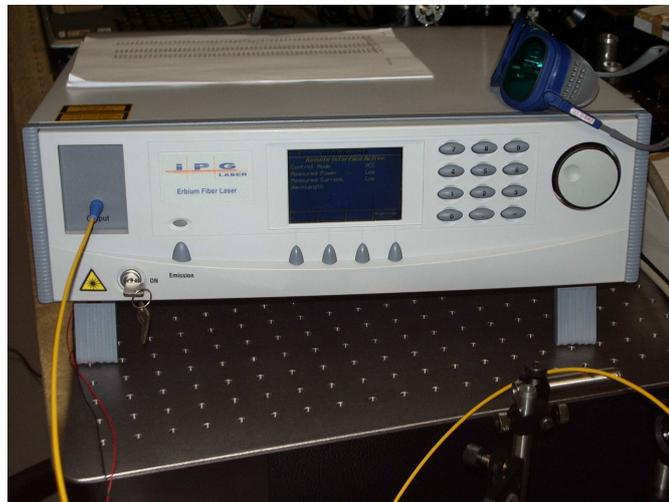


FIG. 4.6 – Photo du laser à fibre dopée Erbium commercialisé par la société IPG LASER GmbH.

La puissance optique de cette source atteint 1,2 W (~ 31 dBm) en régime continu. Le rayonnement produit par ce laser appartient aux bandes C et L des télécommunications, et est accordable de 1543 à 1601 nm. La sortie du laser est fibrée, munie d'une fibre à maintien de polarisation (Fujikura SM15-P) terminée par un connecteur optique de type FC/APC-PM (APC pour « Angle Polished Connector » et PM pour « Polarization Maintening »). Les connecteurs FC/APC sont spécialement conçus pour éviter les retours optiques vers la source. De plus ce type de connecteur « plug & play » est très pratique pour la connexion et déconnexion du laser au système fibré tout en conservant un alignement optique parfait. Le faisceau de sortie est monomode longitudinal (TEM_{00}) avec un état de polarisation linéaire aligné suivant le petit axe du connecteur FC.

D'un point de vue contrôle électronique, cette source propose un port de

communication à la norme IEEE-GPIB, qui sera exploité pour réaliser l'accordabilité fine en longueur d'onde lors de l'enregistrement de spectres d'absorption moléculaires (voir section 4.6).

4.3.2 Caractérisation de l'EDFL

4.3.2.1 Puissance

L'EDFL propose 2 modes de contrôle de la puissance de sortie : (1) mode APC, pour « Automatic Power Control », et (2) mode ACC, pour « Automatic Current Control ». En mode APC, l'utilisateur sélectionne la valeur de la puissance désirée (valeurs entre 0 et 1,2 W) et le courant de la diode de pompe est ajusté et régulé automatiquement afin de fournir cette puissance de manière constante. En mode ACC, c'est la valeur du courant appliquée à la diode de pompe qui est commandée par l'utilisateur (valeurs entre 0 et 1,8 A). Le courant est alors régulé de manière à le maintenir constant. Dans les 2 modes de fonctionnement, les mesures de la puissance et du courant sont affichées sur l'écran de contrôle du laser. La figure 4.7 montre l'évolution de la puissance rayonnée à 1550,5 nm en fonction du courant appliqué à la diode de pompe. Les valeurs mesurées en sortie de fibre par un puissance-mètre (NOVA - tête 42224) sont comparables aux valeurs affichées par le laser. Le rendement déterminé par un ajustement linéaire de ces mesures est de $783,2 \text{ mW} \cdot \text{A}^{-1}$. La figure 4.8 montre la variation de la puissance émise en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs du courant appliqué à la diode de pompe (valeurs comprises entre 0,6 et 1,3 A). A courant fixé, cette courbe est représentative de la courbe de gain du milieu actif (la fibre dopée erbium). Le gain maximum se situe aux environs de 1568 nm.

4.3.2.2 Polarisation

Une propriété essentielle pour la suite de ce travail de thèse, et plus précisément pour la génération de différence de fréquences (chapitre 5), est la polarisation linéaire du champ laser.

L'état de polarisation de l'EDFL a donc été analysé à l'aide d'un polariseur/analyseur. La figure 4.9 présente la variation de la puissance transmise par un polariseur de Glan-Thompson placé en sortie de laser en fonction de l'orientation angulaire du polariseur. L'angle mesuré est celui entre l'axe du connecteur de fibre optique (FC/APC) et l'axe du polariseur.

On constate deux extinctions totales du faisceau, aux angles 90° et 270° , ainsi que deux transmissions quasi-totales, aux angles 0° et 180° . Le champ laser est donc polarisé linéairement, et sa direction est repérée par l'axe du connecteur de

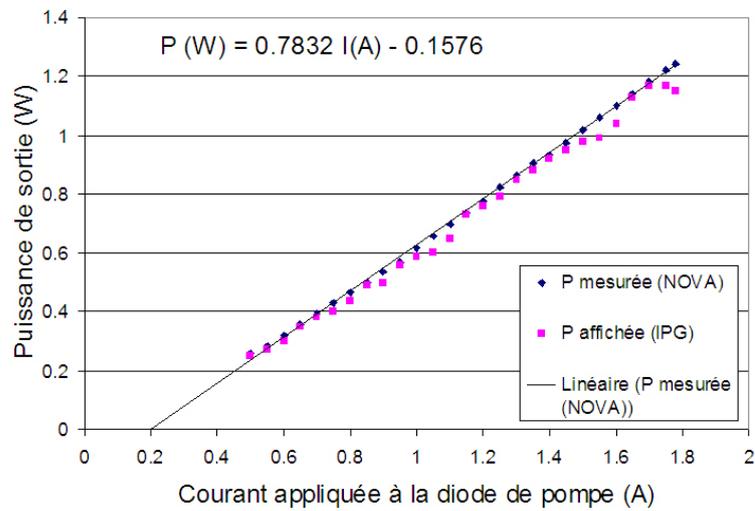


FIG. 4.7 – Evolution de la puissance laser générée à 1550,5 nm en fonction du courant appliquée à la diode de pompe. Comparaison aux valeurs mesurées en sortie de fibre.

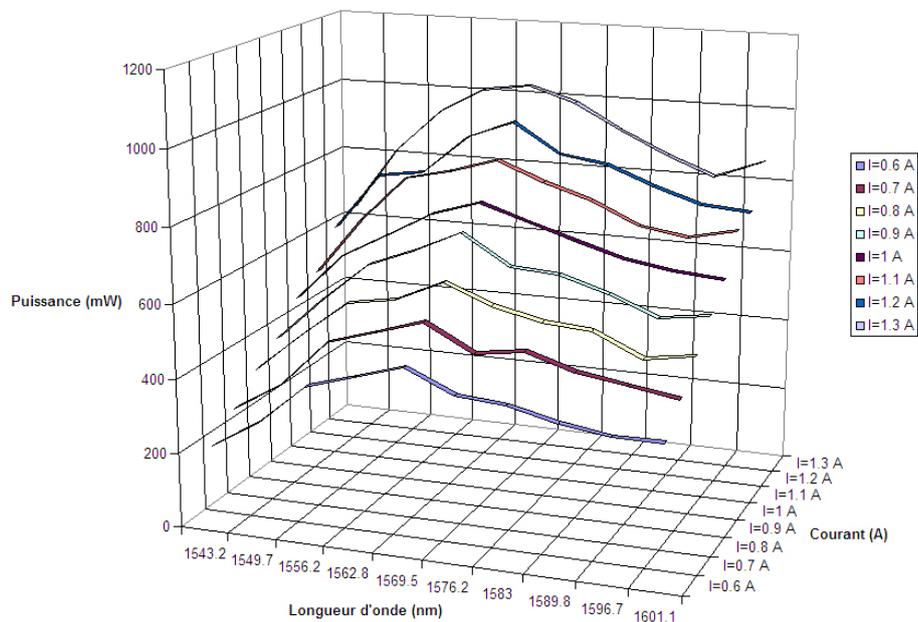


FIG. 4.8 – Evolution de la puissance laser en fonction de la longueur d'onde émise pour différentes valeurs du courant appliquée à la diode de pompe. Le gain maximum se situe aux environs de 1568 nm.

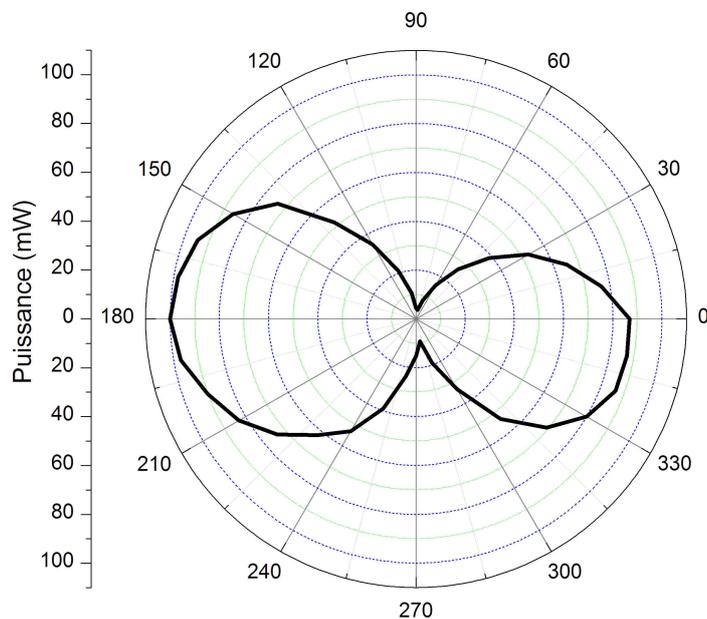


FIG. 4.9 – Variation de la puissance transmise par un polariseur de Glan-Thompson.

fibre optique.

4.3.2.3 Accordabilité

L'EDFL propose 3 moyens pour sélectionner la longueur d'onde d'émission du laser :

- un réseau de Bragg à pas variable (accord mécanique) qui définit 72 canaux d'émission de largeur 0,8 nm et espacés également de 0,8 nm (100 GHz) correspondants aux canaux définis par la grille des télécommunications ITU-WDM 100 GHz. La sélection se fait par compression-étirement mécanique du réseau, modifiant ainsi le pas de modulation et donc la longueur d'onde de résonance. L'accordabilité est donc réalisée de façon discrète par pas de 0,8 nm (100 GHz).
- un filtre Fabry-Pérot accordable intracavité, il permet de varier finement la longueur d'onde à l'intérieur d'un canal d'émission par variation de la température du filtre, modifiant ainsi l'ISL du filtre. Ce filtre permet une accordabilité fine sur ~ 1 GHz avec une résolution de ~ 10 MHz.
- la température de diode : permet de réaliser un faible balayage autour d'une longueur d'onde définie par le canal et la température du filtre en variant la température de la diode de pompe. La plage d'accordabilité fine par cette

méthode atteint 1,5 GHz avec une résolution de l'ordre de 50 MHz.

La combinaison de ces 3 méthodes d'accord de la longueur d'onde permet de réaliser des balayages continus sur toute la gamme spectrale couverte par ce laser : de 1543 à 1601 nm, par portions de 100 GHz (0,8 nm), sans aucun trou dans la couverture spectrale. La méthode est décrite dans la section 4.5.

4.4 Caractérisation spectrale de la source EDFL

4.4.1 Etude de la contribution de l'émission spontanée amplifiée (ASE) au spectre d'émission du laser

Afin de déterminer le rapport signal sur ASE, le spectre d'émission de la source EDFL a été enregistré pour 8 canaux du laser sur 60 nm par un analyseur de spectre optique (ANDO-AQ-6315 A) avec une résolution de 0,1 nm. Dans ces expériences, le courant de la diode de pompe était fixée à une valeur de 0,41 A, ce qui correspond à une puissance optique de sortie d'EDFL variant de 350 à 700 mW suivant le canal sélectionné.

La figure 4.10 montre que la contribution de l'ASE au rapport S/B est différent pour chaque canal d'émission. Les niveaux maximum et minimum d'ASE sont observés respectivement pour les canaux 1542,9 et 1567,6 nm. Par contre, le rapport S/B est quasi inchangé, il est d'environ 58 dB (6.10^5) pour chaque canal sur l'ensemble de la couverture spectrale de 1543 à 1601 nm.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la puissance de sortie du laser sur la contribution de l'ASE au fond d'émission continu. Sur la figure 4.11, la puissance de sortie du laser a été augmentée en variant le courant de la diode de pompe de 0,07 à 0,74 A, correspondant à une variation de puissance de 340 mW à 1,10 W. On constate que le niveau d'ASE n'affecte pas significativement le rapport S/B, un niveau S/B environ constant de 58 dB est observé.

4.4.2 Pureté spectrale

4.4.2.1 Détermination par hétérodynage

La pureté spectrale d'émission du laser et le fonctionnement monomode longitudinal ont été étudiés par l'utilisation d'un analyseur de spectres RF haute résolution associé à une mesure hétérodyne. La sortie de l'EDFL a été combinée à une diode laser à cavité étendue fibrée (ANDO-AQ-4320 B) par l'intermédiaire d'un coupleur fibré et le signal de battement a été réalisé par un détecteur In-GaAs rapide (TTI-TIA-1200) dont la bande passante atteint 10 GHz. Le spectre du battement a été enregistré par un analyseur de spectre RF (IFR 2394, de bande

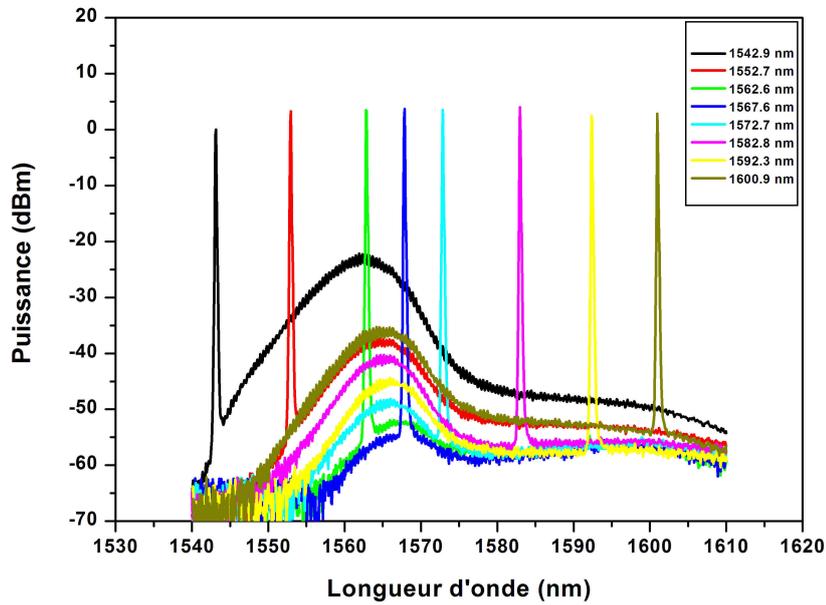


FIG. 4.10 – Spectre d'émission de l'EDFL, enregistré sur environ 60 nm par un analyseur de spectres (ANDO-AQ-6315 A) avec une résolution de 0,1 nm. Le courant de la diode de pompe était fixé à 0,41 A, ce qui correspond à une puissance de sortie variant de 350 à 700 mW suivant le canal d'émission laser sélectionné.

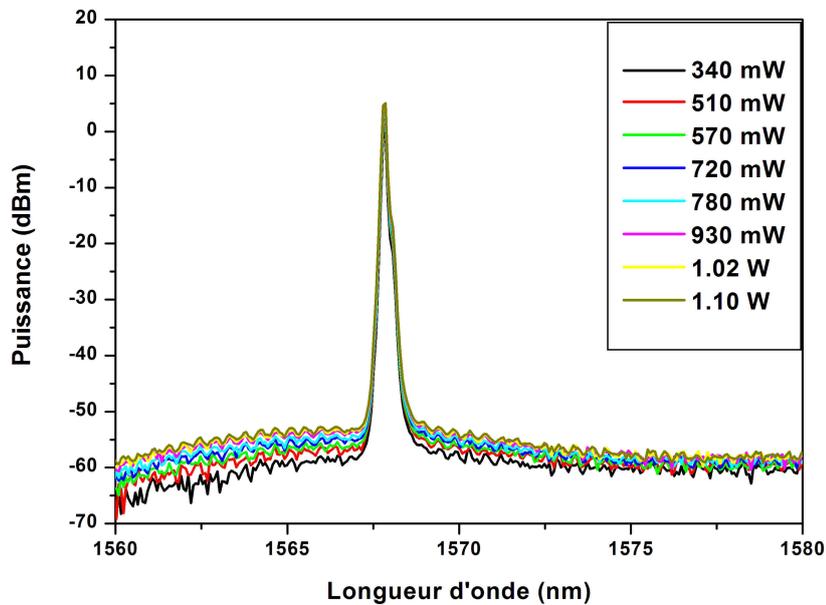


FIG. 4.11 – Variation du rapport S/B avec la puissance laser de sortie. Le niveau d'ASE est à peu près constant quelle que soit la puissance de sortie, un rapport S/B constant d'environ 58 dB est observé.

passante allant de 9 kHz à 13,2 GHz). La figure 4.12 montre la note de battement centrée à 5,240 GHz, enregistrée avec une résolution de 1 MHz. Le fonctionnement monomode longitudinal est confirmé par la présence d'une unique note de battement sur une largeur spectrale de 10 GHz. La pleine largeur (FWHM) de la note de battement est d'environ 10 MHz. Puisque la pureté spectrale de l'ECDL utilisée n'est pas connue précisément, il ne nous a pas été possible avec cette méthode d'en déduire précisément la valeur de la largeur d'émission de l'EDFL, mais une valeur inférieure à 10 MHz et un régime de fonctionnement monomode longitudinal peuvent être annoncés. D'après les données constructeur, la pureté spectrale de l'EDFL utilisé est de 500 kHz (FWHM). Une seconde méthode a donc été utilisée pour déterminer cette pureté spectrale.

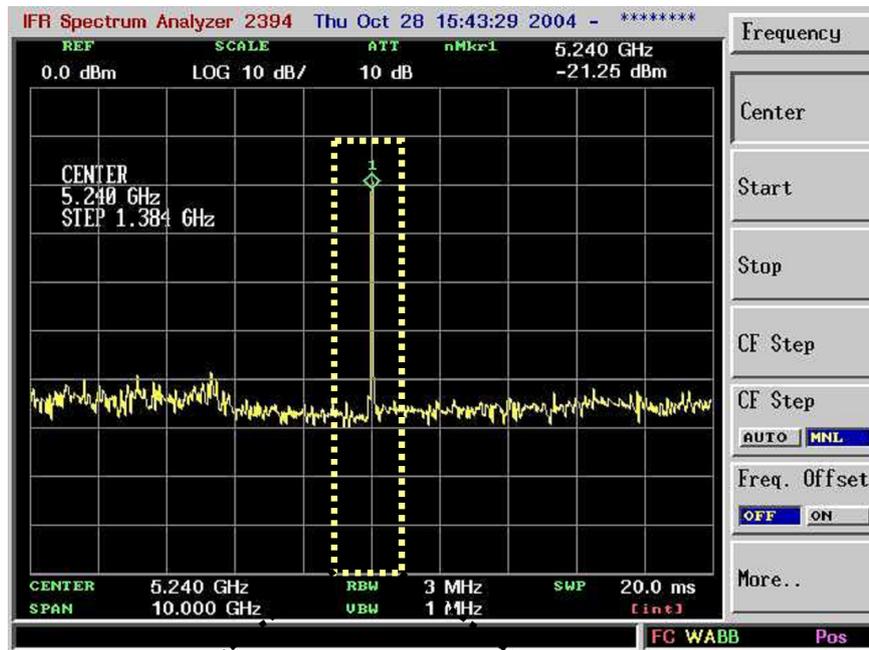
4.4.2.2 Détermination par injection dans une cavité de très grande finesse

Principe de la méthode : En couplant un laser dont la largeur spectrale est assez étroite dans une cavité de très grande finesse ($F = 5 \cdot 10^4$), il est possible d'estimer la pureté spectrale de la source [119, 120, 121, 122]. En collaboration avec Daniele Romanini, Samir Kassi et Alain Campargue du Laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP) de l'université de Grenoble, nous avons injecté notre laser EDFL dans une cavité ring-down. L'un des miroirs à très haute réflectivité est muni d'une cale piézoélectrique permettant de moduler la longueur de cavité et donc la position de ses modes. Avec la cavité vide de tout absorbant, il est possible d'observer la décroissance des photons piégés dans un de ses modes en interrompant la lumière laser lors d'un passage en résonance avec ce mode, ce qui est obtenu à l'aide d'un modulateur opto-acoustique (sur fibre, dans ce montage). La détermination de la constante de temps de la décroissance des photons (ring-down time) permet d'en déduire la largeur spectrale des modes (figure 4.13).

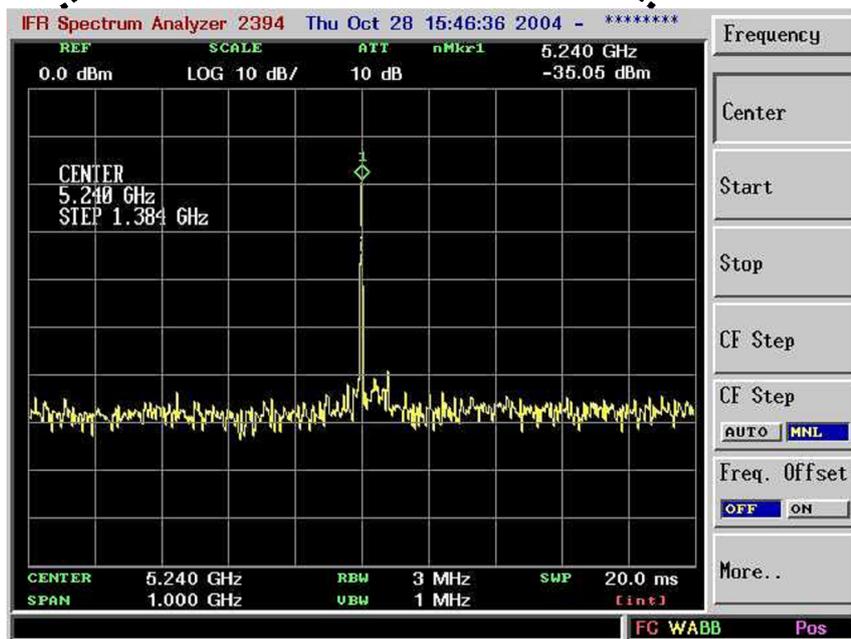
L'ajustement réalisé sur la figure 4.13 (courbe rouge) permet de déterminer la constante de temps de la cavité : $\tau_{cav} = 8 \cdot 10^{-5}$ s. Ainsi, on en déduit la largeur des modes de la cavité : $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau_{cav}} \cong 2,3$ kHz.

En modulant la longueur de la cavité sans interrompre le laser, un signal de ring-down modifié est obtenu en sortie de cavité lors d'un passage en résonance : il s'agit d'une décroissance sur laquelle est superposée une oscillation dont la fréquence croît à mesure que la fréquence du mode s'éloigne de la fréquence du laser, cette figure est appelée « ringing » (figure 4.14).

Analyse qualitative et estimation : Cette oscillation est le battement entre le mode laser et un mode de la cavité qui survient après que le mode de la cavité ait été



(a)



(b)

FIG. 4.12 – Spectre d'hétérodynage : la sortie de l'EDFL a été mélangée à une diode laser à cavité étendue (ECDL) fibrée. Le fonctionnement monomode longitudinal est confirmé et la largeur de la note de battement est d'environ 10 MHz. (a) spectre enregistré sur plus de 10 GHz ; (b) spectre enregistré sur 1 GHz.

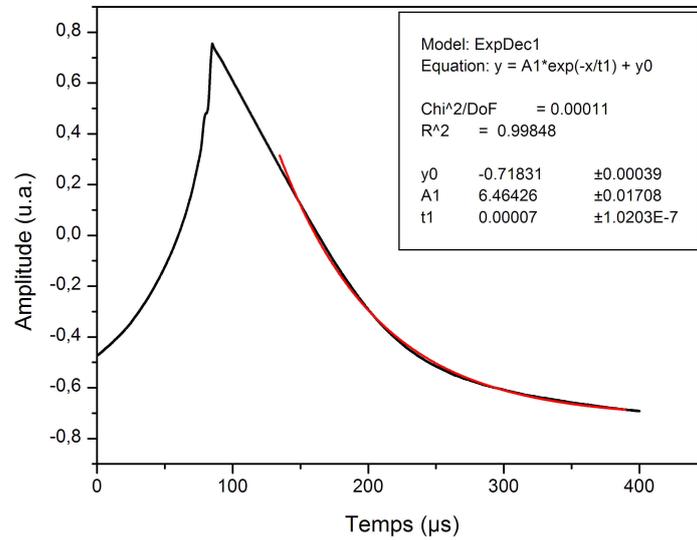


FIG. 4.13 – Ring-Down de la cavité à très grande finesse. Détermination de la constante de temps de la cavité, d'où une largeur des modes de cavité de l'ordre de 2 kHz.

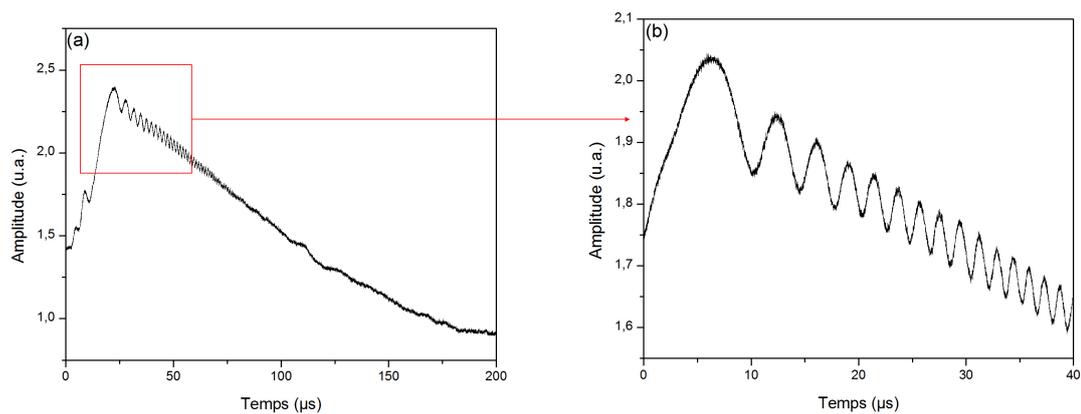


FIG. 4.14 – Ringing expérimental obtenu en injectant le laser EDFL dans une cavité de très grande finesse ($F = 5 \cdot 10^4$) dont la position des modes est modulée par une cale piézo positionnée sur un des miroirs de la cavité.

rempli durant un temps initial de « buildup », temps pendant lequel les deux modes entrent en résonance. Ensuite, à mesure que le mode de la cavité s'éloigne de la fréquence laser (par la variation de la longueur de cavité par le piézo), la fréquence de battement augmente (figure 4.14). Mais ce battement n'est observable que si la largeur du mode laser est comparable à celle du mode de la cavité. En effet si la largeur du mode laser est très supérieure à celle du mode de la cavité, ceci signifie que le laser présente des fluctuations de fréquence rapides sur une plage spectrale plus grande que la largeur du mode de la cavité. Ces fluctuations se traduisent par des fluctuations d'amplitude en transmission de la cavité, c'est-à-dire un niveau de bruit qui rend impossible la formation d'oscillations de battement régulières. Une autre façon de décrire le phénomène est de dire que la cavité génère à son intérieur, un champ optique de grande cohérence temporelle (durée du ring-down). La note de battement est alors analogue à une note d'hétérodyne entre deux lasers, dont un possède une largeur spectrale très faible (2 kHz pour la cavité). Pour que cette note soit visible quand le décalage en fréquence est près de zéro (elle est observée ici au passage en résonance), il faut que le spectre laser soit au moins aussi pur que celui du champ intracavité. Ainsi, on peut estimer que la largeur spectrale du laser EDFL est environ équivalente à la largeur des modes de cavité, soit de l'ordre de 2 kHz. Il faut bien souligner que cette largeur spectrale est déterminée sur un temps d'observation très court (le temps du passage en résonance, de l'ordre de 100 μ s), et donc le laser pourra présenter une largeur effective plus grande si son émission est observée sur un temps plus long. En regardant les fluctuations de la position du pic de passage en résonance sur plusieurs passages quand la longueur de la cavité est modulée périodiquement, il est possible de donner une limite supérieure aux fluctuations de fréquence sur le temps long (~ 1 seconde). Dans notre cas cette estimation donne une limite de l'ordre de < 1 MHz.

Modèle théorique : A partir d'un modèle théorique du « ringing », développé par Jérôme Morville et Daniele Romanini du LSP - Grenoble [119, 121], il est possible de déterminer une valeur approchée de la pureté spectrale de l'EDFL. La figure 4.15 montre les courbes de ringing obtenues par le calcul pour différents rapports des largeurs du laser et des modes de la cavité $K = \Delta\nu_{laser}/\Delta\nu_{cavite}$, la largeur des modes de cavité étant fixée à la valeur déterminée expérimentalement, soit $\Delta\nu_{cavite} = 2,345$ kHz. Au delà de $K = 100$ les oscillations disparaissent, la limite « monochromatique » est dépassée, la largeur spectrale du laser est trop grande pour conduire à des battements réguliers avec un mode de la cavité.

En ajustant le rapport K ainsi que la vitesse de balayage des modes de cavité w , il est possible d'obtenir une figure de ringing comparable à celle obtenue

expérimentalement avec le laser EDFL. La figure 4.16 montre le résultat obtenu pour un rapport K valant 1,89 et une vitesse de balayage des modes de 18,2 GHz.s⁻¹. Ce qui donne une largeur FWHM du laser EDFL de 4,43 kHz déterminée sur un temps de passage en résonance de l'ordre de 100 μ s.

4.5 Accordabilité fine sans saut de mode de la source EDFL

L'une des propriétés spectrales essentielles d'une source laser pour son application en spectroscopie est l'accordabilité en fréquence. La source utilisée ici, un EDFL, a été développée principalement pour des applications dans le domaine des télécommunications par fibre optique. Ainsi, dans un premier temps nous avons étudié son comportement lors de son accord en fréquence afin de réaliser une accordabilité continue sans saut de mode avec une grande résolution spectrale.

La couverture spectrale 1543 à 1601 nm de l'EDFL est divisée en 72 canaux, définies par la résonance d'un filtre accordable, espacés de 100 GHz ($\sim 0,8$ nm) (ISL du filtre), référencés par la grille des canaux ITU-WDM 100 GHz. Un réseau de Bragg accordable discrètement de bande passante 100 GHz est utilisé pour la sélection des canaux par accordabilité mécanique de la fréquence de résonance du réseau de Bragg par la commande d'un moteur pas à pas. Ainsi, la fréquence d'émission de l'EDFL correspond à la fréquence d'un pic de transmission du filtre accordable. L'accordabilité fine sur 2 à 3 cm⁻¹ ($\sim 0,8$ nm) autour de chaque canal d'émission du laser est réalisée en variant la température du filtre accordable. La variation de la température modifie l'intervalle spectral libre du filtre en résonance avec la bande passante du réseau de Bragg avec un pas d'une unité de température du filtre (FTV, pour Filter Temperature Value), ce qui correspond à une résolution d'accord en fréquence d'environ 10 MHz. La figure 4.17 montre un balayage en longueur d'onde sur environ 0,8 nm (soit 3,27 cm⁻¹) autour du canal 1544 nm obtenu en variant la température du filtre accordable. Les mesures de longueur d'onde ont été réalisées par un mesureur de longueur d'onde haute précision (Burleigh WA-1500) qui offre une précision absolue de $\pm 0,2$ ppm (c'est-à-dire 3.10⁻⁴ nm à 1550 nm).

Comme le montre la figure 4.17, la variation continue de la température du filtre sur l'ensemble de la bande passante du canal d'environ 100 GHz produit une série de portions continues en longueur d'onde inférieures à 1 GHz séparées par des sauts de longueur d'onde, appelés sauts de mode, d'environ 1,5 GHz. Nous avons montré par ailleurs que la variation de la température de la diode de pompe permet une accordabilité en longueur d'onde sans saut de mode sur environ

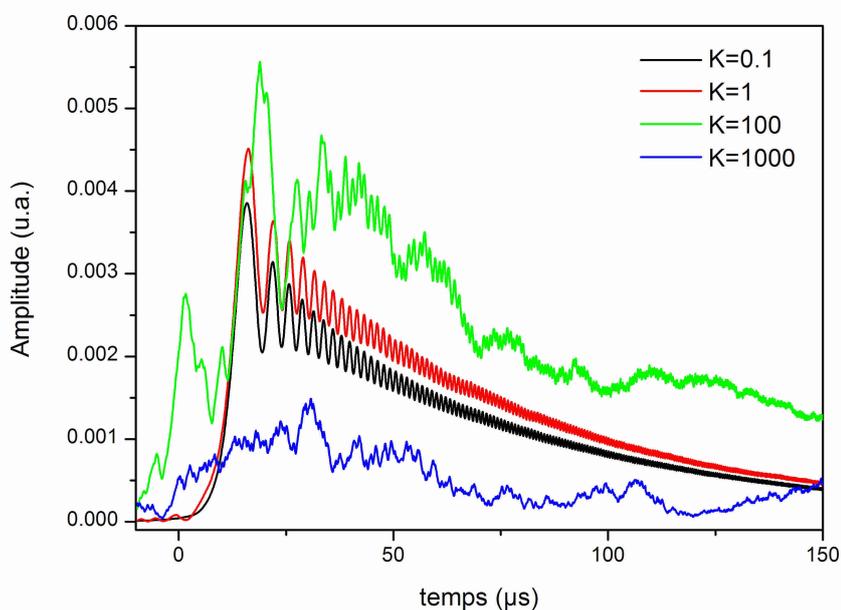


FIG. 4.15 – Simulations représentant l'évolution du signal « ringing » en fonction du rapport K des largeurs $\Delta\nu$ du laser et des modes de cavité. Les oscillations disparaissent au delà de $K = 100$ (soit pour une largeur laser supérieure à 100 fois la largeur des modes de cavité), la limite « monochromatique » est atteinte.

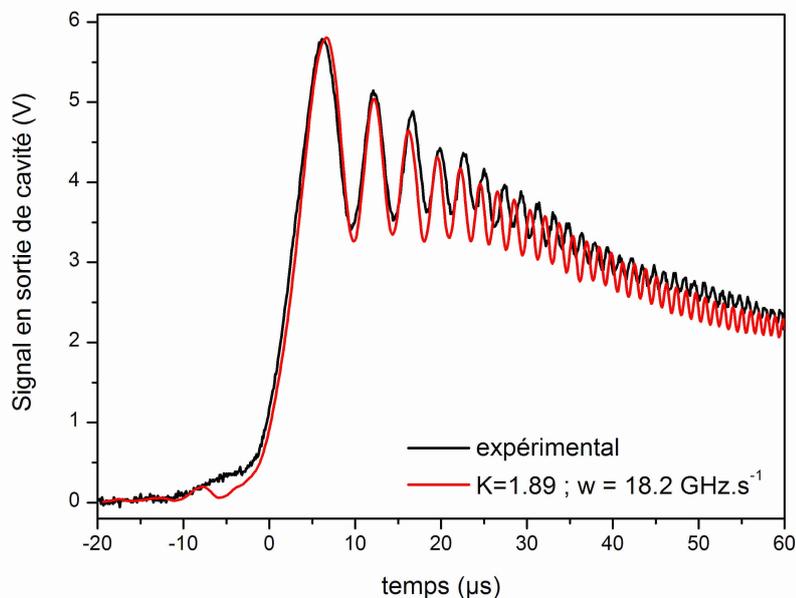


FIG. 4.16 – Ringing expérimental du laser EDFL injecté dans la cavité haute finesse comparé à une simulation basée sur un modèle théorique du ringing. Le rapport K vaut 1,89 et la vitesse de balayage des modes est de $18,2 \text{ GHz}\cdot\text{s}^{-1}$, soit une pureté spectrale FWHM du laser EDFL de l'ordre de $4,43 \text{ kHz}$ sur un temps de l'ordre de $100 \mu\text{s}$.

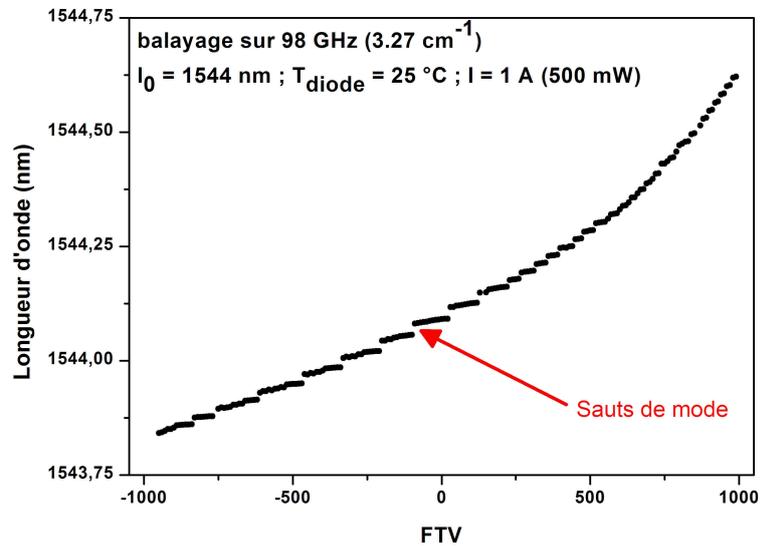


FIG. 4.17 – Balayage en longueur d’onde sur 3,27 cm⁻¹ (\sim 98 GHz) autour du canal 1544 nm. La température du filtre a été ajustée de -1000 à +1000 FTV, ce qui résulte en une série de portions continues en longueur d’onde d’environ 1 GHz, espacées par des sauts de mode d’environ 1,5 GHz.

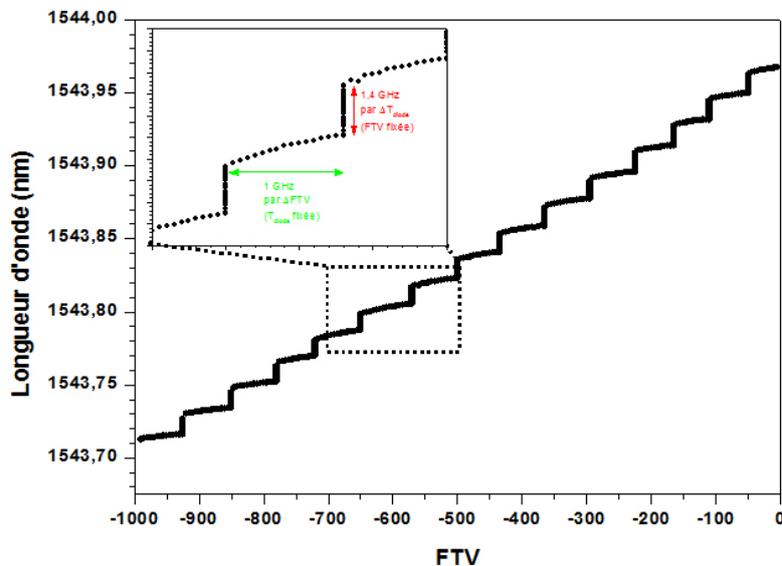


FIG. 4.18 – Balayage en longueur d’onde sur environ 1 cm⁻¹ autour du canal 1544 nm obtenue par alternance de variation de la température du filtre et de la diode.

1,5 GHz (correspondant à une variation de la température de diode d'environ 3°C) avec une résolution d'environ 50 MHz, ceci quelque soit la température du filtre. Ainsi l'accordabilité par variation de la température de diode est utilisée sur l'ensemble des sauts en longueur d'onde observés sur la figure 4.17 entre 2 portions continues. La figure 4.18 montre un balayage continu sur environ 1 cm^{-1} obtenu avec cette méthode. Cette accordabilité fine est pilotée par un programme informatique développé en LabView (voir section 4.6).

Afin de recouvrir deux canaux successifs, il est possible d'ajuster finement la position du réseau de Bragg par l'intermédiaire d'un second moteur pas à pas, ainsi la fréquence de résonance peut être décalée finement. La figure 4.19 (a) montre des balayages en longueur d'onde obtenus en variant la température du filtre de -1000 à +1000 FTV pour 2 canaux successifs (1590,6 et 1591,4 nm), la position du réseau de Bragg étant fixée à sa valeur par défaut (correspondant à la longueur d'onde d'émission centrale du canal prédéfini) : $M = 0$. On constate un saut de $\sim 22 \text{ GHz}$ entre les 2 canaux successifs. En ajustant finement la position du réseau de Bragg, avec $M = +10$ pour le canal 1590,6 nm et $M = 0$ pour le canal 1591,4 nm, comme le montre la figure 4.19 (b), les 2 canaux successifs se recouvrent bien. De cette manière, des balayages continus en longueur d'onde sont réalisables sur l'ensemble de la couverture spectrale 1543 à 1601 nm, par variation des températures du filtre accordable et de la diode pour l'accordabilité à l'intérieur d'un canal d'émission du laser, et en combinaison avec l'accordabilité mécanique du réseau de Bragg pour la sélection du canal et le recouvrement des canaux.

4.6 Développement du spectromètre basé sur la source EDFL

Dans la région spectrale accessible par la source EDFL présentée dans les paragraphes précédents, de nombreuses molécules présentent des transitions vibrationnelles appartenant à des bandes harmoniques ou de combinaisons, telles que CO, CO₂, C₂H₂, H₂O, HI, OH, H₂S, HCN, HDO, N₂O, etc. La figure 4.20 présente les intensités des transitions moléculaires pour quelques molécules répertoriées dans la base de données HITRAN 2004 dans la gamme spectrale couverte par l'EDFL : 1543 nm à 1601 nm, soit 6246 cm^{-1} à 6481 cm^{-1} .

Dans un premier temps, nous avons évalué les performances spectroscopiques de la source EDFL (paragraphe 4.6.2) en termes d'accordabilité en longueur d'onde et sensibilité de détection par l'enregistrement de spectres d'acétylène (C₂H₂) par 2 méthodes de détections : (1) par spectroscopie d'absorption directe et (2) par spectroscopie « cavity ring down » (CRDS). Puis nous avons illustré l'utilisation

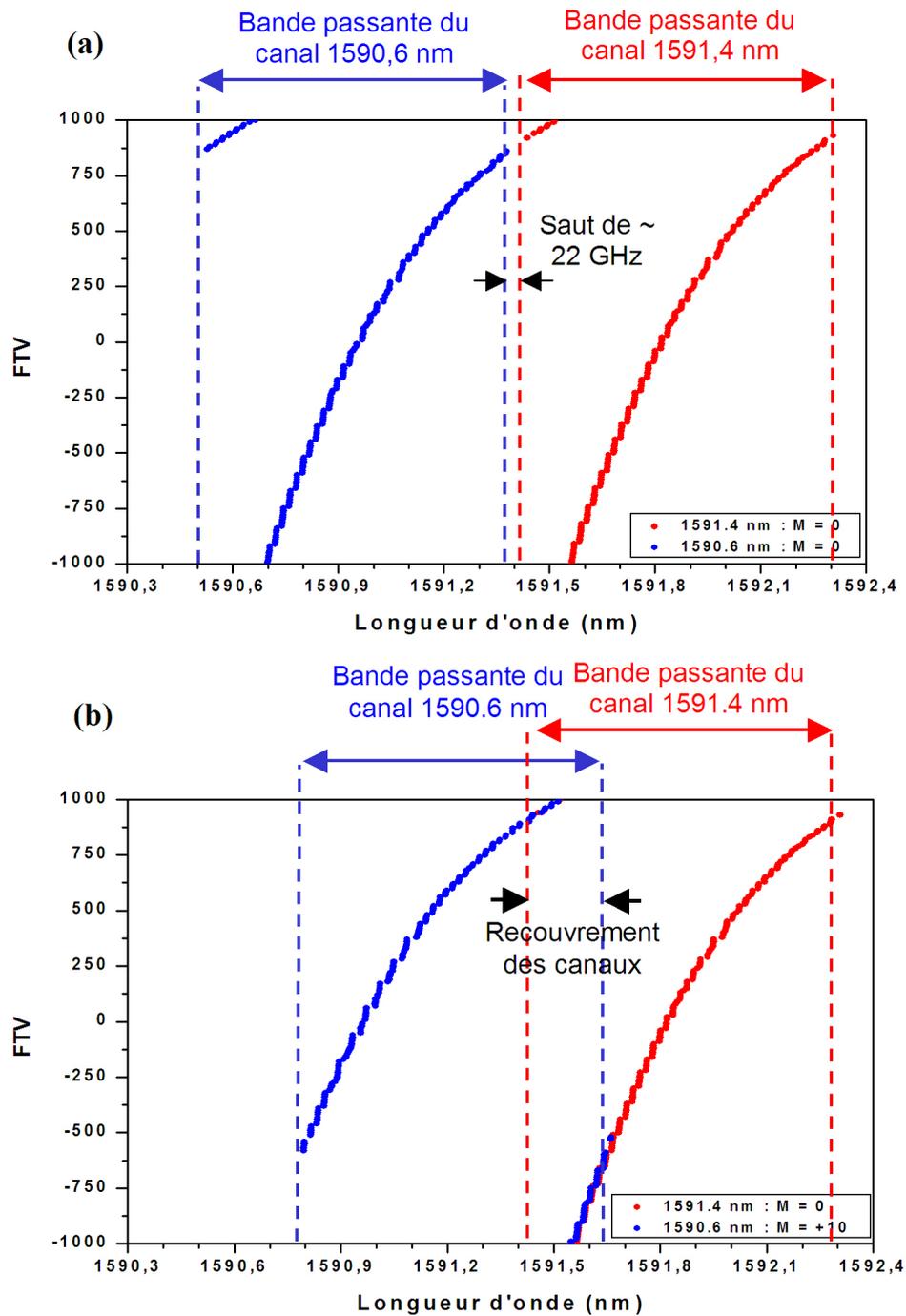


FIG. 4.19 – Recouvrement en longueur d'onde de 2 canaux successifs par ajustement fin de la position du réseau de Bragg. (a) Balayages en longueur d'onde réalisés par variation de la température du filtre de -1000 à +1000 FTV pour 2 canaux successifs (1590,6 et 1591,4 nm) pour la position par défaut du réseau $M = 0$. On constate un saut de ~ 22 GHz entre les 2 canaux. (b) Par ajustement fin de la position du réseau de Bragg, avec $M = +10$ pour le canal 1590,6 nm et $M = 0$ pour le canal 1591,4 nm, les 2 canaux successifs se recouvrent correctement.

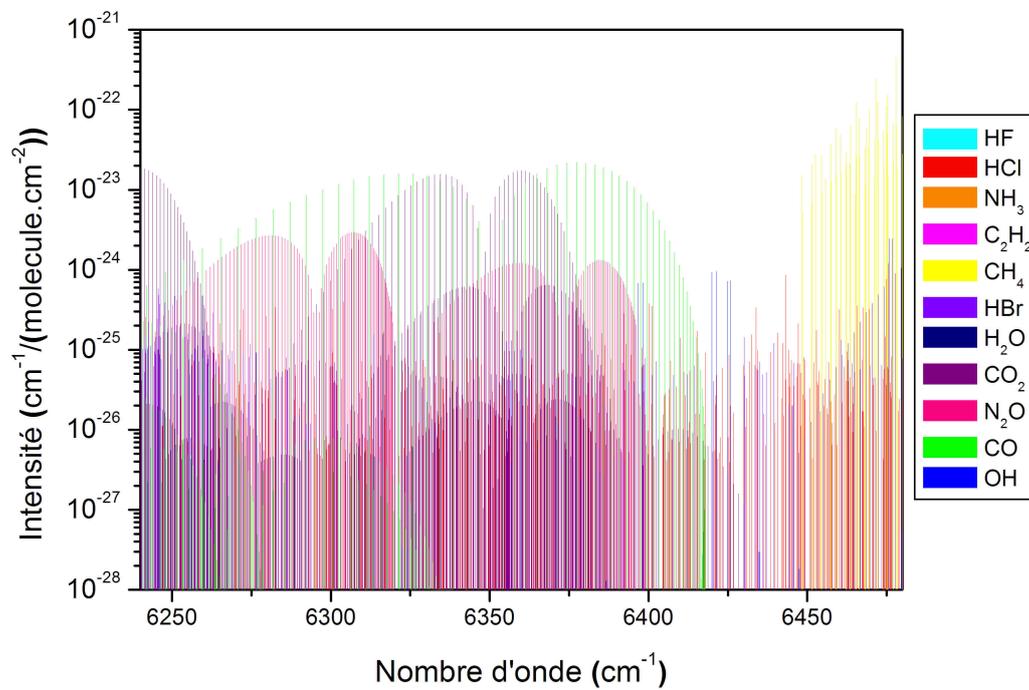


FIG. 4.20 – Intensités de transitions moléculaires répertoriées dans la base de données HITRAN 2004 présentes dans la gamme spectrale couverte par l'EDFL.

ce spectromètre par l'acquisition de spectres à haute résolution et la quantification de traces d'acétylène (C_2H_2) et de protoxyde d'azote (N_2O) (section 4.7).

4.6.1 Configurations expérimentales

4.6.1.1 Schéma d'absorption directe

Comme présenté à la figure 4.21, un spectromètre largement accordable dans l'infrarouge proche basé sur l'EDFL a été développé. Le programme de pilotage de notre spectromètre a été écrit sous l'environnement graphique Labview (National Instruments) (voir chapitre 1 pour les motivations). Ce programme permet de contrôler le spectromètre (contrôle du balayage en longueur d'onde, résolution spectrale, durée de moyennage ...) et d'enregistrer les données expérimentales (signaux des photodétecteurs, longueur d'onde, paramètres du laser ...).

La face avant du vi de contrôle est présenté à la figure 4.22. Cette interface utilisateur permet de contrôler les différents paramètres du spectromètre nécessaires à la réalisation et l'acquisition d'un spectre :

- puissance laser,
- température de la diode,
- position du moteur,
- canal d'émission,
- températures initiale et finale du filtre accordable,
- résolution spectrale du balayage en longueur d'onde par le filtre accordable,
- résolution temporelle,
- températures initiale et finale de la température de diode,
- chemin du fichier ascii contenant la position en FTV des sauts de mode pour la gamme spectrale utilisée,
- nombre de balayage à effectuer,
- fichier de sortie,
- paramètres de l'acquisition de données (voies d'acquisition, nombre de points « signal » par longueur d'onde et fréquence d'échantillonnage).

Une cellule à réflexions multiples en configuration de Herriott (New Focus, modèle 5612) munie de miroirs astigmatiques et de trajet optique égal à 100 m est utilisée pour la spectroscopie d'absorption directe. Dans un premier temps, le faisceau de la sortie du connecteur de fibre optique de l'EDFL est collimaté par une lentille convergente de courte distance focale (L1, $f = 25$ mm). Puis le faisceau laser est divisé en deux parties par un séparateur de faisceau (BS1) : une première partie est envoyée vers un mesureur de longueur d'onde à haute précision (Burleigh WA-1500) et la seconde partie est dirigée vers la cellule multipassage.

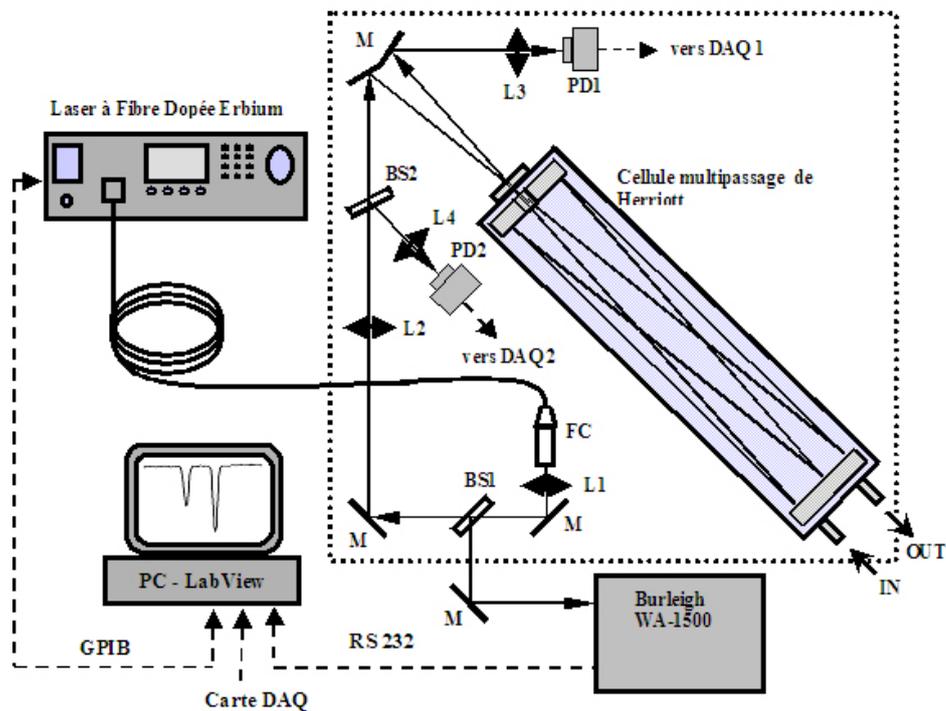


FIG. 4.21 – Schéma du spectromètre basé sur une détection directe (cellule multipassage). FC : connecteur de fibre optique; M : miroir; BS1, BS2 : lame séparatrice; L1, L2, L3, L4 : lentilles convergentes; PD1, PD2 : photodétecteurs.

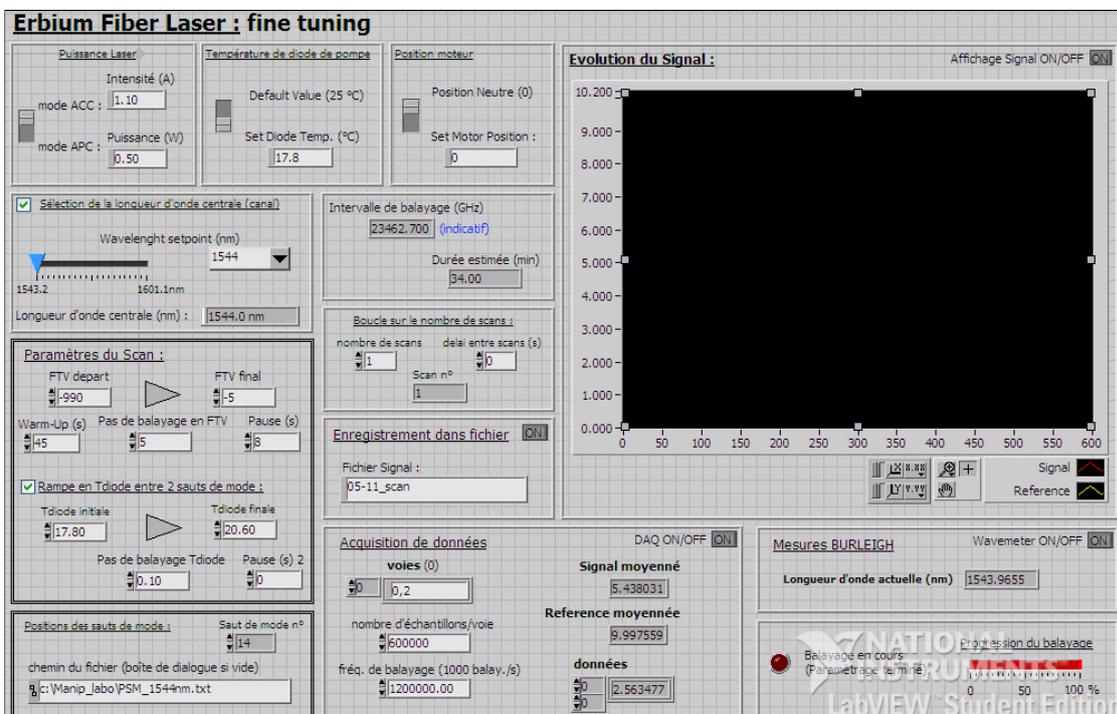


FIG. 4.22 – Interface utilisateur du programme de contrôle du spectromètre basé sur une détection directe.

Afin de correctement injecter le faisceau dans la cellule, une lentille de grande distance focale (L2, $f = 500$ mm) est placée sur le trajet optique de manière à focaliser le faisceau laser approximativement au centre de la cellule. L'ensemble des composants optiques est installé sur une tablette optique de dimensions 60×60 cm².

La détection des faisceaux lasers est réalisée par deux photodiodes InGaAs rapides (DET 410, THORLABS, $NEP = 10^{-14}$ W/Hz^{1/2}) : PD1 et PD2 respectivement pour la mesure du signal d'absorption et de la mesure de la variation de la ligne de base (essentiellement due à la variation de la puissance laser durant le balayage en longueur d'onde).

Pendant les acquisitions de spectres, les signaux sont moyennés sur un temps Δt (typiquement 1 seconde) pour chaque valeur de longueur d'onde avec une fréquence d'échantillonnage jusqu'à 600 kS/s et une résolution numérique de 16 bits à l'aide d'une carte d'acquisition de données National Instruments (modèle PCI-MIO16E1) (voir chapitre 1). Les données du spectres d'absorption (signaux d'absorption et de référence, longueur d'onde, températures du filtre (FTV) et de la diode) sont ensuite enregistrées sur le disque dur du PC.

4.6.1.2 Schéma de la CRDS

La figure 4.23 présente le schéma de la configuration expérimentale permettant de réaliser la spectroscopie par cavity ring down avec la source EDFL. Ce schéma a été développé par l'équipe de Daniele Romanini du laboratoire de spectrométrie physique à l'université de Grenoble et est décrit en détail dans la référence [41].

Cette configuration cw-CRDS utilise des composants fibrés disponibles sur le marché des télécommunications. Ces composants optiques permettent le guidage des ondes de manière monomode transverse et des connections à faible perte, style « plug & play ». Les connecteurs sont du type FC/APC pour limiter les retours vers la source laser. Ainsi l'ensemble du schéma expérimental est fibré, ce qui offre une stabilité optique excellente, répondant alors aux exigences des mesures in-situ.

Afin de limiter les perturbations de la source laser, une bonne isolation optique est nécessaire. Un isolateur optique fibré (OI) est connecté directement à la sortie laser. Ensuite un interrupteur acousto-optique fibré (AOS) est utilisé afin de stopper la propagation du laser quand la cavité est correctement injectée. Ces composants sont installés dans un châssis fermé de dimensions $30 \times 30 \times 15$ cm³ avec les circuits électroniques de contrôle et une carte mère au format PC-industriel avec processeur Pentium. Cet ordinateur inclut une carte d'acquisition de données (ADLINK PCI9118) comportant un convertisseur Analogique/Numérique d'une résolution de 12 bits et de fréquence d'échantillonnage de 300 kHz pour l'enregis-

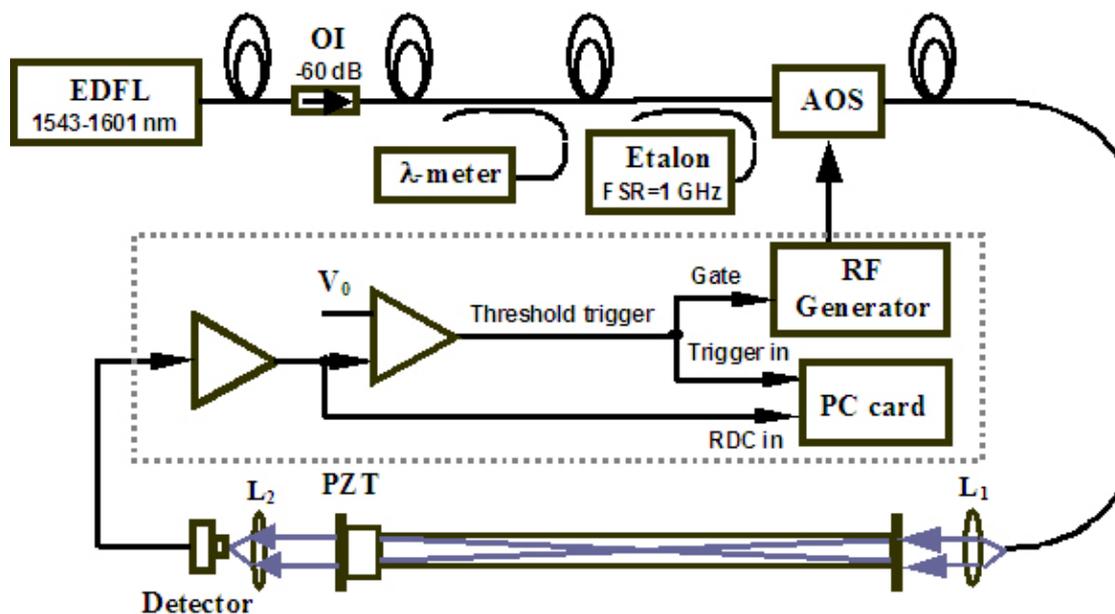


FIG. 4.23 – Schéma du spectromètre basé sur une détection par cavity ring-down spectroscopy. OI = isolateur optique, AOS = interrupteur acousto-optique, PZT = élément piezo-électrique.

trement du signal de « ring down ». Etant donnée la relative faible injection de cavité en cw-CRDS, une photodiode à avalanche InGaAs très sensible est utilisée (Epitaxx ETX240) pour la détection du signal de transmission de la cavité. L'ensemble de ce schéma affiche un poids d'environ 3 kg et nécessite deux alimentations externes : ± 15 V/1 A et 5 V/8 A. L'AOS permet un grand contraste on/off ($> 10^5$), un délai de blocage du faisceau très court (100 ns) et un temps de réponse raisonnable ($\sim 2 \mu\text{s}$).

Les trajets optiques dans l'espace libre sont réalisés sur un rail de 1 m de longueur. Le faisceau laser est fourni par une fibre optique monomode dont la sortie est placée à l'une des extrémités de la cavité. Une lentille convergente est utilisée pour adapter le faisceau divergent de sortie de fibre optique au mode TEM_{00} de la cavité, en accord avec les calculs de l'optique gaussienne.

La cavité est constituée d'un tube, réalisé en acier sans étain, d'une longueur de 140 cm, muni de deux miroirs sphériques ($R = 1$ m) à très haute réflectivité ($\sim 99,99\%$). L'un des miroirs est monté sur un élément piezo-électrique (PZT) afin de moduler la longueur de cavité et donc la fréquence de résonance (modes de cavité).

L'AOS permet de générer des événements « ring down » par blocage du faisceau laser lorsque le seuil de puissance injectée est atteint. Le temps de « ring down » (constante de temps de décroissance de la puissance en sortie de cavité après

injection de celle-ci par la source laser) est d'environ $70 \mu\text{s}$, ce qui correspond à un trajet optique effectif de $\sim 21 \text{ km}$.

Pour la réalisation de spectres d'absorption, environ 100 événements « ring down » sont moyennés pour chaque valeur de longueur d'onde. La longueur d'onde absolue d'émission du laser est mesurée par un mesureur de longueur d'onde haute précision (Burleigh WA-1600) et la variation relative est suivie par un étalon Pérot-Fabry dont l'intervalle spectral libre vaut 1 GHz.

Dans cette configuration expérimentale, la source EDFL est pilotée par un programme développé en Labview (voir figure 4.24) afin de commander l'accordabilité du laser et de déclencher l'acquisition du signal de « ring-down » lorsque le laser est prêt (c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde désirée est atteinte par le laser). Le déclenchement de l'acquisition du signal par l'ordinateur industriel du système CRDS est assuré par une impulsion TTL générée par un compteur de notre carte DAQ (signal 0 V ou +5 V).

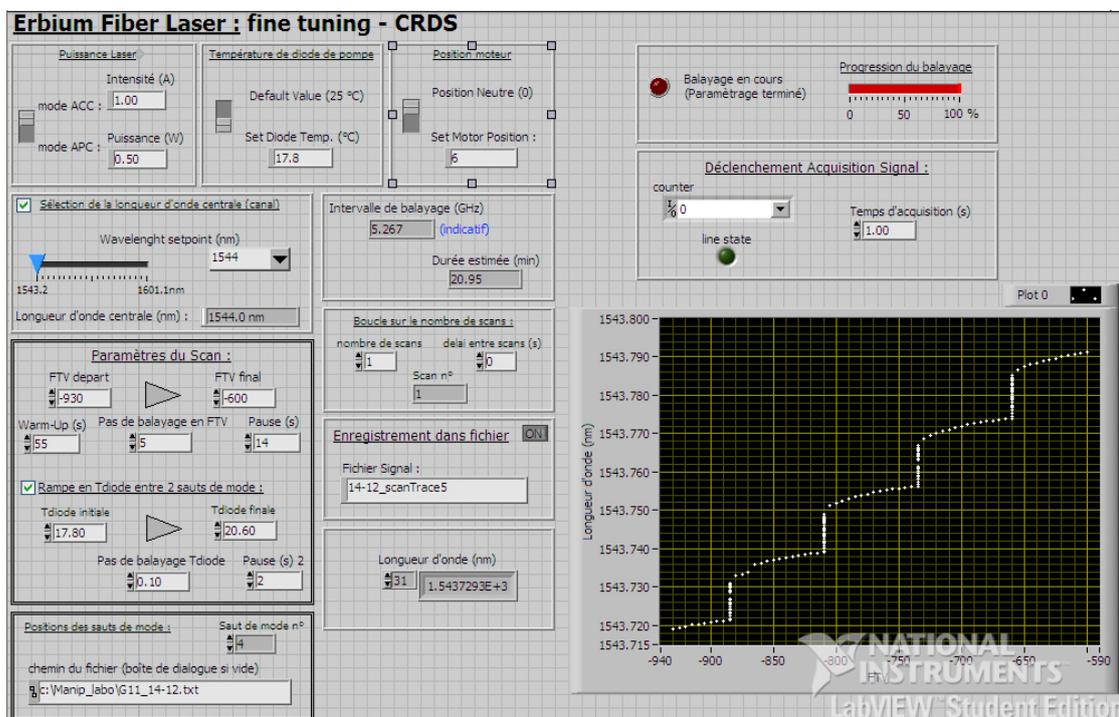


FIG. 4.24 – Interface utilisateur du programme de contrôle du spectromètre basé sur la détection par CRDS.

4.6.2 Evaluation des performances spectroscopiques de la source EDFL - détection de traces de C_2H_2

4.6.2.1 Résultats en absorption directe

Nous avons enregistré un spectre d'absorption d'acétylène (C_2H_2) en utilisant le canal 1543,74 nm (canal ITU n°42). Le résultat est présenté à la figure 4.25. Ce spectre a été enregistré à basse pression (1 mbar) avec une bande passante de détection de 0,5 Hz sur une étendue spectrale de $0,25\text{ cm}^{-1}$ autour de $\sim 6477\text{ cm}^{-1}$. Les raies observées correspondent aux transitions $P_f(22)$ et $P_e(22)$ de la bande chaude $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^1(\Pi_g) - \nu_5^1(\Pi_u)$ de $^{12}C_2H_2$ près de 6477 cm^{-1} [123]. Le spectre a été corrigé de la variation de la ligne de base. La courbe en trait plein représente le profil gaussien ajusté et la courbe du bas montre le résidu correspondant, attestant de la qualité de l'ajustement.

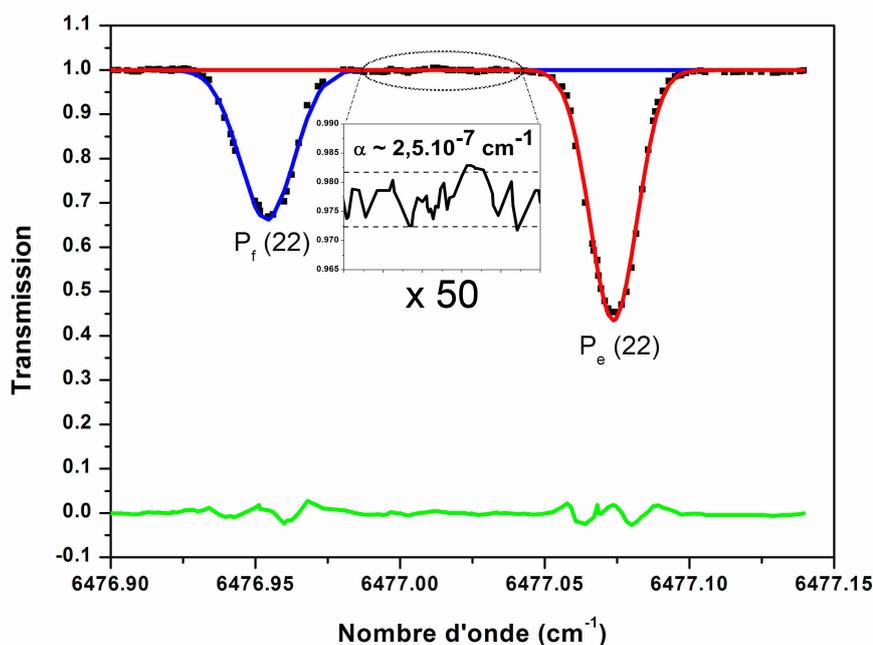


FIG. 4.25 – Spectre d'absorption de $^{12}C_2H_2$ réalisé avec la source à fibre dopée Er^{3+} : 1 mbar de C_2H_2 pur dans la cellule de 100 m, enregistré avec une bande passante de détection de 0,5 Hz sur $0,25\text{ cm}^{-1}$. Points : données expérimentales ; Trait plein : ajustement d'un profil gaussien et le résidu correspondant (courbe du bas).

La sensibilité de mesure de cette méthode d'absorption directe, généralement limitée par le retour optique (feedback), les franges d'interférences et la fluctuation de la puissance laser, peut être déterminée par la mesure du bruit superposé

à la ligne de base du spectre (encart de la figure 4.25). Le bruit est quantifié par la valeur de l'écart-type mesurée par rapport à un ajustement linéaire de la ligne de base réalisé sur une portion du spectre ne présentant pas de raie d'absorption. Le coefficient d'absorption minimal détectable obtenu avec cette configuration expérimentale est d'environ $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$.

4.6.2.2 Résultats en CRDS

L'enregistrement d'un spectre sur plus de 1 cm^{-1} a d'abord été démontré. Un spectre large bande de C_2H_2 pur (100 %) a été enregistré avec la configuration CRDS. La figure 4.26 présente le spectre obtenu sur $\sim 1,75 \text{ cm}^{-1}$ à une pression de 10 Torr.

Une grande dynamique de détection de traces de gaz a également été mise en évidence. Des concentrations variant de 100 % au sous-ppm, ont été mesurées par l'utilisation d'une transition faible ou intense pour la détermination de concentrations respectivement forte ou faible. La linéarité du spectromètre sur l'ensemble de la gamme de détection dynamique a été vérifiée par la variation linéaire de la réponse du spectromètre avec l'intensité de l'absorption pour chaque transition utilisée pour les mesures de traces.

Les figures 4.26 et 4.27 montrent les mesures obtenues sur l'acétylène avec le système CRDS couplé à notre source EDFL, pour des concentrations variant de 100 % à 4 ppm. La figure 4.26 présente un spectre d'absorption de C_2H_2 pur (100 %) sur $1,75 \text{ cm}^{-1}$ autour de 6310 cm^{-1} . La figure 4.27 montre les spectres d'absorption de traces de C_2H_2 , pour différentes concentrations, près de 6477 cm^{-1} . Pour réaliser ces mesures de traces, l'air du laboratoire a été utilisé afin de diluer les échantillons de C_2H_2 .

Sur le spectre présenté à la figure 4.26, la transition la plus importante, à $6310,3166 \text{ cm}^{-1}$ n'a pas été attribuée spectroscopiquement. A partir de ce spectre, nous avons déterminé une intensité de raie de $6,463 \cdot 10^{-25} \text{ cm}/\text{molecule}$. Cette valeur a été calculée à partir de la valeur de l'absorbance (aire intégrée sous la raie) obtenue par ajustement d'un profil de voigt dont la largeur gaussienne était fixée à sa valeur théorique.

La limite de détection en terme de coefficient d'absorption minimal détectable a été déterminée expérimentalement, et vaut $6,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ pour une bande passante de détection de 2,3 Hz. Cette valeur est en accord avec les valeurs que l'on trouve dans d'autres travaux publiés sur la méthode CRDS [41, 124]. Ce coefficient d'absorption minimale détectable implique une concentration minimale détectable (MDC) à 3σ de 400 ppb pour C_2H_2 en utilisant la transition $P_e(22)$ de la bande chaude $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^1(\Pi_g) - \nu_5^1(\Pi_u)$ à $6477,084 \text{ cm}^{-1}$ (dont l'intensité

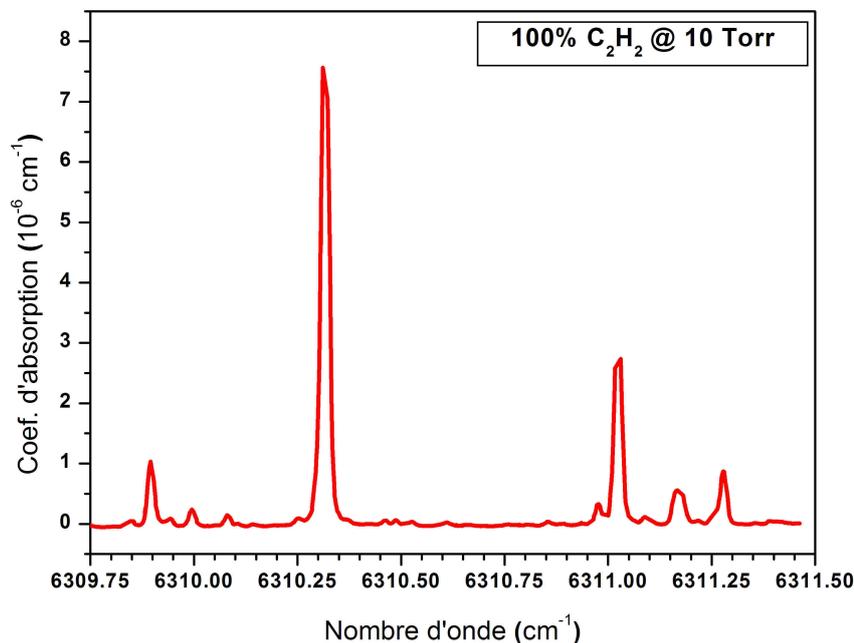


FIG. 4.26 – Spectre de C₂H₂ à une concentration de 100 % sur ~ 1,75 cm⁻¹ près de 6310 cm⁻¹.

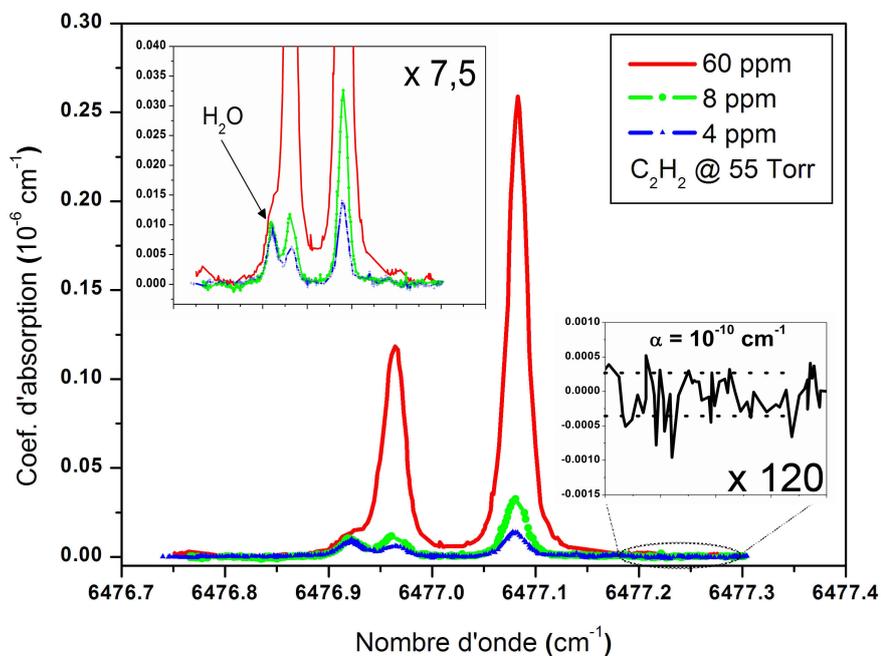


FIG. 4.27 – Spectre de traces de C₂H₂ pour trois concentrations différentes 60 ppm, 8 ppm et 4 ppm.

vaut $6,818.10^{-23}$ cm/molecule [123]). La MDC peut être améliorée d'un ordre de grandeur en sélectionnant la transition $P_e(27)$ de la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3(\Sigma_u^+) - 0(\Sigma_g^+)$ aux environs de $6477,942$ cm⁻¹ (dont l'intensité vaut $4,548.10^{-22}$ cm/molecule [123]) avec le même schéma expérimental.

Comme indiqué sur l'encart de la figure 4.27, une raie d'absorption de la vapeur d'eau présente dans l'air a été détectée à $\sim 6476,928$ cm⁻¹ ($0214_{3,1}-0004_{3,2}$) [123] avec une concentration constante (concentration ambiante), qui pourra être très utile pour l'étalonnage en fréquence ou même l'étalonnage en concentration [125].

4.6.2.3 Conclusion

Les performances spectroscopiques globales de l'EDFL ont été évaluées en terme d'accordabilité en longueur d'onde et satisfont tout à fait aux exigences de la spectroscopie moléculaire. Deux méthodes de détection ont également été mises en oeuvre avec cette source : la détection directe et la cavity ring down spectroscopy. Ces deux méthodes sont très bien adaptées à notre source EDFL. On peut également remarquer l'amélioration des performances en terme de sensibilité de détection grâce à la CRDS : la CRDS permet d'améliorer de plus de trois ordres de grandeurs la sensibilité de détection du système.

4.7 Applications à la détection de N₂O par CRDS

Le spectromètre basé sur l'EDFL couplé au schéma de détection par CRDS (schéma décrit à la figure 4.23) a été utilisé pour la détection de traces d'un second composé d'intérêt environnemental : le protoxyde d'azote (N₂O). Un spectre « large bande » a d'abord été enregistré afin de démontrer le potentiel de notre configuration expérimentale. Puis la dilution du gaz présent dans la cavité a été entreprise pour réaliser la détection du N₂O à l'état de traces.

4.7.1 Spectre « large bande » du protoxyde d'azote

Dans un premier temps, la cellule du schéma de CRDS a été remplie de 10 Torr de N₂O. La figure 4.28 montre le spectre obtenu sur une étendue spectrale de l'ordre de $1,5$ cm⁻¹ avec notre source EDFL (bleu). Aucune des transitions présentes sur le spectre ne sont répertoriées dans les bases de données.

Le même balayage en longueur d'onde, avec les mêmes conditions expérimentales, a été réalisé avec une seconde source laser, une diode DFB du laboratoire LSP de Grenoble. De nombreux travaux ont déjà été effectués par le LSP avec ces sources lasers [8, 9]. D'excellents résultats ont été reportés, en particulier une

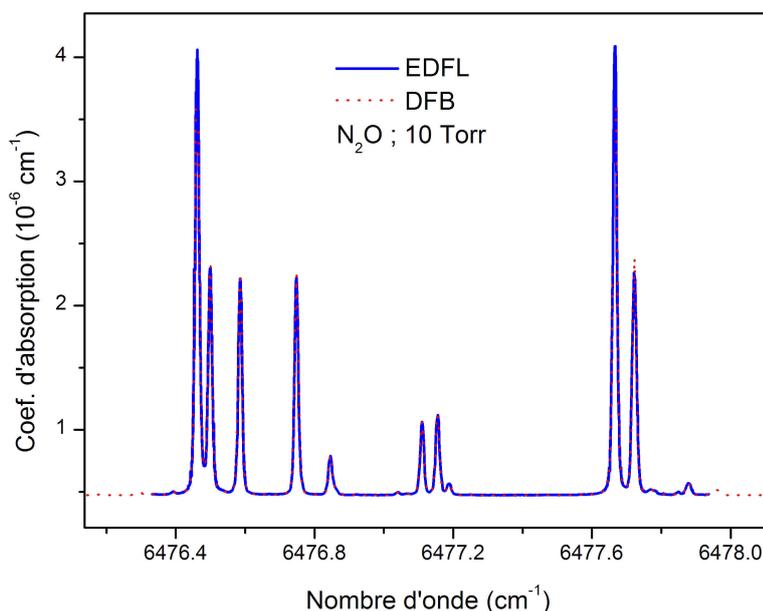


FIG. 4.28 – Spectre d'absorption de 10 Torr de protoxyde d'azote (N_2O) enregistré sur $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$. Comparaison du spectre obtenu avec notre source EDFL (bleu) au spectre obtenu avec une diode DFB (rouge).

limite d'absorption mesurable de quelques 10^{-10} cm^{-1} pour des mesures de terrain [119]. Le spectre obtenu est représenté en rouge sur la figure 4.28.

4.7.2 Détermination de l'absorption minimale mesurable

L'amplitude du bruit correspondant aux deux sources lasers est comparable (figure 4.29).

La mesure du bruit sur une portion rectiligne de la ligne de base (déviations standard d'un ajustement linéaire) donne directement la limite d'absorption car cette mesure n'est alors pas affectée par des erreurs systématiques comme celle associée au choix d'un profil spécifique pour la forme de la raie d'absorption. Le coefficient d'absorption minimal détectable obtenu pour la source EDFL est de $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ contre $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ pour la source DFB. Les valeurs sont donc du même ordre de grandeur.

Afin d'illustrer les performances du système, nous avons enregistré une raie d'absorption d'intensité relativement faible. Cette transition, dont la position a été mesurée à $6479,2867 \text{ cm}^{-1}$, n'est pas répertoriée dans les bases de données. La figure 4.30 montre l'enregistrement obtenu (bleu) ainsi qu'un ajustement par un profil de Voigt (rouge). Afin d'améliorer encore la limite d'absorption mesurable,

ce spectre est le résultat d'une moyenne de quatre spectres pris successivement. L'amplitude de la raie observée est de $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à une intensité de $(1,151 \pm 0,015) \cdot 10^{-27} \text{ cm/molecule}$. Le coefficient d'absorption minimal mesurable correspondant à ce spectre est de l'ordre de 10^{-11} cm^{-1} , soit un rapport signal sur bruit de 2800.

4.7.3 Détermination d'intensités de raies

La qualité du spectre « large bande » obtenu (figure 4.28) nous permet de déterminer les intensités de raie des différentes transitions relativement faibles, et non répertoriées dans les bases de données spectroscopiques, observées sur ce spectre. La figure 4.31 montre deux transitions, à $6477,6658$ et $6477,7221 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que le résultat des ajustements par des profils de voigt dont les largeurs gaussiennes ont été fixées à la valeur théorique (largeur Doppler). Le tableau 4.1 présente les valeurs des intensités calculées à partir des surfaces intégrées sous les transitions. Ayant déterminé son intensité, la raie « faible » à $6477,6658 \text{ cm}^{-1}$ sera utilisée pour la mesure de traces de N₂O dans le cas de concentrations relativement fortes (voir paragraphe suivant).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité (cm/molec.)	Incertitude (cm/molec.)
6477,6658	$1,5599 \cdot 10^{-25}$	$0,0085 \cdot 10^{-25}$
6477,7221	$8,9566 \cdot 10^{-25}$	$0,0027 \cdot 10^{-25}$

TAB. 4.1 – Détermination des positions et intensités de deux raies faibles de N₂O.

4.7.4 Détection du protoxyde d'azote à l'état de traces

Les résultats sur C₂H₂ ont montré une grande dynamique de détection de notre spectromètre grâce à sa grande couverture spectrale. En effet, il est possible de sélectionner des raies d'intensités différentes suivant le niveau de la concentration du composé à mesurer afin d'éviter soit la saturation de la transition (cas des concentrations trop fortes) soit la non détectabilité (cas des concentrations trop faibles).

Cette dynamique a été illustrée ici par des mesures de concentrations de N₂O dans deux gammes différentes : une gamme de « concentrations fortes » ($\chi > 500$ ppm) par la sélection de la transition à $6477,6658 \text{ cm}^{-1}$ d'intensité $1,5599 \cdot 10^{-25} \text{ cm/molecule}$ (valeurs déterminées précédemment), et une gamme de « concentrations faibles » ($\chi < 500$ ppm) par la sélection de la transition R_e(20) de la bande $4200\text{-}0000$ à $6309,9815 \text{ cm}^{-1}$ d'intensité $2,6890 \cdot 10^{-24} \text{ cm/molecule}$ (HITRAN04).

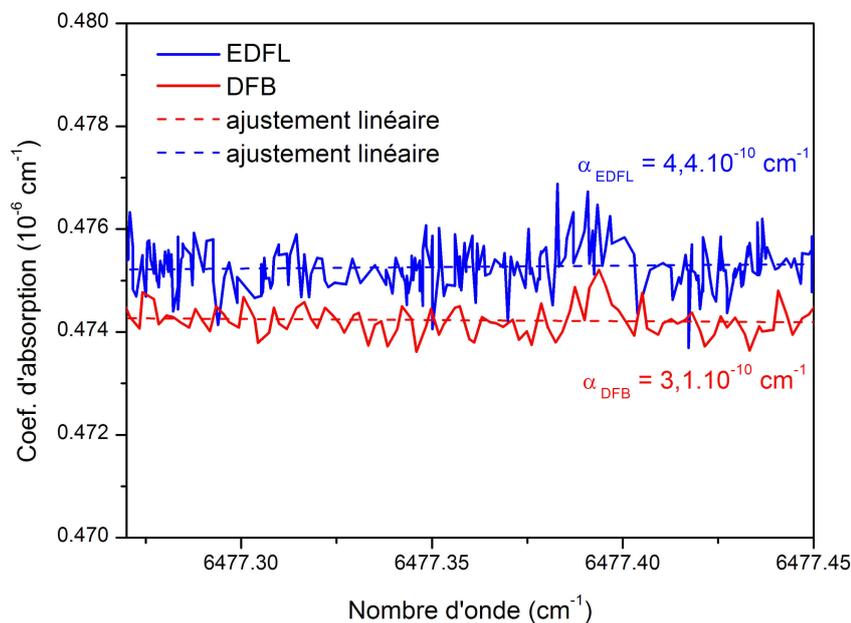


FIG. 4.29 – Comparaison de l'amplitude du bruit des spectres réalisés par la source EDFL (bleu) et la diode DFB (rouge).

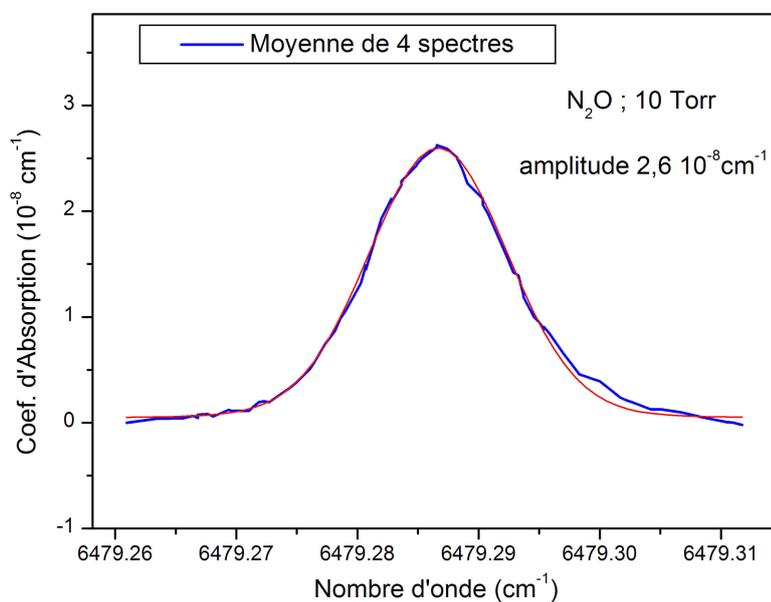


FIG. 4.30 – Résultat d'une moyenne de 4 spectres enregistrés successivement de 10 Torr de N_2O (courbe bleue) et son ajustement par un profil de Voigt (courbe rouge). L'intensité déterminée à partir de l'ajustement du profil est de $1,151 \cdot 10^{-27} \text{ cm/molecule}$.

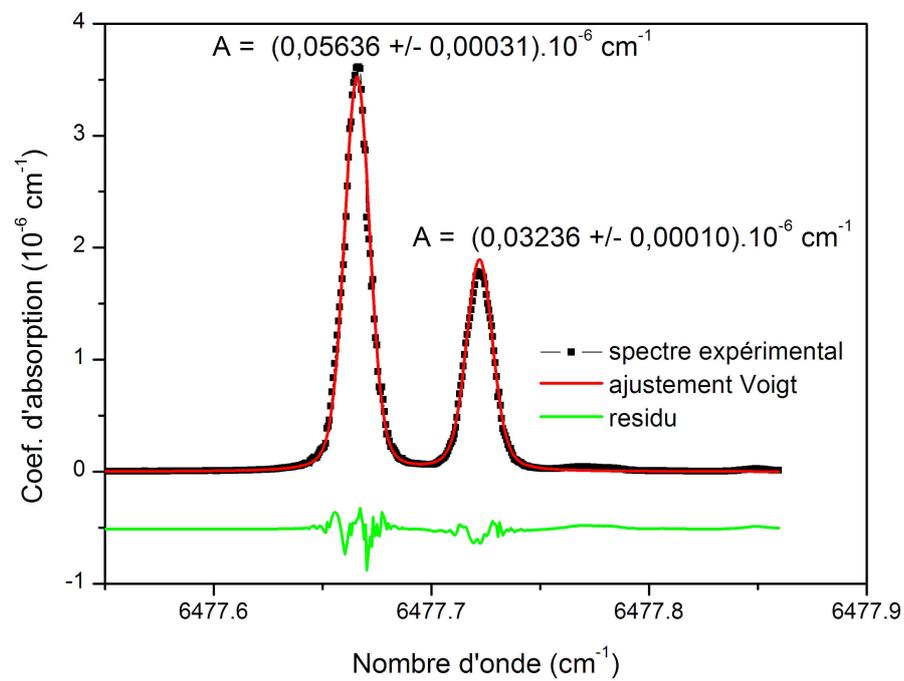


FIG. 4.31 – Transitions de N₂O avec les ajustements par un profil de voigt, la cavité est remplie par 10 Torr de N₂O pur. La courbe du bas montre le résidu associé à ces ajustements.

Concentrations fortes : Les échantillons à différentes concentrations de N_2O ont été réalisés par dilutions successives de 10 Torr de N_2O présent initialement dans la cavité. L'air du laboratoire a été utilisé pour réaliser ces dilutions. Les concentrations préparées sont de l'ordre de 0,5 %, 500 ppm et 100 ppm. Les spectres ont été enregistrés pour chaque valeur de concentration à une pression totale de 55 Torr.

La figure 4.32 présente les spectres obtenus pour ces trois valeurs de concentrations. On constate la présence d'une raie d'absorption du CO_2 présente dans l'air à $\sim 6477,774 \text{ cm}^{-1}$, transition $P_e(30)$ de la bande 30011-00001, avec une concentration constante (concentration ambiante).

Les valeurs des concentrations ont été calculées à partir de la surface intégrée sous la raie obtenue par ajustement d'un profil de Voigt. Les concentrations mesurées sont : 0,5 %, 524 ppm et 104 ppm. Le spectre obtenu pour 104 ppm de N_2O est à la limite du bruit, le rapport S/B étant seulement de 2, tandis que le spectre de 500 ppm de N_2O présente un rapport S/B de 5. Il est donc nécessaire de sélectionner une raie plus forte afin de mesurer des concentrations inférieure à 500 ppm dans de meilleures conditions.

Concentrations faibles : Pour améliorer la sensibilité de détection, dans le cas de faibles concentrations, la relative grande couverture spectrale de la source EDFL permet de sélectionner une autre raie, plus intense. Nous avons choisi la transition à $6309,9815 \text{ cm}^{-1}$ qui présente une intensité de $2,6890 \cdot 10^{-24} \text{ cm/molecule}$, soit 17 fois plus intense que la transition sélectionnée précédemment. Ce qui nous permet d'améliorer la sensibilité également de ce facteur.

La figure 4.33 présente les spectres obtenus pour deux concentrations préparées suivant le même protocole que décrit au paragraphe précédent. Les 2 échantillons obtenus sont de concentrations inférieures à 500 ppm : 250 et 20 ppm.

Les valeurs déterminées à partir des résultats des ajustements d'un profil de Voigt sont de 246 ppm et 20 ppm. Le rapport S/B de ces spectres sont respectivement de 50 et 5. Le coefficient d'absorption minimal détectable correspondant à ces mesures est de l'ordre de 10^{-10} cm^{-1} . Avec cette sensibilité la concentration minimale mesurable (voir la relation 1.33 au chapitre 1) est de quelques ppm avec la transition utilisée ici. Il serait possible d'atteindre une concentration minimale mesurable de l'ordre du ppm avec la transition $R_e(15)$ de la bande 0003-0000 à $6591,43715 \text{ cm}^{-1}$ qui présente une intensité de $2,383 \cdot 10^{-23} \text{ cm/molecule}$, mais elle se trouve en dehors de la gamme spectrale de l'EDFL. Mais il serait par contre possible de l'enregistrer avec la source diode laser cavité étendue (ECDL) présentée au chapitre 2 de ce manuscrit.

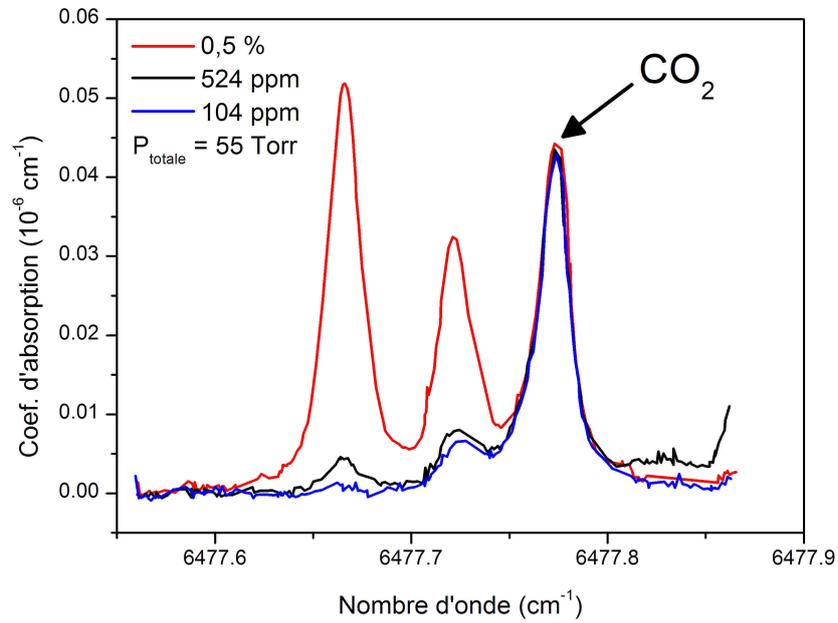


FIG. 4.32 – Spectres d'absorption de N₂O pour trois concentrations : 0,5 %, 524 ppm et 104 ppm. Une transition du CO₂ ambiant a été détectée à $\sim 6477,774$ cm⁻¹.

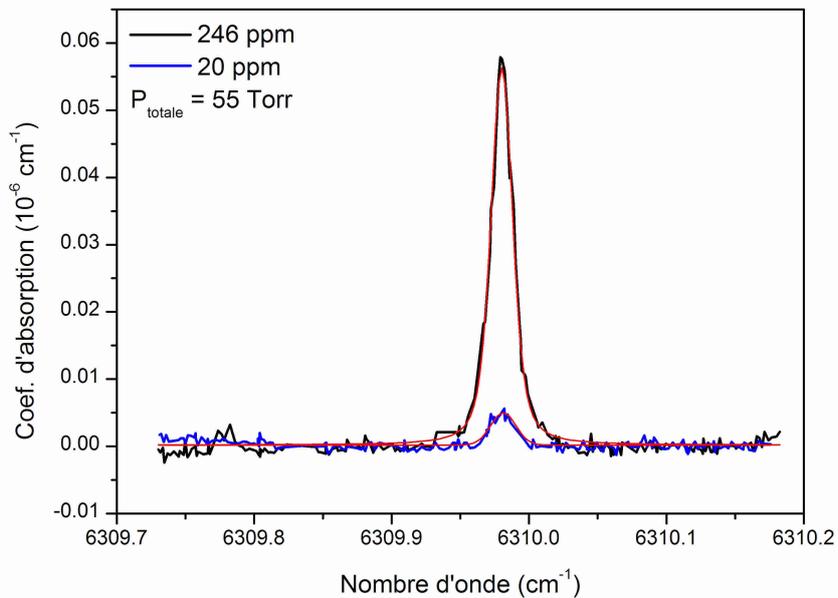


FIG. 4.33 – Spectres d'absorption de N₂O pour deux concentrations différentes : 246 ppm et 20 ppm.

4.8 Conclusion

Le développement d'un spectromètre basé sur un laser continu (cw) accordable à fibre dopée Erbium (EDFL) pour la spectroscopie appliquée a été réalisé. La large accordabilité en longueur d'onde de cette source a été démontrée dans l'infrarouge proche : 1543 à 1601 nm. La variation fine et continue en fréquence sans saut de mode a été réalisée par le contrôle de températures (filtre et diode) combiné à un accord mécanique (réseau de Bragg). Les performances spectroscopiques de l'EDFL ont été évaluées en terme d'accordabilité en fréquence, propriété essentielle d'une source laser continue en vue de son application à la spectroscopie moléculaire.

Des spectres d'absorption à haute résolution de l'acétylène (C_2H_2) ont été enregistrés autour de 1544 nm avec un coefficient d'absorption minimal détectable de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ pour un schéma de détection directe associée à une cellule multipassage offrant un parcours optique de 100 m.

La détection de C_2H_2 à différents niveaux de concentration a été réalisée, montrant une grande dynamique de détection : de 100 % au sous ppm (10^{-6}) en utilisant un schéma de détection par « Cavity Ring-Down spectroscopy » (CRDS). Une concentration minimale détectable (MDC), évaluée à 3σ (σ pour écart-type), de 400 ppb (10^{-9}) a été obtenue en sélectionnant la transition $P_e(22)$ de la bande chaude $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^1(\Pi_g) - \nu_5^1(\Pi_u)$ aux environs de 1543,92 nm associée à une bande passante de détection de 2,3 Hz, ce qui correspond à un coefficient d'absorption minimal détectable de $6,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$. La limite de détection pourrait être encore améliorée d'un ordre de grandeur environ (jusque 60 ppb) en sélectionnant la raie $P_e(27)$ de la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3(\Sigma_u^+) - 0(\Sigma_g^+)$ aux alentours de 1543,68 nm. La CRDS a donc permis de gagner environ 4 ordres de grandeur sur la sensibilité de détection à $1,55 \mu\text{m}$.

L'application du spectromètre basé sur la cw-CRDS a la détection de traces de N_2O a également donné d'excellents résultats. Un spectre sur une étendue spectrale de $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$ autour de 6477 cm^{-1} a été enregistré montrant un bel exemple de l'accordabilité fine du laser EDFL. Le bruit superposé à la ligne de base de ce spectre est comparable à celui obtenu avec le système basé sur une diode laser DFB du laboratoire LSP.

Une transition très faible a pu être enregistrée avec un rapport S/B de l'ordre de 2800. La raie observée est centrée à $6479,2867 \text{ cm}^{-1}$. L'amplitude est de l'ordre de $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ pour une pression de 10 Torr dans la cellule CRDS. L'intensité estimée est de $1,151 \cdot 10^{-27} \text{ cm/molecule}$.

Une large dynamique de mesure à également été démontrée permettant la mesure de concentrations variant de 100 % jusqu'au ppm par la sélection soit de la raie centrée à $6477,6658 \text{ cm}^{-1}$ (non répertoriée dans les bases de données) pour le cas de concentrations élevées ($> 500 \text{ ppm}$) soit la raie $R_e(20)$ de la bande 4200-0000 centrée à $6309,9815 \text{ cm}^{-1}$ pour le cas des concentrations faibles ($< 500 \text{ ppm}$).

Pour terminer, précisons que les résultats sur C_2H_2 présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un article publié dans le journal à comité de lecture « Applied Physics B » paru en février 2006 [126] (voir annexe). De plus ces résultats nous ont permis de valider cette source laser pour son utilisation en spectroscopie appliquée et ainsi encourager son utilisation pour le développement d'une source laser à $3 \mu\text{m}$ par génération de différence de fréquences pour la détection de traces de gaz par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen (voir le chapitre 5).

Chapitre 5

Développement d'une source laser à différence de fréquences de deux lasers à fibre pour la détection de traces dans l'infrarouge moyen

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le laser à fibre dopée erbium (EDFL) répondait positivement à tous les critères nécessaires à la spectroscopie moléculaire, ce qui en fait une source excellente pour son application à la spectroscopie autour de $1,55 \mu\text{m}$ (voir les résultats spectroscopiques obtenus avec cette source au chapitre précédent). Nous allons ici exploiter ses bonnes propriétés à $1,55 \mu\text{m}$ pour les transférer au moyen infrarouge, autour de $3 \mu\text{m}$.

Il s'agit de mélanger deux lasers à fibre du proche infrarouge (IR) dans un cristal optique non linéaire pour produire un rayonnement laser dans l'IR par la génération de la différence de fréquences (DFG) afin de développer un instrument compact de mesure multi-polluants à l'état de traces. La conversion de fréquences est réalisée dans un cristal de niobate de lithium (LiNbO_3) périodiquement polarisé (PPLN) : l'adaptation des vitesses de phase est donc réalisée par quasi-accord de phase.

Ainsi par l'utilisation des technologies de pointe : des sources lasers puissantes et fibrées, un cristal ferroélectrique périodiquement polarisé, les composants fibrés, . . . , une source laser rayonnant dans l'infrarouge moyen a été réalisée. Cette source bénéficie des avantages suivants (provenant directement des performances des lasers mélangés) :

- fonctionnement en régime continu à la température ambiante,
- bonne pureté spectrale,

- large accordabilité et grande couverture spectrale,
- système compact piloté par ordinateur.

Dans un premier temps, nous allons donner les bases de la théorie de l'optique non linéaire nécessaires à la compréhension du processus de génération de différence de fréquences et le principe du quasi-accord de phase sera énoncé. Nous présenterons ensuite la réalisation de la source à DFG ainsi que la caractérisation du rayonnement IR généré.

5.2 Description théorique de la génération de différence de fréquences

Les principes de l'optique linéaire [127, 128] se trouvent contredits dès que l'amplitude du champ électrique des ondes se propageant dans le milieu devient comparable au champ inter-atomique ($10^5 - 10^8 \text{ V.m}^{-1}$). Ainsi, la densité de puissance d'un laser est suffisamment intense pour modifier les propriétés optiques d'un matériau et par conséquent induire des effets non linéaires.

5.2.1 Base théorique de l'optique non linéaire

5.2.1.1 Mise en évidence du phénomène : interaction champ - matière

Tous les phénomènes d'optique non linéaire sont décrits par les équations de Maxwell pour les champs électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$. Ces équations se notent :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (5.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (5.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (5.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (5.4)$$

où $\rho(\vec{r}, t)$ est la densité de porteurs de charges et $\vec{j}(\vec{r}, t)$ la densité de courant. Dans un cristal non linéaire pour la conversion de fréquences, $\rho(\vec{r}, t)$ et $\vec{j}(\vec{r}, t)$ sont nulles.

Les vecteurs déplacement électrique $\vec{D}(\vec{r}, t)$ et champ magnétique $\vec{H}(\vec{r}, t)$ font intervenir respectivement la polarisation induite \vec{P} et l'aimantation du milieu \vec{M} .

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (5.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (5.6)$$

avec :

$$\epsilon_0 \cdot \mu_0 = \frac{1}{c^2} \quad (5.7)$$

avec les constantes suivantes :

- vitesse de la lumière dans le vide : $c = 2,9979.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- perméabilité du vide : $\mu_0 = 1,25663706.10^{-6} \frac{\text{V.s}}{\text{A.m}}$
- permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,85418782.10^{-12} \frac{\text{A.s}}{\text{V.m}}$

Pour l'analyse des processus non linéaires décrits ici, on suppose que le milieu est non magnétique, ainsi l'équation 5.6 se simplifie :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (5.8)$$

En prenant le rotationnel de l'équation 5.1 on obtient, à l'aide de l'équation 5.2 où $j(\vec{r}, t) = 0$, l'équation différentielle du deuxième ordre suivante, qui régit la propagation du champ électrique dans le milieu :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (5.9)$$

Le comportement non linéaire du milieu est inclus dans le vecteur déplacement électrique \vec{D} , plus précisément il est décrit par la polarisation non linéaire du milieu induit par le champ électrique \vec{E} appliqué à celui-ci. La polarisation est la conséquence de la déformation des nuages électroniques des atomes du cristal par le champ électrique appliqué. Chaque atome est alors un dipôle oscillant. Lorsque l'amplitude du champ électrique appliqué est relativement importante, la réponse des atomes (les dipôles oscillants) n'est plus linéaire. Les composantes non linéaires de la polarisation deviennent non négligeables. Ainsi l'application d'un champ électrique sur un milieu non linéaire va induire une polarisation électrique macroscopique oscillante \vec{P} qui peut se développer comme une série de perturbation du champ électrique incident \vec{E} :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \left(\vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{\chi}^{(2)} \cdot \vec{E}^2(\vec{r}, t) + \vec{\chi}^{(3)} \cdot \vec{E}^3(\vec{r}, t) + \dots \right) \quad (5.10)$$

$\chi^{(m)}$ est une quantité tensorielle, qui dépend donc de la direction du champ électrique appliqué. $\vec{\chi}^{(1)}$, $\vec{\chi}^{(2)}$ et $\vec{\chi}^{(3)}$ sont respectivement les tenseurs de susceptibilité électrique du premier, second et troisième ordre. Cette polarisation se décompose en deux parties, le premier terme de l'équation 5.10 est la polarisation linéaire alors que les termes suivants représentent la polarisation non linéaire. On peut donc écrire la polarisation sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad (5.11)$$

$\vec{P}_L = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E}$ est la composante linéaire de la polarisation, elle est proportionnelle à la susceptibilité linéaire $\vec{\chi}^{(1)}$ (tenseur du premier ordre). L'optique linéaire est décrite par $\vec{\chi}^{(1)}$ dont les éléments sont reliés à l'indice de réfraction suivant les axes principaux.

$\vec{P}_{NL} = \epsilon_0 (\vec{\chi}^{(2)} \cdot \vec{E}^{(2)} + \vec{\chi}^{(3)} \cdot \vec{E}^{(3)} + \dots)$ est la polarisation non linéaire. Elle contient les termes d'ordre supérieur qui dépendent des tenseurs de susceptibilité d'ordre supérieur à un. Ces termes d'ordre supérieur décrivent les interactions non linéaires du cristal avec le champ électromagnétique. Le tenseur ($\vec{\chi}^{(2)}$) permet de décrire les mélanges à trois ondes, dont la génération de différence de fréquences et le terme du troisième ordre ($\vec{\chi}^{(3)}$) décrit les mélanges à quatre ondes.

On peut noter que les éléments de $\vec{\chi}^{(1)}$ sont sans dimension, ceux de $\vec{\chi}^{(2)}$ s'expriment en m.V^{-1} et ceux de $\vec{\chi}^{(3)}$ en $\text{m}^2.\text{V}^{-2}$.

L'équation 5.11 montre que l'on peut exprimer la polarisation comme la somme d'une contribution linéaire \vec{P}_L et d'une contribution non linéaire \vec{P}_{NL} . Ainsi, le vecteur déplacement électrique peut également se décomposer suivant une contribution linéaire et une non linéaire :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \vec{\epsilon} \cdot \vec{E} + \vec{P}_{NL} \quad (5.12)$$

où on a posé : $\vec{\epsilon} = \epsilon_0(1 + \vec{\chi}^{(1)})$

La polarisation non linéaire modifie la propagation des ondes électromagnétiques : dans un milieu neutre, non magnétique, sans pertes et sans courant, l'équation 5.9 combinée à l'équation 5.12 permet d'écrire :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \mu_0 \vec{\epsilon} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2} = 0 \quad (5.13)$$

Le terme de gauche de cette équation 5.13 peut être simplifié en considérant la relation suivante :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \cdot \vec{E} \approx -\vec{\nabla}^2 \vec{E} = -\Delta \vec{E} \quad (5.14)$$

Où on a supposé que $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) = 0$. Ceci est vrai s'il on considère que la variation de ϵ est faible sur une longueur d'onde optique.

Ainsi en appliquant la relation de simplification 5.14 à l'équation 5.13, on obtient l'équation suivante qui décrit la propagation du champ électrique total dans le milieu :

$$-\Delta \vec{E} + \mu_0 \vec{\epsilon} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (5.15)$$

On peut remarquer qu'en optique linéaire le terme à droite de l'équation 5.15 est nul. Ici l'existence de ce second membre permet d'expliquer la création d'ondes

de fréquences différentes de celles des ondes incidentes. Il peut être interprété comme un terme source qui rayonnerait dans un milieu linéaire.

5.2.1.2 La susceptibilité non linéaire d'ordre deux

Le tenseur $\vec{\chi}^{(2)}$ est représenté par ses $3 \times 3 \times 3$ éléments. En notation tensorielle, la polarisation non linéaire du deuxième ordre est notée :

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{i,j,k}^{(2)} E_j E_k \quad (5.16)$$

où le premier indice i correspond à l'indice de la polarisation induite, alors que le second indice j et le troisième indice k correspondent aux indices du champ électrique incident. Ces indices représentent les trois axes de l'espace (x,y,z). Le champ électrique mentionné dans l'équation 5.16 est le champ électrique total de la lumière incidente.

Notons que les processus non linéaires d'ordre deux, faisant intervenir la susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ ne sont réalisables que lors d'un mélange à trois ondes dans les cristaux non centrosymétriques, les seuls pouvant posséder une valeur de $\chi^{(2)}$ non nulle.

Les matériaux de l'optique non linéaire pour les processus du deuxième ordre sont généralement décrits par leurs coefficients non linéaires $d_{i,j,k}$. Ces coefficients sont reliés aux composantes des tenseurs de susceptibilité non linéaire par la relation :

$$d_{i,j,k} = \frac{1}{2} \chi_{i,j,k}^{(2)} \quad (5.17)$$

d est un tenseur, il peut donc être décrit par ses éléments tensoriels. En considérant la symétrie du milieu (de part la définition de $d_{i,j,k}$, j et k peuvent être permutés), plusieurs éléments ont la même valeur. Nous pouvons donc écrire le tenseur d comme une matrice 3×6 , notée d_{im} . Par convention, l'indice m est donné par la numérotation donnée dans le tableau 5.1. Les coefficients avec les mêmes indices sont les éléments diagonaux de la matrice, ceux avec des indices différents sont les éléments non diagonaux.

	j = 1 (x)	j = 2 (y)	j = 3 (z)
k = 1 (x)	m = 1 (xx)	m = 6 (yx)	m = 5 (zx)
k = 2 (y)	m = 6 (xy)	m = 2 (yy)	m = 4 (zy)
k = 3 (z)	m = 5 (xz)	m = 4 (yz)	m = 3 (zz)

TAB. 5.1 – Convention de numérotation des coefficients non linéaires d . Entre parenthèses sont notées les notations en nommant les trois axes de l'espace : x, y et z ; on a alors (1,2,3) \equiv (x,y,z).

5.2.1.3 Interactions issues de la non linéarité du second ordre $\chi^{(2)}$

Nous allons considérer ici les processus non linéaires d'ordre deux. L'existence d'une susceptibilité non linéaire dans le milieu permet le couplage des différentes composantes spectrales des champs électriques incidents.

Considérons deux ondes planes monochromatiques E_1 et E_2 de fréquences ω_1 et ω_2 , d'amplitudes A_1 et A_2 et de vecteurs d'onde \vec{k}_1 et \vec{k}_2 se propageant selon l'axe z :

$$E_1 = A_1 \cdot \exp i(-\omega_1 t + k_1 z) + c.c. \quad (5.18)$$

$$E_2 = A_2 \cdot \exp i(-\omega_2 t + k_2 z) + c.c. \quad (5.19)$$

$$\text{où : } k_{1,2} = \frac{n_{1,2} \cdot \omega_{1,2}}{c}$$

Le matériau acquiert une polarisation non linéaire du second ordre qui s'écrit :

$$P_{NL}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(A_1 \cdot \exp i(-\omega_1 t + k_1 z) + A_2 \cdot \exp i(-\omega_2 t + k_2 z) + c.c. \right)^2 \quad (5.20)$$

$$\text{où : } E = E_1 + E_2$$

Cette polarisation oscillante induite par le champ électrique total incident sur le milieu va être responsable de la génération de nouveaux champs électriques oscillants à des fréquences résultant de la combinaison linéaire des fréquences des champs électriques incidents ω_1 et ω_2 . Le développement de l'équation 5.20 fait apparaître les composantes spectrales suivantes : $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$ qui vont engendrer un champ électrique aux fréquences respectives.

Voici les différents processus non linéaires pouvant avoir lieu dans un milieu non linéaire d'ordre deux, les fréquences sont notées ω_1 , ω_2 et ω_3 avec la condition $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$:

- Génération de seconde harmonique (SHG), figure 5.1 (a)

$$P(2\omega_{1,2}) = \epsilon_0 \chi^{(2)} A_{1,2}^2 \cdot \exp 2i\omega_{1,2} t \quad (5.21)$$

Si le milieu non linéaire est pompé par un champ élevé, la seconde harmonique de la fréquence incidente $\omega_{1,2}$ est générée par le milieu. Deux photons du faisceau initial sont convertis en un unique photon à la fréquence double $2\omega_{1,2}$. La SHG a été le premier effet non linéaire observé. Il a été découvert en 1961 [129].

- Génération de somme de fréquences (SFG), figure 5.1 (b)

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}A_1A_2 \cdot \exp i(\omega_1 + \omega_2)t \quad (5.22)$$

La génération de somme de fréquences est un processus dans lequel deux photons incidents de fréquences ω_1 et ω_2 mélangés dans un milieu non linéaire produisent un photon de fréquence égale à la somme de ces deux fréquences incidentes : $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. La SFG est intéressante pour la génération de fréquences élevées, appartenant généralement au domaine de l'UV.

- Génération de différence de fréquences (DFG), figure 5.1 (c)

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}A_1A_2^* \cdot \exp i(\omega_1 - \omega_2)t \quad (5.23)$$

La différence de fréquences $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ est le résultat d'un mélange non linéaire de deux photons incidents de fréquences ω_1 et ω_2 . Par convention, le laser de plus grande fréquence ω_3 est appelé **pompe**, celui de plus petite fréquence ω_1 : **idler** et le dernier ω_2 : **signal**.

- Génération paramétrique optique (OPG), figure 5.1 (d)

La génération paramétrique optique est un processus dans lequel la lumière à ω_3 est convertie en deux faisceaux de fréquences différentes ω_1 et ω_2 . L'OPG est basé sur la fluorescence, les fréquences ω_1 et ω_2 sont amplifiées à partir du bruit présent à ces fréquences. Ce phénomène est la base des oscillateurs paramétriques optiques (OPO) pour lesquels l'émission est amplifiée grâce à une cavité qui peut être simplement, doublement ou triplement résonante. C'est la condition d'accord de phase qui détermine quelles sont les fréquences générées.

- Rectification optique (OR)

$$P(0) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}(A_1A_1^* + A_2A_2^*) \quad (5.24)$$

La rectification optique est un processus où le faisceau incident de fréquence ω se mélange avec lui même ou un seconde faisceau de fréquence identique résultant en une différence de fréquence nulle $\Delta\omega = 0$. C'est donc un cas particulier de la DFG. Ce phénomène optique a été observé la première fois par Bass et al. en 1962 [130]. Ce processus qui génère un champ électrique statique ($\omega = 0$) permet la production de rayonnement cohérent submillimétrique à centimétrique dans certains cristaux (en régime impulsionnel).

Pour l'ensemble des processus cités précédemment, la conservation de l'énergie est réalisée :

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (5.25)$$

où : $\hbar = h/(2\pi)$ est la constante de Planck

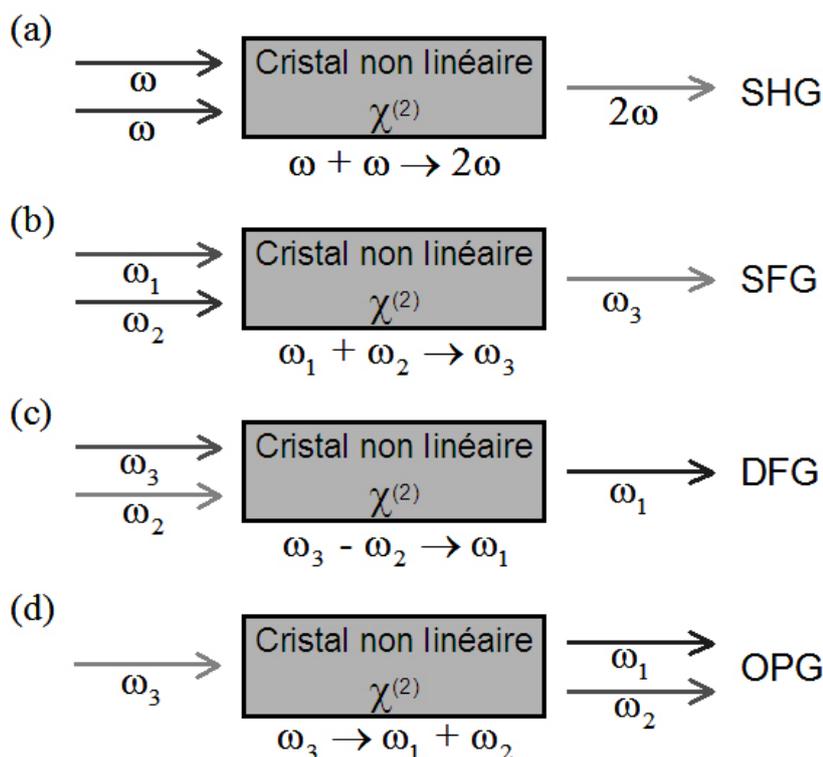


FIG. 5.1 – Mélanges à trois ondes dans un cristal non linéaire : (a) génération de seconde harmonique (SHG), (b) génération de somme de fréquences (SFG), (c) génération de différence de fréquences (DFG), (d) génération paramétrique optique (OPG). Les trois fréquences sont notées ω_1 , ω_2 et ω_3 avec la condition $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$.

Aussi, dans chacun de ces processus une partie des ondes incidentes n'est pas « transformée » et se retrouve à la sortie du cristal, la conversion non linéaire n'étant pas totale.

On peut noter que les processus intéressants pour générer des longueurs d'onde appartenant à l'infrarouge moyen sont la DFG et l'OPG. Ici nous allons nous focaliser sur le processus de la DFG.

Il est important de remarquer que seules les fréquences pour lesquelles le cristal est transparent seront observées. Il faut donc évidemment, dans le cas de la DFG, que le cristal soit transparent aux deux fréquences incidentes et également pour la fréquence générée.

5.2.1.4 Génération de la différence de fréquences

Dans cette partie nous allons détailler le processus de la génération de différence de fréquences. Deux ondes cohérentes de fréquences différentes sont incidents sur un cristal non linéaire. Rappelons que l'onde incidente de fréquence la plus grande est appelée **pompe**, et la seconde **signal**. L'onde générée par différence de fréquences, qui est celle dont la fréquence est la plus petite, est nommée **idler**. Cette convention, qui est la dénomination la plus souvent utilisée dans la littérature, sera conservée dans toute la description de la DFG qui va suivre. La figure 5.2 illustre le processus de la génération de différence de fréquences.

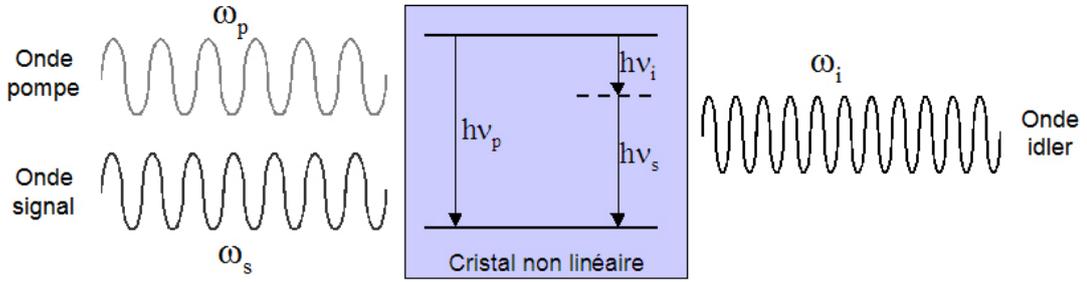


FIG. 5.2 – Schéma de la génération de différence de fréquences. Les ondes pompe ω_p et signal ω_s sont mélangées dans un cristal non linéaire. La fréquence « différence », appelée onde idler, ω_i est générée par conversion non linéaire. On a : $\omega_i < \omega_s < \omega_p$.

Un photon « signal » (à la fréquence ω_s) stimule la division d'un photon « pompe » (à la fréquence ω_p) en un photon « signal » et un photon « idler » (à la fréquence IR ω_i) en satisfaisant les lois de la conservation de l'énergie et de l'impulsion (voir paragraphe 5.2.2).

Considérons les champs électriques mis en jeu, les trois champs $\vec{E}_{p,s,i}(\vec{r}, t)$ se propageant suivant l'axe z du cristal et la polarisation associée $\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)$ s'écrivent :

$$\vec{E}_{p,s,i}(\vec{r}, t) = \vec{e}_{p,s,i} \cdot E_{0p,0s,0i}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_{p,s,i}t} \cdot e^{ik_{p,s,i}z} + c.c. \quad (5.26)$$

$$\vec{P}_{NL,i}(\vec{r}, t) = \vec{e}_i \cdot 4 \cdot d_{eff} \cdot \epsilon_0 \cdot E_{0p}(\vec{r}) \cdot E_{0s}^*(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_i t} \cdot e^{-ik_i z} + c.c. \quad (5.27)$$

$$\text{avec : } k_{p,s,i} = \frac{n_{p,s,i} \cdot \omega_{p,s,i}}{c}$$

Où $E_{0p,s,i}(\vec{r})$ est l'amplitude du champ électrique correspondant, $\vec{e}_{p,s,i}$ est le vecteur directeur unitaire de la polarisation et d_{eff} est le coefficient non linéaire effectif du tenseur de susceptibilité. La valeur du coefficient du tenseur de susceptibilité impliqué dans le processus non linéaire est déterminée par le choix de la direction de la polarisation des champs électriques des ondes incidentes. Ici nous avons noté uniquement la polarisation pour la fréquence générée idler puisque

les polarisations aux autres fréquences ne jouent aucun rôle dans le processus de génération de différence de fréquences. La fréquence générée ω_i est définie par la relation d'accord de phase (voir paragraphe 5.2.2). En injectant les équations 5.26 et 5.27 dans l'équation 5.15, on obtient l'équation différentielle suivante, qui décrit le processus de mélange à trois ondes et donc la génération de différence de fréquences :

$$(\nabla^2 + k_i^2) \cdot \vec{E}_i(\vec{r}, t) = -\frac{\omega_i^2}{\epsilon_0 c^2} \cdot \vec{P}_{NL,i}(\vec{r}, t) \quad (5.28)$$

On a supposé que l'absorption lors d'un passage unique dans le cristal est très faible et ces pertes peuvent donc être négligées : $\alpha = 0$ (hypothèse réaliste dans le cas d'un passage simple à l'intérieur du cristal) et les ondes incidentes sont considérées comme des faisceaux gaussiens. Si on se place dans le cas de l'approximation des champs lentement variables alors cette équation différentielle est résolvable.

5.2.2 Le quasi-accord de phase dans LiNbO₃

5.2.2.1 Définition de l'accord de phase

L'accord de phase (ou conservation de l'impulsion) est un élément crucial pour la conversion non linéaire de fréquences. En effet, à cause de la dispersion chromatique du milieu non linéaire, les différentes ondes se propagent chacune à des vitesses de phase différentes (définies comme $c/n(\omega)$, où c est la célérité et $n(\omega)$ l'indice de réfraction dépendant de la fréquence). Ces vitesses de phase différentes produisent un déphasage qui s'accumule tout au long de la propagation dans le matériau. Les phases relatives des ondes en interaction détermine la direction du flux de puissance générée. Par exemple, un déphasage de π va engendrer une recirculation de l'énergie entre les ondes de pompe et les ondes générées. Pour avoir une conversion efficace, il est donc nécessaire que les ondes en interaction restent en phase au cours de la propagation dans le milieu non linéaire : c'est la condition d'accord de phase (AP) [131].

Pour que la conversion de fréquences soit réalisable, les deux relations suivantes doivent être satisfaites :

$$\omega_i = \omega_p - \omega_s \quad (5.29)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_p - \vec{k}_s \quad (5.30)$$

$$\text{avec : } |\vec{k}_{p,s,i}| = \frac{n_{p,s,i} \cdot \omega_{p,s,i}}{c}$$

La relation 5.29 représente la **conservation de l'énergie** dans le système. Elle permet de déterminer la fréquence générée ω_i en fonction des fréquences incidentes ω_p et ω_s .

La relation 5.30 exprime la **conservation de l'impulsion** $\hbar\vec{k}$ des photons. Elle représente l'adaptation des vitesses de phase des ondes en interaction.

Lorsque l'adaptation des vitesses de phase est réalisée les champs électriques engendrés de manière non linéaire interagissent constructivement, puisque la polarisation et l'onde générée ont la même phase. Dans ce cas, l'énergie des ondes de pompe est transférée vers les ondes générées en tout point du cristal.

Dans le cas où l'adaptation des vitesses de phase n'est pas réalisée, les phases des ondes évoluent au cours de la propagation dans le cristal, et après une distance L_c , s'est accumulé un déphasage de π , qui engendre une recirculation de l'énergie des ondes générées vers les ondes de pompe. L_c est appelée longueur de cohérence et fait intervenir le désaccord de phase $\Delta\vec{k}$, qui est la différence des vecteurs d'onde $\vec{k}_p, \vec{k}_s, \vec{k}_i$:

$$L_c = \frac{\pi}{|\Delta\vec{k}|} \quad (5.31)$$

avec :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (5.32)$$

On peut noter que dans le cas où les trois vecteurs d'onde sont colinéaires, les vecteurs dans la relation 5.30 peuvent être remplacés par leur module, on a alors :

$$n_i(\theta, \omega_i)\omega_i = n_p(\theta, \omega_p)\omega_p - n_s(\theta, \omega_s)\omega_s \quad (5.33)$$

Afin d'avoir une interaction constructive sur toute la longueur du milieu non linéaire il est nécessaire de compenser le désaccord de phase qui apparaît. Deux méthodes sont couramment employées. La première consiste à réaliser l'adaptation des vitesses de phase (équation 5.30) en utilisant la biréfringence des cristaux non linéaires anisotropes combinée à des ondes pompe et signal de polarisations différentes. Dans ce cas le désaccord de phase est toujours nul ($\Delta k = 0$) et la longueur de cohérence L_c est infinie. On génère alors une onde par différence de fréquences avec un **accord de phase par biréfringence**. La seconde solution consiste à compenser le désaccord de phase accumulé en L_c en inversant la direction de l'axe optique du cristal (équivalent à inverser le signe de la polarisation du cristal). On parle alors de **quasi-accord de phase**. Les cristaux utilisés dans ce cas sont des cristaux ferroélectriques à domaines de polarisation alternée.

5.2.2.2 L'accord de phase par biréfringence

La dispersion chromatique $n(\lambda)$ ($n_p > n_s > n_i$) combinée à la biréfringence (indice du milieu dépendant de la direction de propagation) des cristaux anisotropes permet de réaliser l'accord de phase des ondes en interactions dans le processus de génération de différence de fréquences.

On définit par (x, y, z) le repère diélectrique principal du milieu. Le tenseur de permittivité s'écrit dans le repère principal (x, y, z) :

$$\epsilon = \epsilon_0 \begin{pmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

Si le cristal a une symétrie cubique, toutes les directions sont équivalentes pour les électrons du cristal, et la polarisation est donc la même quelle que soit la polarisation du champ incident. Cela se traduit par des indices identiques pour toutes les directions : $n_x = n_y = n_z$. Dans le cas où la symétrie du cristal n'est pas cubique [127], ces valeurs sont différentes. On dit alors que le cristal est biréfringent. Cela signifie que la réponse des électrons est différente suivant la direction de propagation : l'indice dépend de la polarisation du champ. Il y a alors deux situations : soit les trois valeurs sont différentes le cristal est alors biaxe, soit deux valeurs sont identiques, le système est dit uniaxe. Dans ce dernier cas, on peut donc définir deux indices : l'indice ordinaire (n_o) et l'indice extraordinaire (n_e) :

$$\epsilon = \epsilon_0 \begin{pmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

Un milieu uniaxe se caractérise par une direction privilégiée portée par z qui est l'axe optique c du cristal, encore appelée axe extraordinaire « e ». Les deux axes x et y sont appelés axes ordinaires « o ». Notons que la différence entre les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire est appelée biréfringence.

Deux champs polarisés orthogonalement, l'un ordinairement et l'autre extraordinairement, ne verront donc pas les mêmes indices.

En faisant varier l'angle θ (voir figure 5.3) entre l'axe optique du cristal et la direction de propagation d'un champ, on pourra changer continûment l'indice vu par la polarisation extraordinaire tandis que celui vu par la polarisation ordinaire reste constant :

$$\frac{1}{n_e^2(\theta, \omega)} = \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2(\omega)} + \frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2(\omega)} \quad (5.36)$$

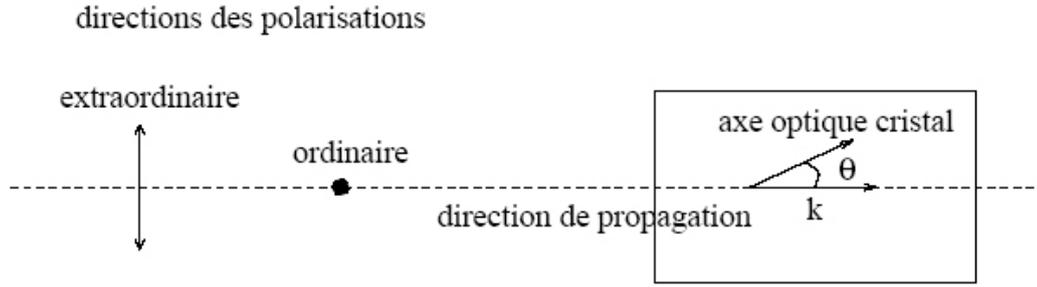


FIG. 5.3 – Représentation des polarisations ordinaire et extraordinaire pour une onde dont la direction de propagation a un angle θ avec l'axe optique du cristal.

L'indice de réfraction d'un milieu uniaxe est déterminé par l'ellipsoïde des indices (voir équation 5.36).

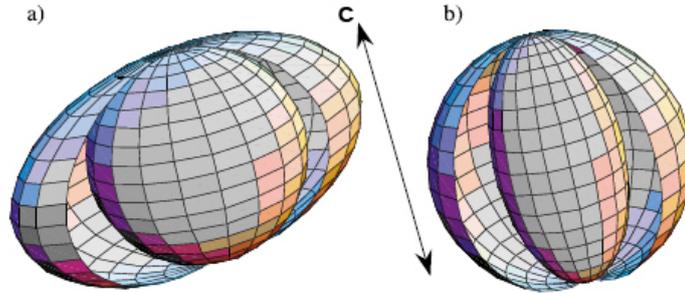


FIG. 5.4 – Surfaces d'onde ordinaire (sphérique) et extraordinaire (ellipsoïdale) dans un milieu anisotrope uniaxe (a) positif $n_e > n_o$ et (b) négatif $n_e < n_o$.

On distingue deux types de cristaux (voir figure 5.4), les cristaux uniaxes positifs pour lesquels la valeur de n_e est supérieure à n_o ($n_e > n_o$) (cas (a)) et les cristaux uniaxes négatifs pour lesquels la valeur de l'indice extraordinaire est inférieure à celle de l'indice ordinaire ($n_e < n_o$) (cas (b)).

Deux types d'accord de phase (type I et II) existent et sont définis en fonction de la direction de polarisation des champs mis en jeu par rapport au repère diélectrique principal. Pour un cristal uniaxe, les configurations possibles sont données par le tableau 5.2 [132, 133, 134].

Ainsi l'équation 5.33 peut être satisfaite grâce à la biréfringence du milieu : en jouant sur les indices de réfraction de chaque onde (p, s, i) l'adaptation des vitesses de phase est réalisable. En pratique, cette condition d'accord de phase peut être réalisée par les techniques suivantes [132, 135] :

- Accord de phase par variation de l'angle d'incidence : l'indice de réfraction $n_e(\theta, \omega)$ peut être varié en modifiant l'angle d'incidence des vecteurs d'ondes pompe et signal par rapport à l'axe optique c du cristal. L'inconvénient de

AP type	Biréfringence	DFG			
		in		out	
		λ_p	λ_s	\rightarrow	λ_i
I	positive	o	e	\rightarrow	e
I	négative	e	o	\rightarrow	o
II	positive	o	e	\rightarrow	o
II	négative	e	o	\rightarrow	e

TAB. 5.2 – Les différents types d'accord de phase pour le processus de la DFG dans des cristaux à biréfringence positive et négative. $\lambda_i > \lambda_s > \lambda_p$: longueurs d'onde des faisceaux respectifs idler, signal et pompe, AP : Accord de Phase, e : polarisation extraordinaire, o : polarisation ordinaire, in : faisceau laser incident, out : faisceau laser généré.

cette méthode est l'apparition d'un effet de double réfraction : le « walk-off ». Le vecteur de Poynting ne se propage alors plus colinéairement au vecteur d'onde, ce qui induit une diminution du recouvrement spatial des faisceaux, conduisant à une chute conséquente de l'efficacité de conversion.

- Accord de phase par variation des longueurs d'onde : en modifiant les fréquences des ondes de pompe il est possible d'accorder les vitesses de phase des trois ondes en interaction grâce à la dépendance en fréquence des indices de réfraction.
- Accord de phase par variation de la température : les indices de réfraction des ondes en interaction dépendent de la température $n(T)$. Ainsi il est possible en ajustant la température du cristal d'obtenir l'accord de phase recherché. Cette technique est utilisable quand la biréfringence du milieu est fortement dépendante de la température.

L'accord de phase par la biréfringence nécessite donc une coïncidence entre la biréfringence des cristaux et les longueurs d'onde disponibles pour les sources de pompe afin de satisfaire la condition $\Delta k = 0$ et nécessite également que les longueurs d'onde en interaction appartiennent à la région de transparence du cristal considéré. Ces conditions restreignent donc le nombre de cristaux utilisables pour la conversion non linéaire dans l'infrarouge moyen. De plus l'accord par biréfringence impose les direction de polarisations des ondes incidentes ainsi que l'orientation du cristal (θ), ce qui empêche généralement l'utilisation du plus grand coefficient non linéaire du cristal utilisé.

Nous allons voir que la méthode dite du « quasi-accord de phase » permet de s'affranchir de ces inconvénients.

5.2.2.3 Le quasi-accord de phase

De part la relation de dispersion dans un matériau, il est souvent difficile, voire même impossible, de remplir simultanément les relations de conservation de l'énergie (équation 5.29) et de l'impulsion des photons (équation 5.30). La situation est illustrée par la figure 5.5 (a). Dans le cas d'une dispersion normale ($dn/d\omega > 0$, qui peut aussi être exprimée comme $dn/d\lambda < 0$), il est impossible de réaliser l'accord de phase. Par contre pour des milieux biréfringents, les relations de conservation de l'énergie et de l'impulsion sont réalisables simultanément sous certaines conditions décrites précédemment (puisque l'indice du milieu dépend de la polarisation) (voir figure 5.5 (b)).

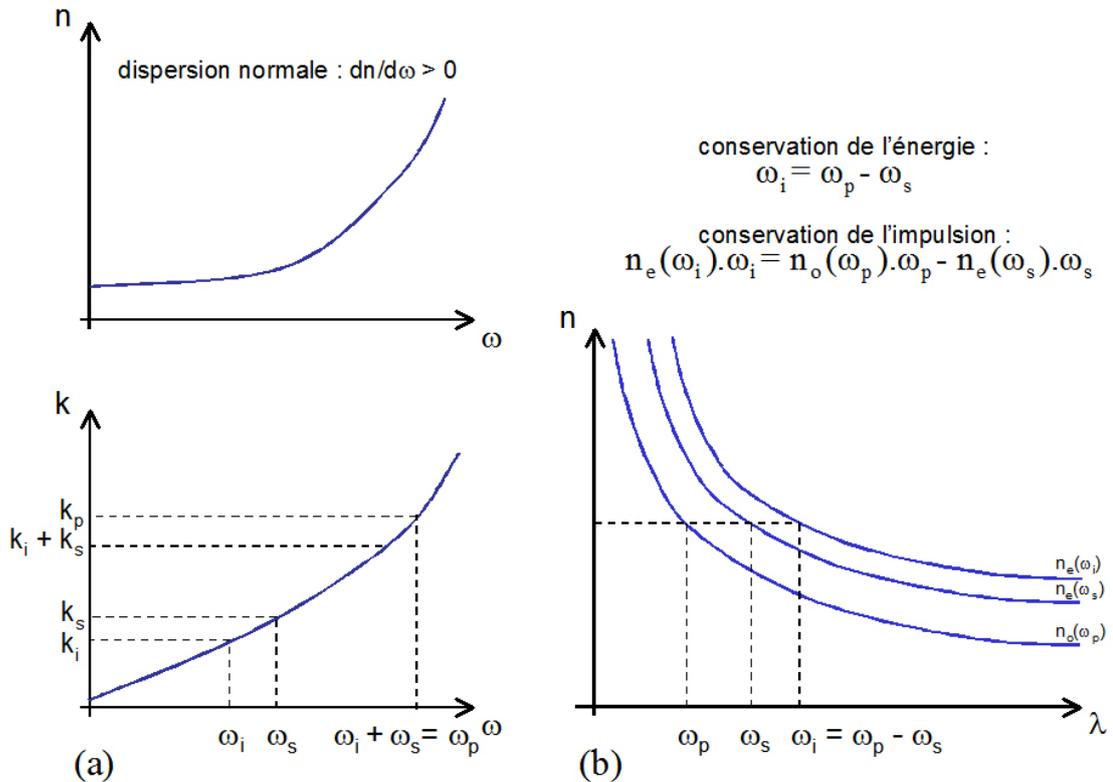


FIG. 5.5 – (a) Dans le cas d'une dispersion normale ($dn/d\omega > 0$) la conservation de l'énergie et de l'impulsion ne peuvent être simultanément réalisées. (b) Pour un matériau biréfringent, les deux relations peuvent être remplies simultanément.

On trouve des cristaux pour lesquels la condition d'accord de phase et la conservation de l'énergie peuvent être réalisées simultanément grâce à la biréfringence. Mais le coefficient non linéaire le plus important ne peut généralement pas être employé pour le processus de conversion de fréquences. C'est le cas du cristal de niobate de lithium LiNbO_3 , milieu non linéaire à biréfringence négative, que l'on va utiliser pour le développement de notre source à DFG. Son coefficient non

linéaire le plus grand est d_{33} (27 pm/V) qui implique que les polarisations des trois faisceaux en interaction soient identiques. Dans le cas d'un accord de phase par biréfringence, ce coefficient ne peut pas être utilisé puisqu'il n'est compatible ni avec un accord de phase de type I ni de type II (voir tableau 5.2), il faut se contenter du coefficient d_{31} valant 4,3 pm/V [136].

Une solution à ce problème est d'utiliser des milieux non linéaires périodiquement polarisés et de profiter des avantages du quasi-accord de phase (QAP) qui est illustré à la figure 5.6.

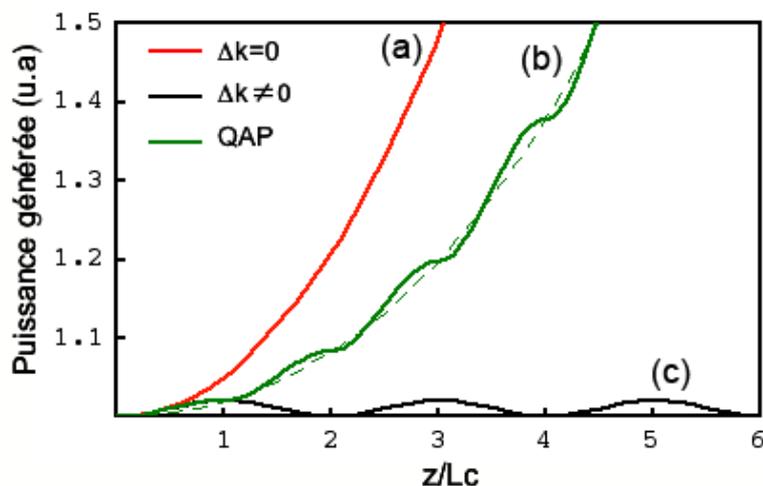


FIG. 5.6 – Illustration du quasi-accord de phase dans un cristal non linéaire périodiquement polarisé; évolution de la puissance de l'idler généré en fonction de la longueur z de trajet optique parcouru dans le milieu pour trois configurations : (a) cas où le désaccord de phase est nul (accord de phase parfait, $\Delta k = 0$); (b) quasi-accord de phase; (c) cas où l'adaptation des vitesses de phase n'est pas réalisée. L_c correspond à la longueur de cohérence.

Si l'adaptation des vitesses de phase n'est pas réalisée ($\Delta k \neq 0$), après chaque longueur de cohérence L_c , définie par $L_c = \pi/\Delta k$, la lumière nouvellement générée va interférer destructivement avec la lumière générée sur la longueur de cohérence précédente. De plus après une propagation sur deux fois la longueur de cohérence toute la lumière générée a été « détruite ». Toute l'énergie des ondes générées a recirculé vers les ondes de pompe (cas $\Delta k \neq 0$ sur la figure 5.6 (c)) [137]. Pour palier à ce problème, on peut inverser la polarisation du milieu en la tournant de 180° après chaque longueur de cohérence (figure 5.7), ainsi le signe du coefficient non linéaire sera changé. Cette modification aura pour conséquence une génération continue de la lumière idler avec la longueur du cristal. En effet, la lumière nouvellement générée va maintenant interférer constructivement avec la lumière générée sur la longueur de cohérence précédente et créer une croissance de la puissance

générée (cas QAP sur la figure 5.6 (b)). La figure 5.6 montre également que la puissance générée par quasi-accord de phase (cas (b)) est inférieure au cas d'un accord de phase parfait où $\Delta k = 0$ (cas (a)).

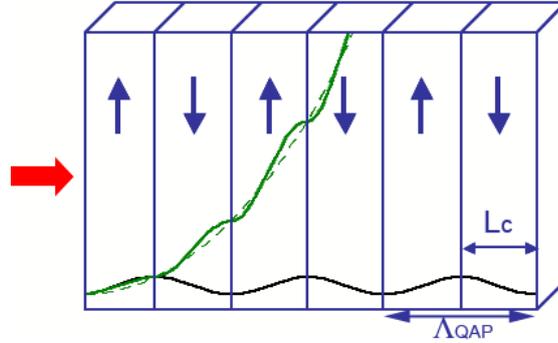


FIG. 5.7 – Schéma d'un cristal dont la polarisation est périodiquement inversée avec une période Λ_{QAP} égale à $2L_c$. La courbe verte présente l'évolution de la puissance générée dans le cas du QAP, alors que la courbe noire présente l'évolution de la puissance sans adaptation des vitesses de phase.

Comme le suggère la figure 5.7, la longueur d'un domaine de polarisation constante Λ_{QAP} doit être un multiple de la longueur de cohérence L_c , par exemple $\Lambda_{QAP} = 2L_c$.

Dans le cas du quasi-accord de phase, le désaccord de phase Δk_{QAP} s'écrit :

$$\Delta k_{QAP} = k_p - k_s - k_i - \frac{2\pi}{\Lambda_{QAP}} \quad (5.37)$$

L'équation du désaccord de phase 5.37 fait intervenir un vecteur d'onde supplémentaire par rapport à l'équation 5.32, ce vecteur tient compte de la périodicité des domaines de polarisation Λ_{QAP} . Ainsi en ajustant correctement cette valeur Λ_{QAP} il est possible de réaliser l'adaptation des vitesses de phases $\Delta k_{QAP} = 0$ indépendamment des valeurs des longueurs d'onde ou des indices de réfraction mis en jeu.

5.2.2.4 Création d'une modulation du signe du $\chi^{(2)}$

Le quasi-accord de phase dans un matériau ferroélectrique tel que LiNbO_3 est obtenu en renversant périodiquement ses domaines ferroélectriques. L'alignement antiparallèle des domaines ferroélectriques implique alors l'inversion périodique du signe des composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$. Ceci conduit finalement à un changement rapide de la phase de la polarisation non linéaire d'une valeur π , permettant ainsi le quasi-accord de phase décrit au paragraphe 5.2.2.3. La période de retournement correspondant au processus de conversion non linéaire

est déterminée par le double de la longueur de cohérence L_c , qui selon l'équation 5.31 fait intervenir la différence des vecteurs d'onde impliqués.

La méthode la plus fiable et la plus utilisée est l'inversion des domaines ferroélectriques par application d'un champ électrique externe sur le cristal via un réseau d'électrodes de période double de la longueur de cohérence de l'interaction à produire. L'inversion des domaines devient permanente lorsque le champ électrique appliqué est supérieur au champ coercitif du niobate de lithium ($\sim 21 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$). Une durée d'application de 50 ms à température ambiante permet de créer cette inversion. L'énergie fournie au cristal est alors suffisante pour déplacer les anions de lithium et de niobate par rapport aux cations d'oxygène et créer une polarisation permanente qui inverse le signe du coefficient non linéaire. Le cristal est alors stable jusqu'à des températures atteignant $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.2.5 Conclusion

Bien que l'efficacité de conversion du quasi-accord de phase soit inférieure au cas de l'accord de phase par biréfringence (où $\Delta k = 0$), l'un des avantages majeurs est que le quasi-accord de phase n'est pas restreint à des accords de phase de type I ou II, mais d'autres configurations sont également possibles, en particulier la configuration $e + e \rightarrow e$ qui utilise le coefficient non linéaire d_{33} qui est le plus grand pour la plupart des milieux non linéaires. De plus, avec cette configuration particulière ($e + e \rightarrow e$), l'angle de « walk-off » est nul puisque toutes les polarisations sont identiques. Aussi les cristaux ferroélectriques périodiquement polarisés présentent un seuil de dommage généralement dix fois plus élevé que les cristaux à accord de phase par biréfringence. Par conséquent ils peuvent être irradiés avec des puissances plus importantes.

5.3 Réalisation de la source à DFG

La réalisation d'un système laser basé sur la génération de différence de fréquences en quasi-accord de phase nécessite un cristal non linéaire périodiquement polarisé et deux lasers dont les fréquences sont éloignées de façon à ce que leur différence tombe dans la gamme désirée de l'infrarouge. Dans cette partie nous allons décrire la source IR accordable de $3,15$ à $3,43 \mu\text{m}$ réalisée par génération de différence de fréquences. Le principe de cette source laser IR repose sur l'utilisation de deux lasers à fibre mélangés dans un cristal non linéaire de niobate de lithium (LiNbO_3) périodiquement polarisé (PPLN). L'adaptation des vitesses de phases est réalisée par quasi-accord de phase. Nous allons exposer le principe de fonctionnement de la source IR tout en justifiant le choix des composants sélectionnés

avant de détailler chaque élément composant cette source.

5.3.1 Description du dispositif expérimental

L'objectif ici est de réaliser une source rayonnant autour de $3 \mu\text{m}$ ayant les caractéristiques suivantes :

1. puissance de sortie de l'ordre de grandeur du milliwatt,
2. source compacte et stable,
3. large accordabilité sans saut de mode ($> 3 \text{ cm}^{-1}$) et grande couverture spectrale ($> 250 \text{ cm}^{-1}$),
4. grande pureté spectrale ($< 1 \text{ MHz}$) impliquant une grande résolution,
5. pilotage de la source par ordinateur (interface graphique conviviale).

Pour satisfaire au critère (1), nous avons choisi de coupler des lasers de grande puissance ($> 1 \text{ W}$ chacun), des lasers à fibre dopée, à un cristal présentant un grand coefficient non linéaire tout en présentant un seuil de dommage élevé, un cristal de LiNbO_3 périodiquement polarisé. Le critère (2) a motivé le choix de lasers fibrés, ainsi l'utilisation de guides d'onde permet une stabilité optique répondant aux prochaines applications in situ. Les lasers issus de l'industrie des télécommunications permettent une large accordabilité sur une grande plage spectrale, répondant ainsi au critère (3). La grande pureté spectrale (4) est atteignable par les lasers à fibre, dont la conception permet d'avoir des largeurs de raie d'émission laser très fine. La programmation en langage LabView a également été choisie ici pour le pilotage (5). Les motivations de ce choix sont les mêmes que celles des chapitres précédents, à savoir la grande convivialité d'utilisation de son interface graphique.

La source à DFG basée sur deux lasers à fibre mélangés dans un cristal PPLN est illustrée par la figure 5.8. La figure 5.9 présente un schéma du dispositif expérimental permettant la caractérisation de cette source.

Cette source IR est basée sur deux lasers à fibre dopée, l'un Erbium (EDFL) l'autre Ytterbium (YDFL). Ces deux lasers guidés par des fibres optiques à maintien de polarisation (MP) sont superposés à l'aide d'un multiplexeur MP en longueur d'onde (WDM). Les rayons de ceinture (waist) des faisceaux sont déterminés par le diamètre du cœur de la fibre de sortie du WDM, soit $6 \mu\text{m}$ de diamètre. Une première lentille (F1) (objectif de microscope) de distance focale très courte ($f' = 11 \text{ mm}$) permet de collimater les faisceaux et offre une bonne adaptation de mode avec des rayons de faisceaux de $1,21 \text{ mm}$. Une seconde lentille ($f' = 150 \text{ mm}$) focalise les lasers EDFL et YDFL au centre d'un cristal non linéaire de LiNbO_3

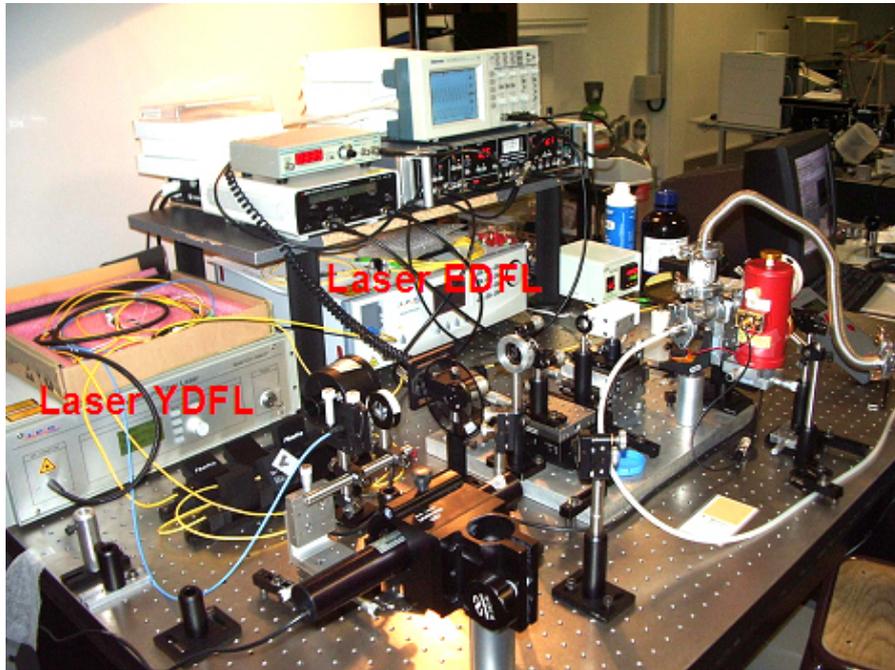


FIG. 5.8 – La source à DFG : on distingue les deux lasers à fibre, EDFL et YDFL, ainsi que l'ensemble des composants optiques et électroniques nécessaires au fonctionnement de la source.

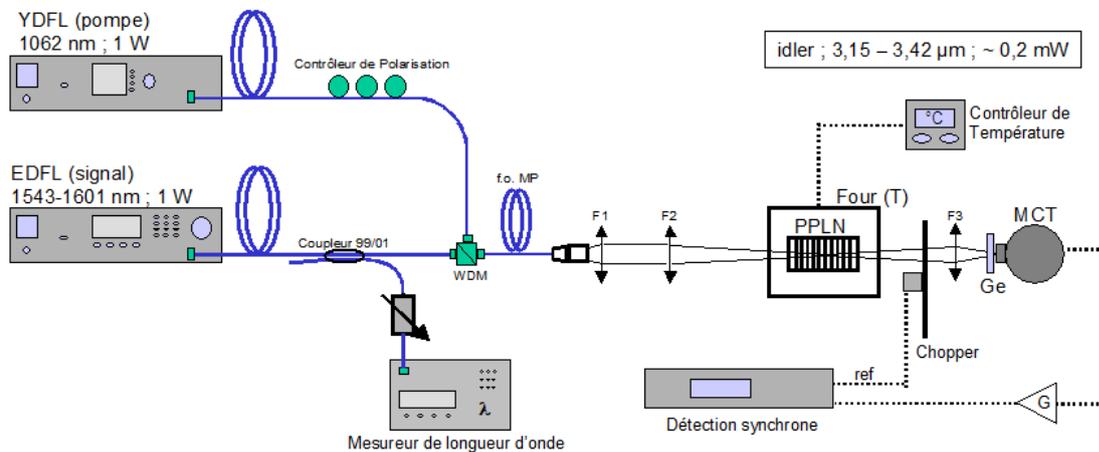


FIG. 5.9 – Schéma de la source IR à DFG. YDFL : laser à fibre dopée ytterbium ; EDFL : laser à fibre dopée erbium ; WDM : multiplexeur en longueur d'onde ; f.o. MP : fibre optique à maintien de polarisation ; F1, F2 et F3 : lentilles convergentes ; PPLN : cristal de LiNbO_3 périodiquement polarisé ; Ge : filtre au germanium ; MCT : photodétecteur au tellure de mercure-cadmium ; G : gain du pré-amplificateur ; ref. : signal de référence issu du chopper.

périodiquement polarisé, désigné par l'abréviation PPLN, avec des tailles de spots respectivement de 41 et 40,9 μm . L'onde idler générée par DFG est modulée en intensité par un hâcheur mécanique (chopper) placé à la sortie du cristal et est focalisée par une lentille en ZnSe (F3) sur un photodétecteur au tellure de mercure cadmium HgCdTe (MCT) refroidi à la température de l'azote liquide. Un filtre au germanium (Ge) est placé devant le détecteur afin de bloquer les faisceaux de pompe (ondes pompe et signal). Le schéma de détection est basé sur un pré-amplificateur et amplificateur à détection synchrone.

La sortie du laser EDFL est divisée par un coupleur fibré à maintien de polarisation dont le taux de couplage est de 99/01. La majeure partie du signal est dirigée vers le multiplexeur tandis que la plus faible partie est envoyée vers un mesureur de longueur d'onde (Burleigh - WA1500) (λ -mètre), devant lequel est placé un atténuateur variable fibré afin d'ajuster le niveau de puissance reçue. La résolution du λ -mètre atteint 10^{-4} nm, il permet de suivre en temps réel l'évolution de la fréquence émise par l'EDFL.

La polarisation de l'YDFL est ajustée par un contrôleur de polarisation du type boucles de Lefevre [138] (appelé couramment « oreilles de Mickey »).

Le cristal PPLN est placé dans un four (muni d'une cellule Peltier) afin de contrôler sa température (nécessaire à l'accordabilité en fréquence, voir section 5.4.1). Ce dispositif permet une stabilisation à $\pm 0,1$ °C.

5.3.2 Les sources lasers

La réalisation d'une source à DFG nécessite deux lasers de pompe dont les fréquences d'émission doivent être judicieusement choisies de manière à obtenir une émission par conversion non linéaire dans la gamme spectrale désirée, ici l'infrarouge moyen (IR) autour de 3 μm . Nous avons choisi cette gamme de l'IR principalement pour deux raisons :

- la gamme spectrale autour de 3 μm est attractive pour la détection de molécules d'intérêt environnemental (voir paragraphe 6.5) : de nombreuses molécules présentent un spectre d'absorption intense dans cette région,
- de plus cette gamme spectrale est directement accessible par différence des fréquences des lasers issus des télécommunications optique. En effet les réseaux optiques utilisent principalement des longueurs d'onde autour de 1550 nm, et 1064 nm. La différence de ces deux fréquences (respectivement 194 THz et 282 THz) tombent exactement dans la région spectrale des 3 μm (88 THz). Ainsi il est facile de trouver des sources relativement bon marché permettant de réaliser par conversion de fréquences une nouvelle source rayonnant autour de 3 μm .

Notre choix s'est donc naturellement porté vers des lasers issus de l'industrie des télécommunications optiques. De plus, grâce au développement des lasers et amplificateurs à fibre, ce marché offre maintenant des sources émettant des puissances élevées en régime continu (cw) : au delà du watt, tout en présentant toutes les propriétés nécessaires à la spectroscopie. Cette puissance peut alors être combinée aux cristaux ferroélectriques, présentant des seuils de dommage élevés, afin de générer des puissances IR supérieures au milliwatt [139]. C'est donc deux lasers à fibre dopée, l'un erbium l'autre ytterbium, émettant respectivement autour de 1550 nm et 1064 nm, qui ont été sélectionnés comme sources de pompage. De plus, ce type de laser repose sur une conception par fibre optique et donc la sortie est fibrée. Il est ainsi possible d'utiliser les composants fibrés pour le guidage et le couplage de ces lasers. La compacité et la stabilité du système sont ainsi largement supérieures aux systèmes basés sur des superpositions de faisceaux dans l'espace libre.

5.3.2.1 Le laser « pompe »

L'onde **pompe** est générée par un laser à fibre dopée Ytterbium (IPG Laser - modèle YLD-1-1064-LP-SF). Ce dopant permet une émission laser autour de 1064 nm. La puissance optique atteint 1,2 W en émission continue (cw) pour une longueur d'onde fixe. L'émission, monomode longitudinale, est proche de 1062,6130 nm avec une stabilité de l'ordre de 10^{-4} nm sur un temps long (de l'ordre de la dizaine de minutes). La pureté spectrale d'émission (FWHM) est inférieure à 0,2 MHz, selon les données constructeur. La sortie laser est fibrée, le guide d'onde est du type fibre optique à maintien de polarisation (Ligtech - PANDA Fiber 1060 nm) et est muni d'un connecteur FC/PC permettant des connexions « plug & play ». Le mode de sortie est un TEM_{00} et le champ est polarisé linéairement, la direction étant repérée par la clé du connecteur FC.

La figure 5.10 présente l'évolution de la polarisation du laser YDFL au cours du temps. Un polariseur de Glan-Thompson a été utilisé en tant qu'analyseur. L'analyse a été effectuée pour différents temps à partir du démarrage du laser (0 min, 20 min, 40 min et 1 h) puis après extinction du laser et redémarrage. On constate que la direction de la polarisation reste constante, alignée suivant la clé du connecteur FC, avec une incertitude liée principalement à la méthode de mesure de l'ordre de 7° .

5.3.2.2 Le laser « signal »

L'onde **signal** est issue du laser à fibre dopée Erbium (IPG Laser - modèle ELT-1-CL-SF-LP) décrit au chapitre précédent. Pour rappel, ce laser est accordable continûment (voir méthode décrite au chapitre précédent) de 1543 à 1601 nm. Il

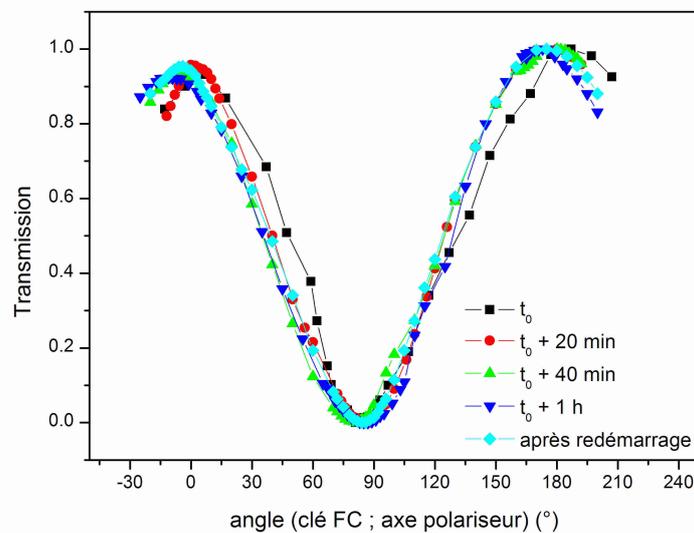


FIG. 5.10 – Stabilité de la polarisation du laser YDFL. La polarisation du laser YDFL a été analysée au cours du temps (t_0 , $t_0 + 20$ min, $t_0 + 40$ min, $t_0 + 1$ h) et après redémarrage du laser.

émet jusqu'à 1 W de puissance optique en régime cw. Son émission est monomode longitudinale et le mode de sortie est TEM_{00} . La pureté spectrale de cette source est de l'ordre de la centaine de kHz d'après les mesures présentées au chapitre précédent (inférieure à 0,5 MHz d'après les données constructeur). La sortie est munie d'une fibre optique à maintien de polarisation (Lightech - PANDA Fiber 1550 nm) dont l'extrémité se termine par un connecteur FC/APC. L'analyse de la stabilité de sa direction de polarisation a également été conduite. La figure 5.11 présente les résultats. La polarisation garde une orientation constante au cours du temps, même après un redémarrage du laser, dans un intervalle de variation maximale inférieur à 6° .

5.3.3 Le cristal PPLN

5.3.3.1 Choix du cristal

Le choix d'un cristal pour produire un rayonnement efficace par différence de fréquences est guidé par les caractéristiques suivantes :

- milieu non centrosymétrique (pour présenter un $\chi^{(2)}$ non nul),
- seuil de dommage élevé (pour supporter les fortes densités de puissance des lasers de pompe),
- coefficient non linéaire élevé (pour avoir une bonne efficacité de conversion),

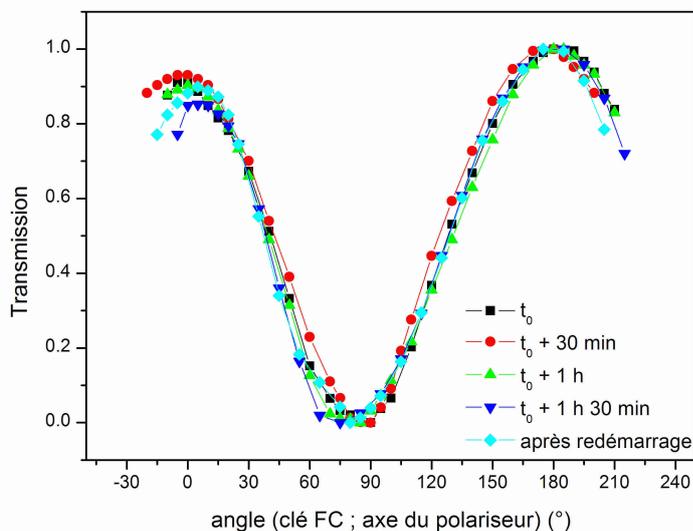


FIG. 5.11 – Stabilité de la polarisation du laser EDFL. La polarisation du laser EDFL a été analysée au cours du temps (t_0 , $t_0 + 30$ min, $t_0 + 1$ h, $t_0 + 1,5$ h), et après redémarrage du laser.

– transparent aux trois ondes en interaction.

Le cristal choisi pour notre source IR par génération de différence de fréquences est un cristal de niobate de lithium (LiNbO_3) périodiquement polarisé (PPLN) (Deltronic Crystal Industries Inc.). Le PPLN présente une large transparence dans l'infrarouge : de $0,4 \mu\text{m}$ jusqu'à environ $5,5 \mu\text{m}$ et un seuil de dommage relativement élevé, de l'ordre de $4 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ [134]. De plus son coefficient non linéaire d_{33} de 27 pm/V fait de ce cristal un milieu de choix pour la conversion non linéaire.

Il est à noter que le PPLN subit des dommages photoréfractifs lorsqu'il est utilisé à température ambiante. Il doit donc être chauffé pour éviter les problèmes liés à cette propriété.

5.3.3.2 Description du cristal utilisé

La figure 5.12 montre un schéma du cristal PPLN utilisé pour la génération de différence de fréquences de nos deux lasers à fibre.

14 périodes de modulation différentes sont inscrites à l'intérieur de ce cristal de LiNbO_3 : $\Lambda_0 = 28,2 \mu\text{m}$ à $31 \mu\text{m}$ par pas de $0,2 \mu\text{m}$ excepté pour les deux périodes extrêmes : $28,2 - 28,5 - 28,7 - \dots - 30,5 - 30,7 - 31 \mu\text{m}$, définissant 14 canaux pour la génération de différence de fréquences. Il est à noter que ces valeurs sont données pour une température ambiante de 25°C . Chaque canal présente une largeur de $0,5 \text{ mm}$ pour une longueur de 50 mm , chaque domaine de polarisation

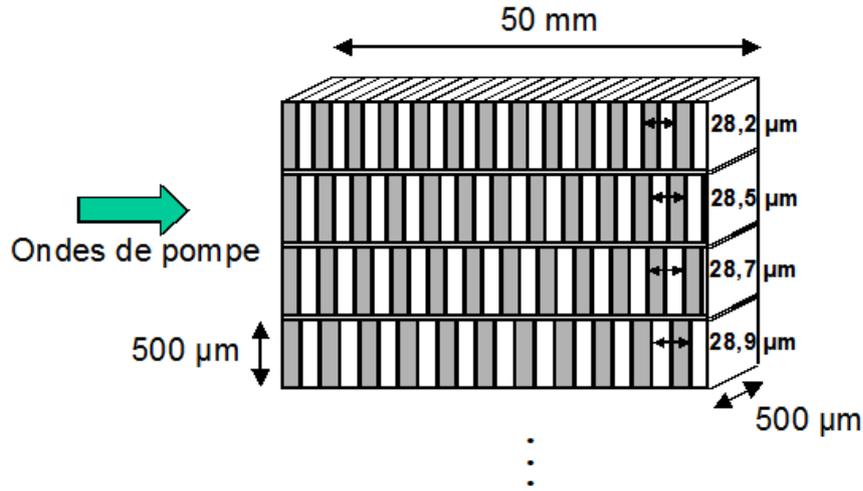


FIG. 5.12 – Schéma du cristal PPLN. Seules les 4 premières périodes Λ sur les 14 sont schématisées. La largeur d'un canal de modulation Λ est de $500 \mu\text{m}$. L'épaisseur du cristal est de $500 \mu\text{m}$ pour une longueur de 50 mm .

étant séparé d'une distance inférieure à $0,1 \text{ mm}$. L'épaisseur du cristal est de $0,5 \text{ mm}$.

Les périodes utilisables avec les fréquences des lasers à fibre décrits précédemment sont déterminées par calcul à partir de l'équation 5.31. Elles correspondent au double de la longueur de cohérence pour les fréquences utilisées. Pour les déterminer il est nécessaire de connaître les indices de réfraction associés à chaque fréquence puisque la relation 5.31 fait intervenir les vecteurs d'ondes des trois faisceaux en interaction (voir équation 5.38).

$$\Lambda = 2L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{2\pi}{k_p - k_s - k_i} \quad (5.38)$$

avec :

$$k_{p,s,i} = \frac{2\pi n_{p,s,i}}{\lambda_{p,s,i}}$$

$$\lambda_i = \frac{\lambda_s \lambda_p}{\lambda_s - \lambda_p}$$

Les indices sont calculés à partir de l'équation de Sellmeier 5.39 développée selon D.H. Jundt [140] :

$$n_{p,s,i}^2(T) = a_1 + b_1 f(T) + \frac{a_2 + b_2 f(T)}{\lambda_{p,s,i}^2 - (a_3 + b_3 f(T))^2} + \frac{a_4 + b_4 f(T)}{\lambda_{p,s,i}^2 - a_5^2} - a_6 \lambda_{p,s,i}^2 \quad (5.39)$$

avec :

$$f(T) = (T - T_0)(T + T_0 + 2 \times 273,16) = (T - 24,5^\circ C)(T + 570,82) \quad (5.40)$$

Les coefficients a_1 à a_6 et b_1 à b_4 sont les paramètres de Sellmeier. Les valeurs utilisées ici sont celles déterminées par D.H. Jundt [140]. Le tableau 5.3 reporte ces valeurs.

Paramètres	Valeur
a_1	5,35583
a_2	0,100473
a_3	0,20692
a_4	100
a_5	11,34927
a_6	$1,5334 \cdot 10^{-2}$
b_1	$4,629 \cdot 10^{-7}$
b_2	$3,862 \cdot 10^{-8}$
b_3	$-0,89 \cdot 10^{-8}$
b_4	$2,657 \cdot 10^{-5}$

TAB. 5.3 – Coefficients de Sellmeier déterminés par D.H. Jundt.

Après calcul, pour une température du cristal de $130^\circ C$ (afin d'éviter les phénomènes photoréfractifs), les périodes de modulation Λ permettant l'adaptation des vitesses de phase pour les longueurs d'onde extrêmes du laser EDFL ($\lambda_s = 1543$ et 1601 nm) sont : $\Lambda = 29,61$ et $30,12 \mu m$.

Ainsi les canaux utilisables (ce sont les périodes inscrites dans le cristal dont les valeurs sont les plus proches des valeurs calculées pour nos fréquences) sont : $\Lambda_0 = 29,7, 29,9$ et $30,1 \mu m$.

Pour ajuster la valeur de la période sélectionnée du cristal afin de coller à la valeur exacte déterminée pour la fréquence du laser EDFL, la température du cristal est modifiée. En effet, les périodes de modulation du cristal peuvent être modifiées par dilatation thermique selon la relation 5.41 [140].

$$\Lambda(T) = \Lambda_0 \cdot \gamma(T) \quad (5.41)$$

où Λ_0 est la période de modulation inscrite à la température ambiante ($25^\circ C$). $\gamma(T)$ est la fonction de dilatation thermique du cristal qui est donnée par la relation 5.42 :

$$\gamma(T) = 1 + \alpha(T - 25^\circ C) + \beta(T - 25^\circ C)^2 \quad (5.42)$$

avec :

$$\alpha = 1,54 \cdot 10^{-5} (^\circ C)^{-1}$$

$$\beta = 5,3 \cdot 10^{-9} (^\circ C)^{-2}$$

On peut remarquer que le coefficient d'expansion thermique de LiNbO_3 (relation 5.42) n'est pas très élevé comparé à la dépendance thermique de l'indice de réfraction (équations 5.39 et 5.40). Donc en réalité l'accord de phase est obtenu principalement par la modification de l'indice de réfraction puisque les vecteurs d'onde mis en jeu dépendent de l'indice de réfraction du cristal. Ainsi en choisissant correctement la température, l'adaptation des vitesses de phase peut être réalisée, c'est-à-dire que la relation 5.32 peut être égalée à zéro.

Afin de profiter du plus grand coefficient non linéaire de ce cristal, d_{33} , rappelons que la configuration $e + e \rightarrow e$ doit être réalisée. Ceci implique que la polarisation des deux lasers de pompe doivent être superposées et orientées suivant l'axe extraordinaire du cristal. La superposition des polarisations ainsi que leur orientation par rapport à l'axe extraordinaire du cristal est obtenue facilement grâce à l'utilisation des composants fibrés.

5.3.4 Les composants fibrés

L'un des gros avantages de cette configuration expérimentale est l'utilisation de sources lasers fibrées. Les fibres optiques permettent d'obtenir une grande stabilité optique (guide d'onde) et une grande flexibilité d'utilisation (connexion « plug & play »). Le mélange des deux faisceaux de pompe est alors très simple à obtenir par l'emploi d'un multiplexeur en longueur d'onde (WDM) à maintien de polarisation (MP). Toutes les fibres optiques utilisées sont à maintien de polarisation afin de conserver l'état de polarisation linéaire des lasers à fibre et sont munies de connecteurs FC (Fiber Connector) pour faciliter les connexions optiques. Nous allons détailler les différents composants issus de la technologie fibre optique employés dans le développement de la source à DFG tout en précisant les avantages qu'ils offrent.

5.3.4.1 Les fibres optiques à maintien de polarisation

La source à DFG basée sur la conversion non linéaire de fréquences dans un cristal PPLN impose que les polarisations des lasers de pompe soient maîtrisées. Les fibres optiques utilisées dans la mise en oeuvre de cette source sont donc des fibres à maintien de polarisation de type PANDA afin de conserver l'état de polarisation linéaire des deux lasers. Nous allons ici exposer le principe de fonctionnement de ces fibres.

Dans une fibre optique idéalement monomode, de géométrie circulaire, on peut définir deux modes de polarisations orthogonales dans les directions transverses x

et y de la fibre. Ces modes sont désignés comme LP_{01x} et LP_{01y} . Le mode LP_{01} étant considéré comme une superposition de ces deux états. Si maintenant une contrainte extérieure est appliquée à la fibre (telle qu'une courbure de la fibre), alors celle-ci va imposer une biréfringence dans la fibre, c'est-à-dire que les indices de réfraction des directions x et y ne vont plus être identiques. Ce qui aura pour conséquence de transformer un état de polarisation linéaire en état elliptique après une courte propagation dans cette fibre.

En utilisant judicieusement la biréfringence de la fibre il est alors possible de transmettre une lumière polarisée linéairement de manière à ce qu'elle soit toujours polarisée linéairement à la sortie de la fibre. Pour cette raison les fibres monomodes spécialement prévue pour cette application sont appelées fibre à maintien de polarisation (MP).

Pour réaliser des fibres MP, il est donc nécessaire de définir une biréfringence à l'intérieur du coeur, impliquant des indices de réfraction différents dans les directions x et y . Cette biréfringence est provoquée par contrainte mécanique, lors de la fabrication de la fibre (à l'état de préforme) une contrainte est incluse à l'intérieur de la gaine de la fibre : ce sont des zones de contrainte (ZC) schématisées sur la figure 5.13.

La figure 5.13 présente le schéma d'une fibre à maintien de polarisation de type « PANDA ». Pour l'anecdote, on peut noter que cette désignation est due à la forme de la structure, rappelant la face d'un panda ...

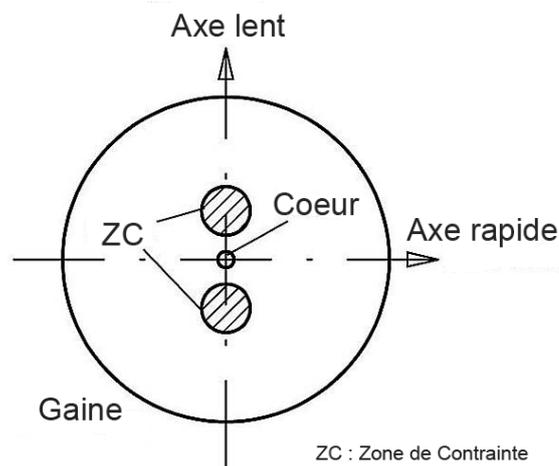


FIG. 5.13 – Schéma de la structure d'une fibre à maintien de polarisation de type PANDA.

Ainsi, à cause des propriétés de biréfringence du coeur de la fibre, les indices de réfraction des deux axes principaux peuvent être définis comme dans les milieux biréfringents. Dans la direction des ZC, le coeur de la fibre présente un indice plus

élevé, il est donc appelé « axe lent ». L'axe perpendiculaire à l'axe lent est appelé « axe rapide », voir figure 5.13.

Théoriquement la lumière polarisée linéairement peut être couplée indépendamment suivant l'un ou l'autre des deux axes pour conserver son état de polarisation. Mais en pratique, le couplage est habituellement réalisé suivant l'axe lent, cet axe présentant une plus faible sensibilité à la courbure que l'axe rapide.

5.3.4.2 Les connecteurs à fibre optique

Les fibres optiques utilisées sont munies de connecteurs à fibre (FC) (voir illustration 5.14). Ils permettent des connexions-déconnexions simples et précises entre les différents éléments fibrés, de type « plug & play ». Ces connecteurs mâles sont composés d'une férule mâle au centre de laquelle est fixée la fibre optique (à l'aide d'une colle epoxy). Cette férule est munie d'une clé de positionnement qui s'adapte sur un réceptacle femelle munie d'un guide de clé à faible tolérance. Cette configuration permet une bonne répétabilité du rapport d'extinction et des pertes par insertion.

L'axe lent de la fibre MP est aligné avec la clé du connecteur (voir figure 5.15), ce qui permet de repérer immédiatement la direction de polarisation de la lumière sortante, et permet un bon couplage entre différentes fibres MP connectorisées (taux de maintien de la polarisation $>$ à 20 dB).



FIG. 5.14 – Connecteurs FC mâles et réceptacle femelle permettant leur interconnexion.

Deux modèles de connecteurs FC sont disponibles. Les premiers sont dits « PC » (Polished Connector), ils présentent une surface de connecteur plane (perpendiculaire à la direction de propagation). Tandis que les seconds, dits « APC » pour « Angle Polished Connector », présentent un léger angle entre la surface du connecteur et la direction de propagation, permettant de diminuer les retours optiques vers la source.

Ce type de connecteur offre des pertes par insertion relativement faibles $<$ 0,2 dB, et des taux de retour très faible, les types FC/APC atteignant - 60 dB.

Il est à noter que bien que ces connecteurs soient très pratiques à l'usage pour les

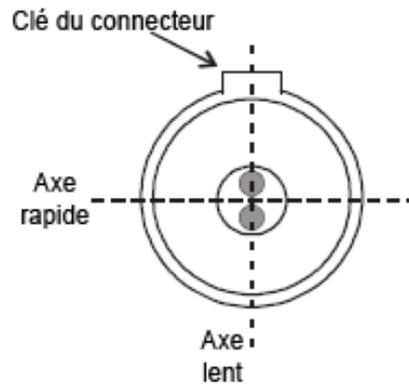


FIG. 5.15 – Alignement de l'axe lent de la fibre optique à maintien de polarisation avec la clé du connecteur FC.

connexions et déconnexions, il est impératif de procéder à un nettoyage soigneux de l'extrémité de ceux-ci sous peine de détruire ces connecteurs. En effet, la puissance des lasers utilisés ici étant supérieure au Watt, la densité de puissance optique répartie sur le cœur de la fibre, de diamètre $6\ \mu\text{m}$, atteint des valeurs supérieures à $35\ \text{GW}/\text{m}^2$. Ainsi la moindre poussière déposée sur l'extrémité du cœur brûle immédiatement sur le connecteur rendant impossible son utilisation.

5.3.4.3 Le coupleur MP

Un coupleur fibré est inséré en sortie de laser EDFL. Ce composant joue le rôle en optique fibrée d'une lame séparatrice faisceau en optique libre dont le taux de couplage vaut 99/01. Il permet de prélever une faible partie du rayonnement issu du laser accordable pour la diriger vers l'entrée fibrée du mesureur de longueur d'onde. Ceci afin de mesurer l'évolution instantanée de la longueur d'onde.

Ce composant est à maintien de polarisation afin de conserver l'état de polarisation linéaire du laser EDFL, il est fourni par la société AFR. Les spécifications techniques de ce coupleur sont répertoriées dans le tableau 5.4.

5.3.4.4 Le contrôleur de polarisation

Pour exploiter le plus grand coefficient non linéaire du LiNbO_3 il est impératif que les 2 lasers soient de polarisation linéaire et toutes les deux orientées parallèlement à l'axe optique du cristal (axe extraordinaire).

Au paragraphe 5.3.2, nous avons montré que les deux lasers étaient bien polarisés suivant l'axe de la clé de leur connecteur respectif.

Mais concernant le laser YDFL il s'est avéré que le coefficient de couplage avec le multiplexeur n'était pas optimal. Cette perte de couplage a été majoritairement attribuée à un léger décalage des axes lents des deux fibres connectées.

Paramètre	unité	Spécification
Longueur d'onde centrale	nm	1550
Taux de couplage	%	01 : 99
Puissance optique maxi.	mW	1000
Pertes par insertion (1 → 2)	dB	0,46
Pertes par insertion (1 → 3)	dB	19,86
Rapport d'extinction (1 → 2)	dB	22
Rapport d'extinction (1 → 3)	dB	21
Isolation retour optique	dB	60
Axe de polarisation		axe lent
Type de connecteur		FC/APC
Type de fibre optique		fibre PANDA gainée 900 μm

TAB. 5.4 – Spécifications techniques du coupleur de la société AFR. Les ports nommés 1, 2, 3 sont respectivement les ports d'entrée, de sortie principale (99 %) et de sortie secondaire (01 %).

On a alors inséré en sortie de laser YDFL un contrôleur de polarisation (CP) fibré sous forme de boucles de Lefevre [138], appelées familièrement « oreilles de Mickey », afin de contrôler son état de polarisation. Le but était de rattraper le décalage entre la polarisation du laser et l'axe lent de la fibre du multiplexeur. Ce CP a donc été utilisé pour tourner légèrement la direction de polarisation de l'YDFL.

Ce CP est l'équivalent en optique fibrée des lames d'onde fractionnaires de l'optique classique. Dans ce dispositif, la fibre est enroulée avec un diamètre relativement petit (de l'ordre de quelques centimètres) sur deux ou trois disques et est soumise à des contraintes de compression en raison de la forte courbure. Par un effet photoélastique, ces contraintes se traduisent dans la fibre en biréfringence linéaire, dont les axes lent et rapide sont respectivement dans le plan, et perpendiculaire au plan de courbure [141, 142]. A une longueur d'onde donnée, les composantes de polarisation sur chacun des axes subissent donc un retard de phase qui dépend uniquement du nombre de tours d'enroulement si le rayon de courbure est fixé. On peut alors choisir le nombre de tours d'enroulement pour obtenir un retard de $\pi/2$, π et $\pi/2$ sur chacun des trois disques, soit l'équivalent, respectivement, d'une lame $\lambda/4$, $\lambda/2$ et $\lambda/4$. En ajustant séparément l'orientation des axes de biréfringence à chaque disque, on peut transformer tout état de polarisation en n'importe quel autre état.

5.3.4.5 Le multiplexeur MP

Pour avoir une conversion non linéaire de fréquences efficace il est nécessaire que les deux faisceaux lasers de pompe soient parfaitement superposés, leurs vecteurs

de propagation doivent être colinéaires. Cette colinéarité, relativement difficile à mettre en oeuvre dans l'espace libre, devient très aisée lorsque l'on travaille en optique guidée. En effet, il suffit de choisir correctement le bon multiplexeur.

L'utilisation de l'optique guidée permet ainsi de gagner en stabilité optique et en efficacité de conversion puisque le recouvrement des faisceaux est amélioré.

Pour choisir le multiplexeur, il faut tenir compte des propriétés nécessaires à l'application. Ici les points essentiels à prendre en compte sont les suivants :

- les longueurs d'onde des lasers sont centrées autour de 1062 nm et 1550 nm,
- la puissance totale à supporter atteint 2 W,
- le composant doit maintenir la polarisation des lasers,
- les polarisations doivent être superposées en sortie de WDM,
- l'orientation de la polarisation de sortie doit être ajustable.

Le multiplexeur sélectionné provient de la société Oz Optics aux Etats-Unis. Les spécifications techniques du WDM sont résumés dans le tableau 5.5.

Paramètre	unité	Spécification
Fibre optique port T (diamètres coeur/gaine)	μm	6/125
Fibre optique port R (diamètres coeur/gaine)	μm	6/125
Fibre optique port 1 (diamètres coeur/gaine)	μm	6/125
Ouverture numérique		0,11
Pertes par insertion ($T \rightarrow 1$)	dB	< 1,20
Pertes par insertion ($R \rightarrow 1$)	dB	< 1,25
Rapport d'extinction ($T \rightarrow 1$)	dB	> 20
Rapport d'extinction ($R \rightarrow 1$)	dB	> 21
Axe de polarisation		axe lent
Type de connecteur		FC/PC
Type de fibre optique		fibre PANDA gainée 3 mm

TAB. 5.5 – Spécifications techniques du WDM de la société OzOptics. Les ports T, R et 1 correspondent respectivement aux ports d'entrée de l'onde à 1550 nm, entrée à 1064 nm et la sortie multiplexée.

Le principe de fonctionnement de ce WDM est l'équivalent en optique fibrée d'une lame dichroïque en optique libre. L'onde transmise est celle de longueur d'onde 1550 nm tandis que l'onde réfléchie est celle de longueur d'onde 1064 nm. De plus ce WDM permet de maintenir les polarisations, à la fois pour l'onde transmise et l'onde réfléchie. On obtient en sortie une superposition des deux ondes incidentes : leurs vecteurs de propagation sont parfaitement superposés. Les axes lents de chacune des trois fibres mises en jeu sont en coïncidence, ce qui permet d'avoir en sortie une superposition parfaite des deux polarisations des lasers.

Le connecteur FC de sortie du multiplexeur est monté sur une platine de rotation afin d'orienter la polarisation des faisceaux de pompe parallèlement à l'axe

optique du cristal, ainsi la combinaison du WDM à MP et de ce connecteur rotatif permet d'obtenir facilement la configuration $e + e \rightarrow e$ nécessaire à l'utilisation du coefficient d_{33} du PPLN.

La figure 5.16 présente les résultats de l'analyse des polarisations issues des deux lasers en sortie du WDM. Les mesures angulaires sont réalisées entre la clé du connecteur FC du WDM et l'axe du polariseur-analyseur. On constate que les polarisations linéaires des deux lasers sont orientées dans la même direction.

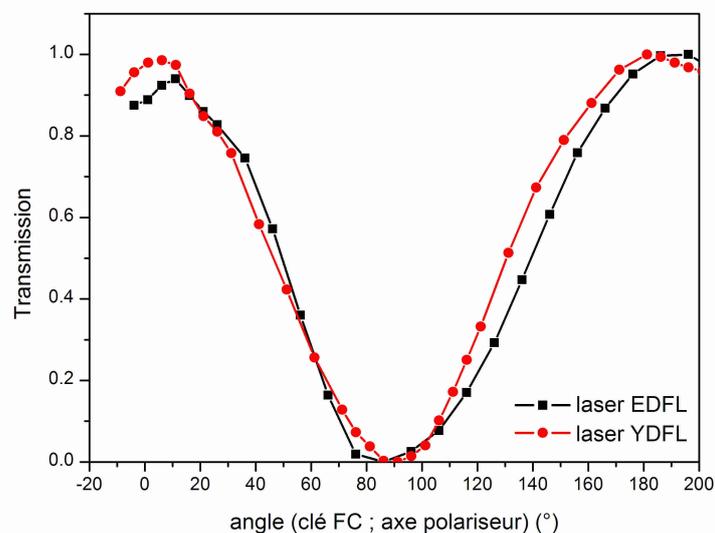


FIG. 5.16 – Analyse de la polarisation des lasers EDFL et YDFL en sortie de WDM.

5.3.4.6 Les pertes d'insertion du système fibré

L'avantage d'un système fibré est de gagner en stabilité optique et ici de pouvoir superposer parfaitement nos deux faisceaux pompe et signal. Mais un inconvénient majeur est la perte de puissance liée aux divers éléments fibrés insérés entre les sources lasers et le collimateur. La figure 5.17 montre la transmission optique mesurée à la sortie du collimateur pour les lasers pompe (YDFL) et signal (EDFL).

Les transmissions globales pour les deux lasers sont de 43,3 % et 67,4 % respectivement pour le laser YDFL et le laser EDFL. Ainsi les puissances maximales incidentes sur le cristal seront de 520 mW et 674 mW pour des puissances émises de 1,2 W et 1 W respectivement par les lasers YDFL et EDFL.

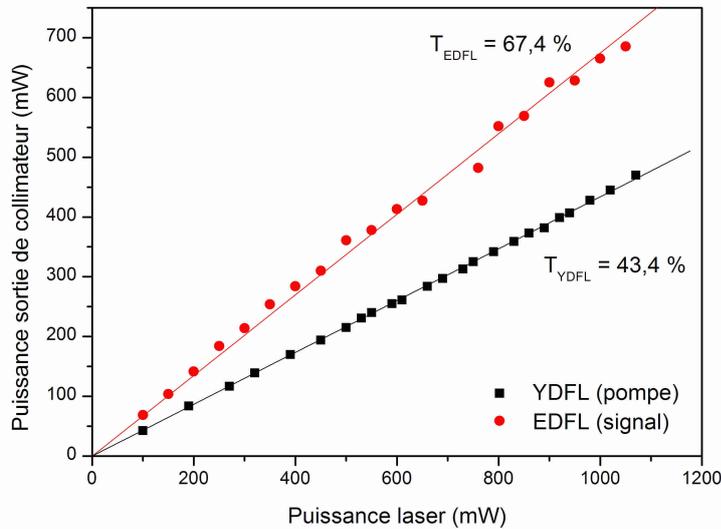


FIG. 5.17 – Détermination des pertes d'insertion totale du système fibrée. Une transmission globale de 43,4 % et 67,4 % a été mesurée pour les lasers YDFL et EDFL respectivement.

5.3.5 La chaîne de détection

Un hâcheur mécanique (chopper) module le signal en intensité (figure 5.9) à une fréquence de l'ordre de 340 Hz afin de pouvoir utiliser une détection synchrone permettant d'éliminer le bruit de la chaîne de détection. Le détecteur est couplé à un pré-amplificateur bas bruit dont la sortie est reliée à un amplificateur à détection synchrone.

5.3.5.1 Caractéristiques du détecteur

Le photo détecteur utilisé est un détecteur photovoltaïque au tellure de mercure cadmium HgCdTe (MCT), commercialisé par la société EG&G Optoelectronics - Judson (modèle J15D12). Ce MCT fonctionne à la température de l'azote liquide. Il permet de détecter un rayonnement émis entre 2 et 12 μm avec une réponse de l'ordre de $2,15 \cdot 10^3 \text{ V/W}$ et un NEP de $2,8 \cdot 10^{-12} \text{ W/Hz}^{1/2}$.

5.3.5.2 Pré-amplificateur

Le pré-amplificateur bas bruit permet d'amplifier le signal détecté avec un gain variable de 5 à 5000 afin d'attaquer avec un niveau correct l'entrée de la détection synchrone. Ce pré-amplificateur inclut des filtres en fréquences (passe-haut, passe-bas, ...). Le modèle utilisé provient de la société EG&G Princeton

Applied Research (modèle 5113 PRE-AMP). La sortie de celui-ci est reliée à la détection synchrone (EG&G Princeton Applied Research - modèle 5110 Lock-in Amplifier).

5.3.5.3 Détection synchrone

La détection synchrone [143] est un procédé utilisé lorsque le signal à mesurer est faible et noyé dans du bruit, qui peut être soit du bruit aléatoire (non cohérent), par exemple le bruit thermique du détecteur et des amplificateurs, soit du bruit périodique (cohérent) tel que les inductions parasites dues au réseau électrique.

Ici, toutes les précautions sont prises pour supprimer le bruit cohérent : blindage des câbles, suppression des boucles de masse, . . . Le bruit superposé à notre signal est donc principalement du bruit aléatoire, et majoritairement du bruit thermique lié au détecteur et amplificateurs.

Considérons le signal à un instant t , sans modulation. Ce signal correspond à la tension délivrée par le photodétecteur qui est proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue, c'est donc un signal continu (fréquence nulle). Supposons que ce signal très basse fréquence occupe une bande spectrale réduite $(-\Delta B, +\Delta B)$. Ce signal est noyé dans du bruit à plus large bande. De plus le bruit généré par les appareillages électroniques est un bruit dit en $1/f$ (voir figure 5.18).

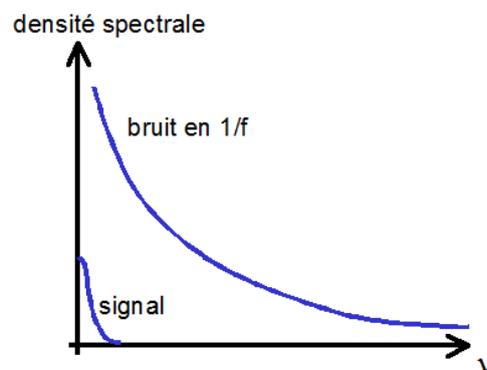


FIG. 5.18 – Le signal à mesurer est un signal à très basse fréquence centrée autour de la fréquence nulle avec une étendue spectrale $\pm\Delta B$ noyé dans un bruit dit en $1/f$.

Si l'on fait subir au signal une translation en fréquence de façon à amener sa fréquence centrale (qui est nulle) jusqu'à ν_0 (fréquence de modulation) (dans notre cas par l'intermédiaire d'un hâcheur mécanique), le bruit en $1/f$ sera, dans cette zone, très diminué. Ainsi pour éliminer le bruit qui dégrade le signal il suffira de réaliser un filtre sélectif de largeur $2\Delta B$, ce filtre étant beaucoup plus simple à réaliser autour d'une fréquence ν_0 que de la fréquence nulle.

Le principe de fonctionnement de l'amplificateur à détection synchrone est résumé par le schéma simplifié 5.19.

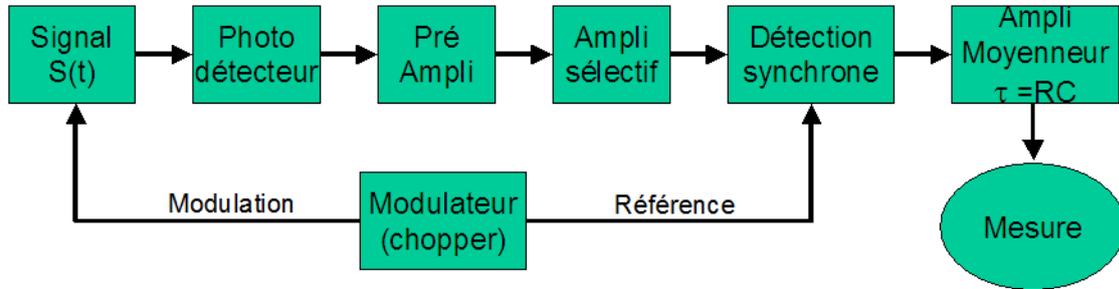


FIG. 5.19 – Synoptique de fonctionnement d'un amplificateur à détection synchrone.

Le signal optique à mesurer $S(t)$ est modulé en intensité par un chopper à la fréquence ν_0 . Ce signal modulé passe par un pré-amplificateur afin d'augmenter le niveau pour entrer dans un amplificateur sélectif, qui amplifie ν_0 , le signal est ensuite dirigé vers une détection synchrone qui démodule ce signal, puis il est filtré par un amplificateur moyennneur de constante de temps $\tau = RC$.

5.3.5.4 Etalonnage de la chaîne de détection

Dans la partie qui suit nous allons nous intéresser aux caractéristiques de notre source à DFG et en particulier à la puissance optique émise. Il est donc essentiel de connaître le comportement de la chaîne de détection utilisée.

La figure 5.20 présente l'évolution de la réponse du MCT (V/W) en fonction du courant de polarisation (A). Les points correspondent aux données du constructeur. La courbe rouge est un ajustement obtenu à partir de ces points. Afin de limiter le bruit cohérent, le courant de polarisation du MCT est fourni par une pile 9 V (6LR61) plutôt que par un transformateur secteur. Le courant moyen de polarisation mesuré avec cette source est de 8,4 mA. A partir de la courbe 5.20 on en déduit la réponse du MCT dans les conditions expérimentales : $1,6 \cdot 10^3$ V/W. C'est cette valeur de la réponse qui sera utilisée dans toute la suite de ce manuscrit pour déterminer la puissance optique générée par notre source.

La figure 5.21 montre la courbe d'étalonnage de l'amplificateur à détection synchrone. Une source de tension sinusoïdale (référence) a été connectée à l'entrée de la détection synchrone et les valeurs mesurées par celle-ci ont été relevées et comparées aux valeurs de référence. On constate que la réponse de la détection synchrone est bien linéaire et les valeurs mesurées sont très proches des valeurs de référence.

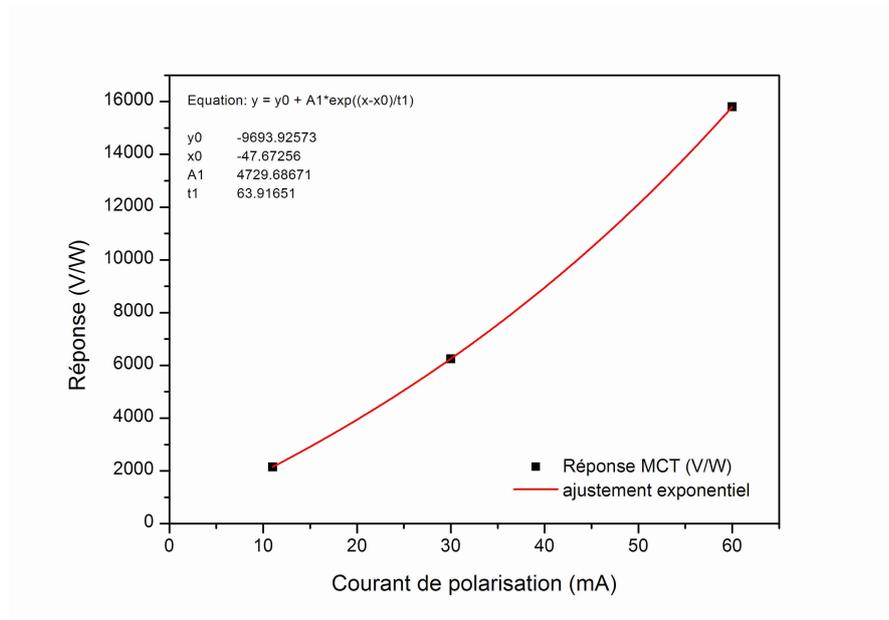


FIG. 5.20 – Détectivité du détecteur MCT en fonction du courant de polarisation.

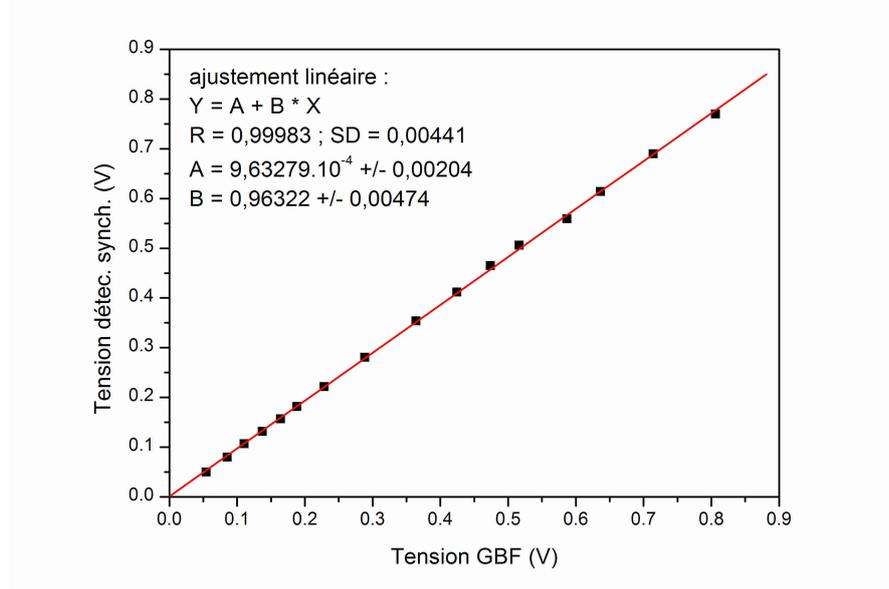


FIG. 5.21 – Etalonnage de la détection synchrone.

5.4 Caractéristiques de la source à DFG

Dans cette partie caractérisation de la source, nous allons tout d'abord détailler le principe de l'accordabilité en fréquence, puis nous nous intéresserons à l'efficacité de conversion obtenue avec notre configuration expérimentale et expliciterons l'optimisation de ce paramètre. Enfin pour terminer cette caractérisation nous présenterons la mesure du rayon de ceinture (waist) du faisceau idler généré ainsi que de la fonction d'appareil de notre source avant de résumer les caractéristiques excellentes de la source développée ici.

5.4.1 Accordabilité en fréquence

Une propriété essentielle que doit posséder une source laser pour son application comme source d'un spectromètre est son accordabilité en fréquence. Nous allons donc démontrer ici que la source développée dans ce travail permet de couvrir une large gamme spectrale (grande couverture spectrale) et de réaliser des balayages en fréquence avec une grande résolution (accordabilité fine).

5.4.1.1 Principe de l'accordabilité

Les périodes de modulations inscrites dans le cristal sont définies à partir de l'équation 5.38. Par la dépendance thermique de l'indice de réfraction du cristal, l'adaptation des vitesses de phase peut être vérifiée pour différentes longueurs d'onde de pompage en sélectionnant une période Λ_0 donnée et en ajustant la température du cristal (voir équation 5.43).

A des longueurs d'onde signal et pompe fixées et une période de modulation Λ_0 sélectionnée, la température du cristal doit être ajustée de manière à optimiser le processus de génération de différence de fréquences, c'est-à-dire atteindre $\Delta k_{QAP} = 0$.

En pratique, la sélection de la longueur d'onde émise par différence de fréquences est réalisée par le choix de la longueur d'onde du laser signal, qui est accordable continûment de 1543 à 1601 nm (voir chapitre 4, paragraphe 4.5), le laser pompe étant fixé à 1062,6130 nm. La puissance générée est alors maximisée par l'optimisation de la température du cristal de manière à vérifier l'équation 5.43.

Les périodes de modulation utilisables Λ_0 à la température ambiante ont été choisies de manière à ce que l'équation 5.43 soit vérifiée.

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i = \frac{2\pi}{\Lambda_0 \cdot \gamma(T)} \quad (5.43)$$

où $\gamma(T)$ est la fonction de dilatation thermique du cristal LiNbO_3 .

Cette équation 5.43 permet de calculer à la température ambiante les périodes s'approchant au mieux de l'adaptation des vitesses de phase pour la gamme spectrale couverte par le laser signal : $\Lambda_0 = 29,7, 29,9$ et $30,1 \mu\text{m}$.

Quand la longueur d'onde signal est modifiée, le désaccord de phase l'est également, c'est-à-dire le terme de gauche dans l'équation 5.43. Pour compenser ce désaccord, il faut modifier la température du cristal et si nécessaire changer de période de modulation, ce qui revient à modifier le terme de droite dans l'équation 5.43. En raison de la dépendance thermique de LiNbO_3 (équations 5.39 et 5.42), ce désaccord est compensé par la variation de la distance optique pour les différents rayons laser et plus faiblement par la variation de la période de modulation. Mais si le désaccord de phase est trop important, en raison d'une forte modification de la longueur d'onde signal (de quelques nanomètres), alors ce désaccord ne peut plus être compensé uniquement par la variation de la température du cristal. Dans ce cas, le cristal est translaté perpendiculairement à la direction de propagation des ondes pompe et signal afin de sélectionner un canal Λ voisin. La longueur d'onde à générer est donc tout d'abord obtenue en sélectionnant le canal approprié du cristal puis en ajustant la température.

La figure 5.22 montre quel canal doit être sélectionné pour obtenir la longueur d'onde idler désirée et comment doit être ajustée la température du cristal pour optimiser la puissance générée. Chacune de ces deux courbes présente l'accordabilité en fréquence pour la période Λ sélectionnée obtenue en variant la température. Les valeurs Λ_0 , notées sur la figure, sont les valeurs des modulations à la température ambiante, c'est-à-dire à 25°C .

Le cristal de LiNbO_3 périodiquement polarisé (PPLN) utilisé comporte 14 périodes différentes juxtaposées les unes à côté des autres. D'après les données du constructeur, ces périodes vont de $28,2$ à $31 \mu\text{m}$ par pas de $0,2 \mu\text{m}$. D'après le calcul, seules les périodes $\Lambda_0 = 29,7, 29,9$ et $30,1 \mu\text{m}$ correspondent à la gamme spectrale utilisée ici. Ainsi nous n'avons représenté sur cette figure 5.22 que les canaux permettant la meilleure optimisation de la puissance idler générée.

En première approximation on peut considérer les courbes d'accord de phase par la température comme étant linéaire, ainsi il est possible de définir un taux d'accord en longueur d'onde de l'idler par la température : environ $2,15 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ soit $2 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$. Une variation de 50 à 180°C , soit une plage de température de 130°C , permet donc une variation spectrale de l'idler sur 280 nm ($\sim 260 \text{ cm}^{-1}$).

Ainsi une seule des deux périodes, $\Lambda_0 = 29,9 \mu\text{m}$, combinée à une variation de température du cristal de 50 à 180°C et une accordabilité continue du laser signal de 1543 à 1601 nm permet de générer un rayonnement par différence de fréquences

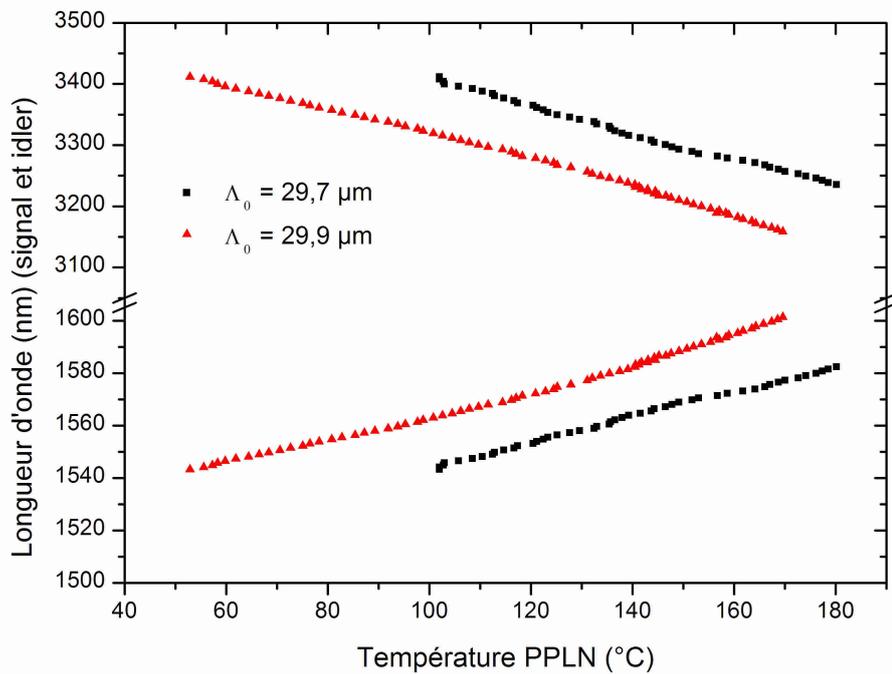


FIG. 5.22 – Courbes d'accord de phase pour deux canaux du PPLN. Les longueurs d'onde du laser signal et de l'onde idler résultant du processus DFG sont représentées comme une fonction de la température du cristal permettant de générer la puissance idler maximale possible. Les deux courbes correspondent à deux périodes de modulation différentes, où Λ_0 est la valeur à la température ambiante (25°C).

couvrant l'ensemble de la gamme spectrale allant de 3,15 à 3,43 μm (soit 2915 à 3175 cm^{-1}) sans interruption.

En pratique, la courbe 5.22 est utilisée pour déterminer le couple [longueur d'onde signal ; température du cristal] qui va permettre la génération efficace de la longueur d'onde idler désirée : on reporte la valeur de l'idler sur le graphique et les intersections avec les courbes nous donnent la longueur d'onde signal à ajuster et la température du cristal à adopter.

5.4.1.2 Couverture spectrale

Aussi pour qu'une longueur d'onde soit utilisable, il ne faut pas seulement qu'elle soit générable mais il faut aussi s'assurer que la puissance générée à cette longueur d'onde soit suffisante pour l'application en vue. C'est-à-dire qu'il faut chercher à atteindre le maximum d'efficacité de conversion sur toute la couverture spectrale : la puissance maximale doit être générable sur l'ensemble de la gamme.

La figure 5.23 montre l'évolution de la puissance générée sur l'ensemble de la gamme spectrale couverte par la source.

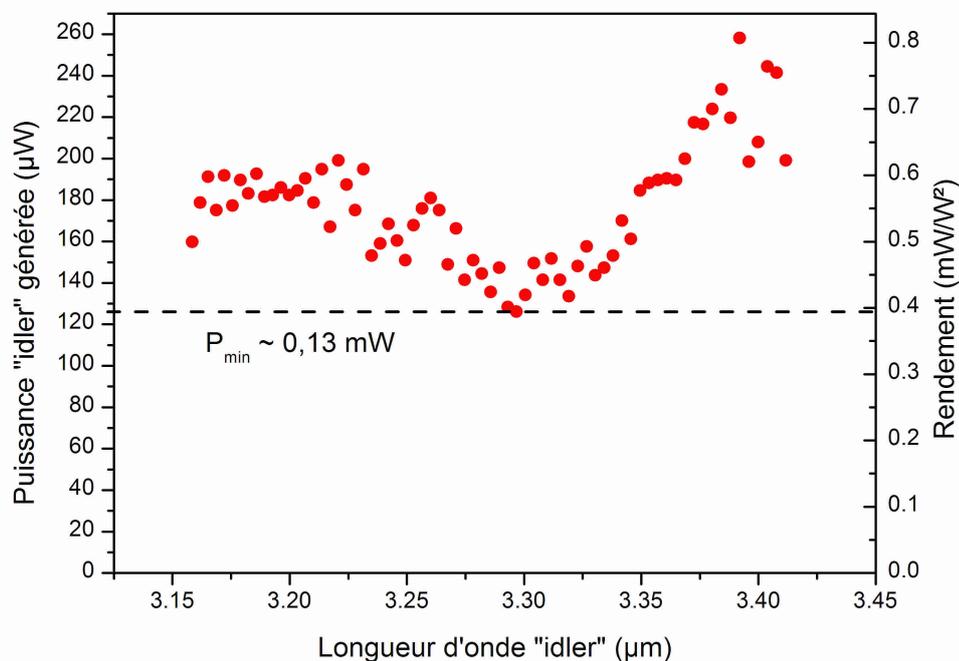


FIG. 5.23 – Couverture spectrale du rayonnement généré par DFG.

Comme le montre ce graphique, notre source à DFG permet d'atteindre toutes les longueurs d'onde comprises entre 3,15 μm et 3,43 μm (2915 - 3175 cm^{-1}). On

constate une légère dépendance de la puissance de l'idler avec la longueur d'onde. La puissance minimale générée est de l'ordre de 0,13 mW pour des puissances des ondes pompe et signal respectivement de 515 mW et 630 mW. Cette puissance supérieure à la centaine de microwatts devrait être suffisante pour l'utilisation de méthodes de détection ultrasensible telles que la détection multipassage et même la CRDS [144]. Toute la gamme spectrale est donc utilisable dans des applications spectroscopiques.

5.4.1.3 Bande passante et balayage fin en fréquence

Accordabilité fine : Pour être utilisable comme source laser d'un spectromètre, le rayonnement généré par DFG doit être accordable finement en fréquence. Son accordabilité fine est directement liée à l'accordabilité des lasers de pompage. Ici le laser à fibre dopée ytterbium, l'onde pompe, est fixe tandis que le laser à fibre dopée erbium, l'onde signal, est réglable en fréquence. Nous avons vu le comportement de ce dernier dans la partie 4.5. Il permet de balayer la longueur d'onde continûment sur 0,8 nm, soit environ 100 GHz avec une résolution moyenne de 30 MHz. Nous allons voir ici comment est transférée cette accordabilité dans le domaine du proche infrarouge ($\sim 1,55 \mu\text{m}$) vers l'infrarouge moyen ($\sim 3 \mu\text{m}$).

La figure 5.24 présente la dépendance spectrale de la puissance générée par DFG lors de l'accord en longueur d'onde du laser EDFL. Les différentes courbes correspondent à différentes températures du cristal : 127,3, 150 et 175 °C. A température du cristal fixée, la variation de la longueur d'onde du laser signal (EDFL) engendre la variation de la longueur d'onde générée (idler). Mais la température étant fixée, l'adaptation des vitesses de phase n'est obtenue que pour une unique longueur d'onde, notée pour chaque température $\lambda_{idler}(P_{max})$.

La longueur d'onde au maximum de la puissance DFG, mais aussi la largeur à mi-hauteur (FWHM) de ces courbes [145], dépendent de la température du cristal. Cette largeur est définie comme la largeur d'adaptation de phase, ou bande passante utilisable, qui est définie comme la bande spectrale permettant d'obtenir une variation de l'efficacité de conversion inférieure à 3 dB par rapport à sa valeur maximale. On considère que si l'on se place à l'intérieur de cette bande passante l'adaptation des vitesses de phase n'est pas trop dégradée et permet de générer une puissance suffisante pour l'application spectroscopique. Ainsi pour réaliser des balayages fins en fréquence, il n'est pas nécessaire de modifier la température du cristal. Il suffit de se placer à la température T_0 qui va générer la longueur d'onde idler centrale λ_0 et de balayer le laser à fibre dopée erbium afin de réaliser un balayage sur $\Delta\lambda$ autour de λ_0 .

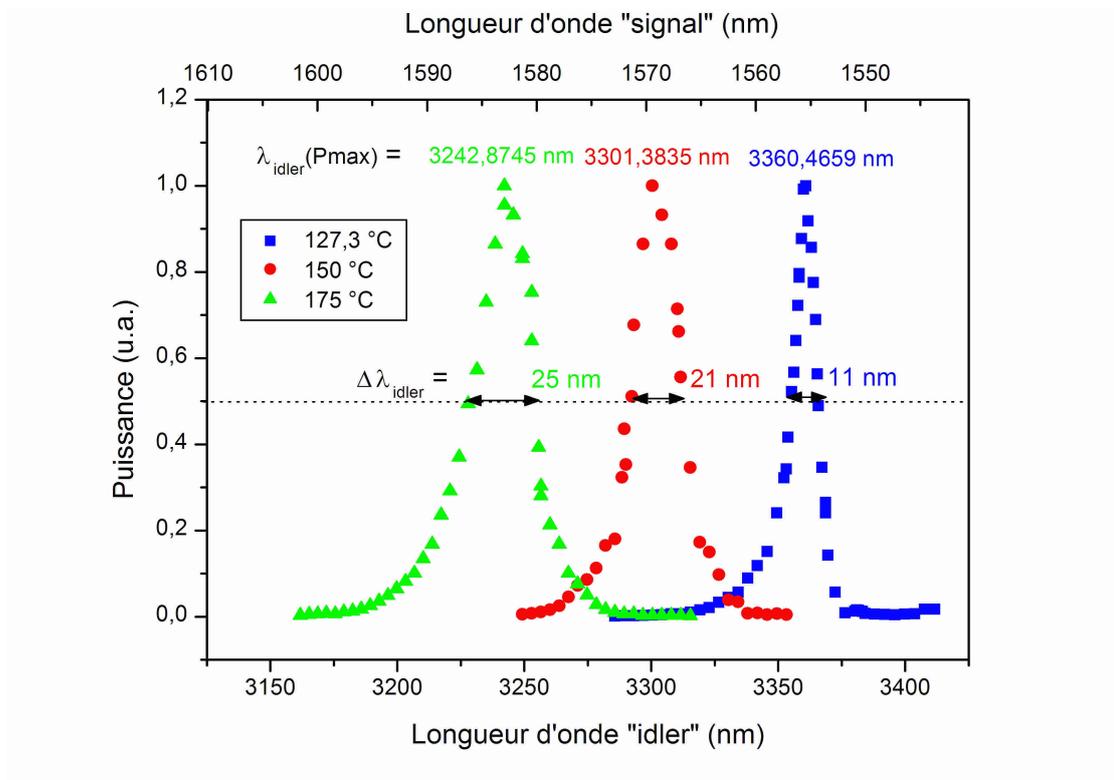


FIG. 5.24 – Bande passante du rayonnement idler ($\Delta\lambda_{idler}$) pour trois températures différentes du cristal PPLN.

Bande passante : La figure 5.24 donne les largeurs $\Delta\lambda_{idler}$ en fonction de la température. Elle évolue de 11 à 25 nm (soit 9,5 à 12,1 cm^{-1}). Ces largeurs sont donc largement suffisantes pour réaliser l'acquisition d'un spectre moléculaire « large bande », les largeurs Doppler dans cette gamme de fréquence étant de l'ordre de 200 MHz, soit $7,4 \cdot 10^{-3}$ nm ($\sim 7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}).

Des études de la dépendance en température de la bande passante de la génération de différence de fréquences dans un PPLN ont été conduites par Tang et al. [145] montrant une relativement forte influence de la température sur la bande passante.

Fejer et al. [146] a déterminé la relation permettant de calculer la bande passante dans l'approximation $\omega_s = \omega_p = \omega_i/2$, cas particulier de la génération de seconde harmonique (SHG) qui implique $n_s = n_p$, en se basant sur un développement en séries de Taylor du désaccord de phase Δk induit par la variation de la longueur d'onde. L'efficacité de conversion d'un processus DFG est gouvernée par la valeur du terme de désaccord de phase $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$. En conséquence, la bande passante de conversion limite (c'est-à-dire donnant une variation d'efficacité de conversion diminuée au maximum de 3 dB de sa valeur maximale) est donnée par la condition sur Δk suivante :

$$\left| \frac{\Delta k L}{2} \right| < 0,4429\pi \quad (5.44)$$

où L est la longueur du cristal PPLN.

La variation de la longueur d'onde n'ayant aucun effet sur la périodicité de la structure, la seule contribution à la variation de Δk est liée à la dispersion du milieu : $k_i - 2k_s = 4\pi(n_i - n_s)/\lambda$ (limite SHG). L'influence sur la bande spectrale s'écrit alors :

$$\Delta\lambda = \frac{0,4429\lambda}{L} \left| \frac{n_i - n_s}{\lambda} + \frac{\partial n_s}{\partial \lambda} - \frac{1}{2} \frac{\partial n_i}{\partial \lambda} \right|^{-1} \quad (5.45)$$

Les indices de réfraction et la dispersion peuvent être calculés numériquement à partir de l'équation de Sellmeier 5.39 et leur dépendance avec la température est donnée par la relation 5.40.

L'analyse de la relation 5.45 montre que la bande passante augmente quand la longueur d'onde du signal λ_s augmente du fait de la diminution de la dispersion. LiNbO_3 présente une dispersion normale dans la bande 1,5 μm , $\partial n/\partial \lambda < 0$. Aussi à l'aide du graphique 5.22 nous avons vu que l'augmentation de la longueur d'onde signal induisait une augmentation de la température du cristal afin de conserver l'accord de phase, et à par conséquent la variation de la longueur d'onde idler.

En conclusion, l'évolution avec la température de la bande passante observée sur le graphique 5.24 est liée en fait à la variation de la dispersion du milieu LiNbO_3 .

La fonction 5.45 est une fonction croissante de la longueur d'onde signal, donc implicitement de la température. La largeur FWHM augmente donc avec la température du cristal.

5.4.2 Efficacité de conversion

5.4.2.1 Définition

Un processus non linéaire est généralement caractérisé par son efficacité de conversion η (ou rendement). Ce paramètre est le rapport de la puissance sortante P_{out} à la longueur d'onde voulue (ici générée par DFG) sur la puissance incidente. Dans le cas de la DFG, deux expressions de l'efficacité de conversion peuvent être définies :

$$\eta_s = \frac{P_{out}}{P_s} \quad (5.46)$$

$$\eta_p = \frac{P_{out}}{P_p} \quad (5.47)$$

où : η_s , η_p , P_s et P_p sont respectivement l'efficacité de conversion du signal, l'efficacité de conversion de la pompe, la puissance incidente du signal, la puissance incidente de la pompe.

L'efficacité de conversion traduit comment la lumière incidente qui traverse un cristal non linéaire de longueur L est convertie en rayonnement DFG. Elle permet ainsi de comparer les performances de différents systèmes à DFG.

L'efficacité de conversion dans le cas du processus de génération de différence de fréquences a été étudiée par Boyd et Kleinman [147] en 1968, cette étude est basée sur les champs électriques générés par deux faisceaux gaussiens focalisés. Dans le cas de deux faisceaux gaussiens colinéaires, avec des puissances P_p et P_s aux fréquences respectives ω_p et ω_s , dont les rapports confocaux sont identiques $b = k_p \cdot W_{0p}^2 = k_s \cdot W_{0s}^2$ (où W_0 est le rayon de ceinture du faisceau), la puissance générée par DFG P_i à la fréquence ω_i s'écrit (dans le cas d'un accord de phase parfait, $\Delta k = 0$) [135, 147, 148] :

$$P_i = \frac{(16 \cdot \pi \cdot \omega_i)^2}{c^3} \frac{d_{eff}^2}{n_i \cdot n_s \cdot n_p} \frac{h(\mu, \xi, \alpha)}{(k_s^{-1} + k_p^{-1})} L \cdot P_p \cdot P_s \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot L}{2}\right) \quad (5.48)$$

où : c est la vitesse de la lumière dans le vide, n l'indice de réfraction, L la longueur du cristal, d_{eff} le coefficient non linéaire effectif défini ici par $d_{eff} = (2/\pi)d_{33}$ et α le coefficient d'absorption du milieu non linéaire.

La fonction de focalisation $h(\mu, \xi, \alpha)$ détermine l'efficacité de conversion relative du processus DFG (la position de focalisation optimale étant supposée au centre

du cristal) :

$$h(\mu, \xi, \alpha) = \frac{1}{2 \cdot \xi} \cdot \int_0^\xi \int_0^\xi \frac{\exp(\frac{b \cdot \alpha}{4}(\tau - \tau'))}{1 - \frac{i}{2} \cdot (\frac{1+\mu}{1-\mu} + \frac{1-\mu}{1+\mu}) \cdot (\tau - \tau') + \tau \cdot \tau'} d\tau d\tau' \quad (5.49)$$

avec $\mu = k_p/k_s$ et le paramètre de focalisation $\xi = L/b$ qui est le rapport de la longueur du cristal sur la dimension transverse des faisceaux signal et pompe.

L'équation 5.48 montre les propriétés typiques d'un processus paramétrique à trois ondes :

- la puissance générée par DFG est proportionnelle à la figure de mérite $d_{eff}^2/(n_i n_s n_p)$
- la puissance de sortie augmente linéairement avec le produit des puissances incidentes
- la puissance générée dépend de la fonction de focalisation $h(\mu, \xi)$. Dans le cas de faisceaux faiblement focalisés, $\xi \sim 0$ cette fonction se résume à $h \sim \xi$, et la puissance DFG est alors proportionnelle à L^2 . Dans le cas de faisceaux gaussiens focalisés, la fonction h montre une valeur optimale autour de $\xi \sim 1,3$ (voir figure 5.25).

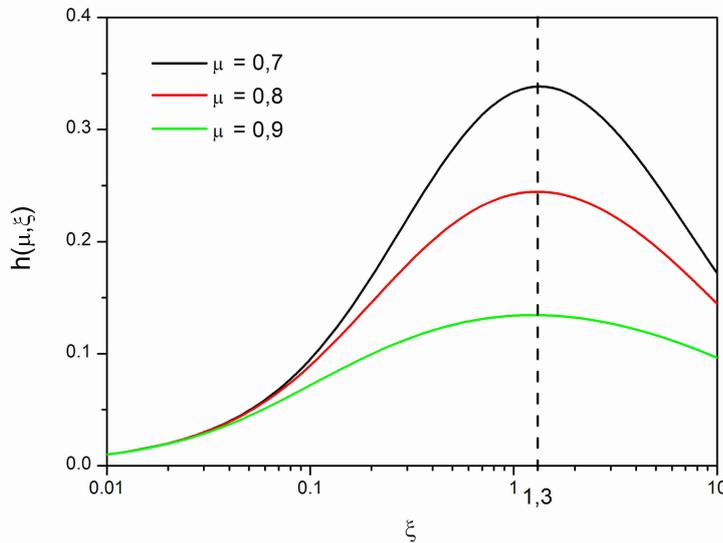


FIG. 5.25 – Représentation de la fonction de focalisation $h(\mu, \xi)$ qui relate l'efficacité de conversion relative du processus non linéaire dans le cas de faisceaux gaussiens focalisés. La fonction est optimale pour $\xi \sim 1,3$ [147].

Au regard de l'équation 5.48, la puissance générée, dans le cas de faisceaux incidents focalisés, est de la forme :

$$P_i \propto \omega_i^2 \cdot d_{eff}^2 \cdot L \cdot P_s \cdot P_p \cdot h(\mu, \xi) \quad (5.50)$$

Cette puissance P_i est proportionnelle au produit des puissances incidentes $P_s \cdot P_p$, à la longueur du cristal L , au carré de la fréquence générée ω_i^2 ($\omega_i = 2\pi\nu_i$), au coefficient non linéaire d_{eff} et à la fonction de focalisation $h(\mu, \xi)$.

Ainsi dans des conditions expérimentales définies, c'est-à-dire pour un cristal considéré, donc d_{eff} fixé, une fréquence générée ω_i fixée et des dimensions transverses de faisceaux choisies (valeur de h fixée), on peut définir une expression simple de l'efficacité de conversion permettant de caractériser un système DFG :

$$\eta = \frac{P_i}{P_p \cdot P_s} \frac{1}{L} \quad (5.51)$$

L'efficacité de conversion est ainsi la relation entre la puissance générée par le processus de différence de fréquences P_i et du produit des puissances incidentes de pompage $P_p \cdot P_s$ normalisée par la longueur du cristal L . η s'exprime en $\% / (\text{W} \cdot \text{cm})$, ou aussi $\text{mW} / (\text{W}^2 \cdot \text{cm})$.

A partir de l'équation 5.48, on peut déterminer l'expression théorique de l'efficacité de conversion [147, 139] :

$$\eta = \frac{32\pi^2}{\epsilon_0 c} \frac{d_{eff}^2}{\lambda_i^2 n_i n_s \lambda_p + n_p \lambda_s} \frac{h(\mu, \xi)}{\quad} \quad (5.52)$$

On peut noter que pour définir cette expression du rendement, les hypothèses suivantes ont été réalisées :

- L'absorption des faisceaux pompe, signal et idler à l'intérieur du cristal est négligée.
- Les faisceaux lasers sont colinéaires et présentent un profil gaussien.
- Les faisceaux pompe et signal présente le même paramètre confocal b .

La première hypothèse qui consiste à négliger l'absorption dans le cristal non linéaire est justifiée. En effet, le cristal LiNbO_3 est transparent de 0,4 à 5,5 μm [134, 140] et les faisceaux lasers ne le traversent qu'une seule fois ce qui implique une distance d'absorption très faible. Le coefficient d'absorption est environ constant sur la gamme spectrale de 0,4 à 3,8 μm , sa valeur, très faible, est de 0,002 cm^{-1} à 2 μm [136]. Pour une longueur de cristal de 50 mm, l'absorption est inférieure à 1 %.

La seconde hypothèse est également valable, les deux lasers à fibre émettant sur un mode TEM_{00} .

La dernière hypothèse suppose que les deux faisceaux incidents ont le même paramètre confocal.

5.4.2.2 Optimisation du rendement

Au regard de l'équation 5.48 et de la figure 5.25, on en déduit les paramètres qui influencent la valeur du rendement :

1. Plus on se déplace dans l'infrarouge « lointain », plus l'efficacité de conversion diminue.
2. Plus les longueurs d'onde de pompage sont éloignées l'une de l'autre, plus le rapport $\mu = k_s/k_p = (\lambda_p n_s)/(\lambda_s n_p)$ intervenant dans la fonction de focalisation h est faible et la fonction h prend alors des valeurs plus élevées profitant à l'amélioration de la puissance générée.
3. Plus le coefficient non linéaire du cristal utilisé est important, plus l'efficacité de conversion l'est également.
4. Un indice de réfraction de cristal élevé diminue l'efficacité de conversion.
5. Si la focalisation des faisceaux pompe et signal s'écarte de la valeur optimale, l'efficacité de conversion diminue.

Les points (1) à (4) cités ci-dessus sont dirigés par des considérations matérielles. Pour des sources lasers sélectionnées et un cristal choisi, ces paramètres ne peuvent plus être optimisés. Il convient donc de sélectionner correctement les éléments composant la source dès le départ.

Par contre le point (5) est un paramètre sur lequel on peut influencer relativement facilement. L'efficacité de conversion est optimisée en se plaçant au maximum de la fonction de focalisation h . Il est donc nécessaire de bien adapter la dimension des faisceaux incidents en choisissant correctement les distances focales des lentilles [149]. En effet cette fonction h tient compte de la focalisation des faisceaux incidents et donc de leurs dimensions transverses. La figure 5.25 montre l'évolution de cette fonction avec le paramètre ξ qui prend en compte le rayon de ceinture des faisceaux : $\xi = L/b$ où $b = kW_0^2$ avec W_0 le rayon de ceinture du faisceau considéré. Cette figure montre que pour un rapport de vecteurs d'onde k_p et k_s donné μ (fixé par le choix des lasers de pompage), la fonction présente un maximum pour une valeur de ξ autour de 1,3. Pour optimiser la puissance générée il faut choisir les rayons de ceinture des faisceaux incidents de façon à atteindre cette valeur de $\xi = 1,3$. La longueur du cristal étant de 50 mm, cette valeur de ξ est atteinte pour un paramètre confocal valant $b = 3,85$ cm, ce qui correspond à des rayons de ceintures de $54,88 \mu\text{m}$ pour le laser à fibre dopée ytterbium (pompe) et $67,02 \mu\text{m}$ pour le laser à fibre dopée erbium (signal). Dans notre configuration, $\mu = 0,67$ et $b = 3,85$ cm, la fonction h atteint une valeur optimale d'environ $h_{max} \approx 0,35$.

On peut noter aussi que les modes transverses des faisceaux de pompage jouent un rôle important dans le couplage des ondes en interaction [150]. Un faisceau de mode TEM_{11} va dégrader fortement l'efficacité de conversion non linéaire d'un facteur supérieur à 2 par rapport à un couplage de modes TEM_{00} . Il est donc impératif de sélectionner des sources laser de pompage oscillant sur un mode TEM_{00} .

5.4.2.3 Efficacité de conversion de notre système

L'efficacité de conversion dépendant de la fréquence générée, nous avons réalisé nos mesures pour déterminer le rendement de notre système en sélectionnant le centre de la gamme spectrale de notre source, vers 3280 nm soit 3049 cm^{-1} .

La figure 5.26 montre l'évolution de la puissance idler P_i générée en fonction du produit des puissances pompe et signal $P_p.P_s$. Les valeurs P_i sont converties en puissance optique à partir de la tension fournie par le détecteur MCT. La détectivité D est de $1,6.10^3 \text{ V/W}$ dans les conditions de nos mesures. Ces mesures sont corrigées des pertes par réflexion de Fresnel sur la face de sortie du cristal, de la transmission du filtre au Germanium bloquant les faisceaux de pompe se dirigeant vers le détecteur et de la transmission de la fenêtre en ZnSe du détecteur. Dans cette gamme de fréquence la transmission du filtre Ge est de 40 % et celle de la fenêtre en ZnSe est de 30 %. La transmission par la face de sortie du cristal, évaluée à partir des relations de Fresnel, est de 87 %.

La puissance maximale mesurée et corrigée de ces pertes est d'environ 0,220 mW, à 3280 nm, pour des puissances pompe et signal respectivement de 516 mW et 634 mW. Cette puissance générée correspond à une efficacité de conversion de l'ordre de $0,580 \text{ mW/W}^2$, soit $0,012 \text{ \%/(W.cm)}$, valeur comparable à celle obtenue par d'autres équipes [151].

Une première solution simple pour augmenter la puissance générée serait d'augmenter les puissances incidentes au cristal des deux lasers de pompage en réduisant les pertes d'insertion des composants fibrés ou en ajoutant un amplificateur à fibre [151] mais ces solutions n'augmenteront pas l'efficacité de conversion.

Selon l'équation 5.52, l'efficacité de conversion théorique dans la gamme 3,15 à 3,43 μm est comprise entre : 0,088 et 0,100 $\%/(W.cm)$.

Notre configuration atteint donc environ 15 % de la valeur théorique. Evidemment il est impossible d'atteindre la valeur théorique calculée ici mais il est possible d'améliorer le rendement obtenu expérimentalement. Certaines équipes annoncent des efficacités atteignant $\sim 50 \%$ de la valeur théorique [139, 144].

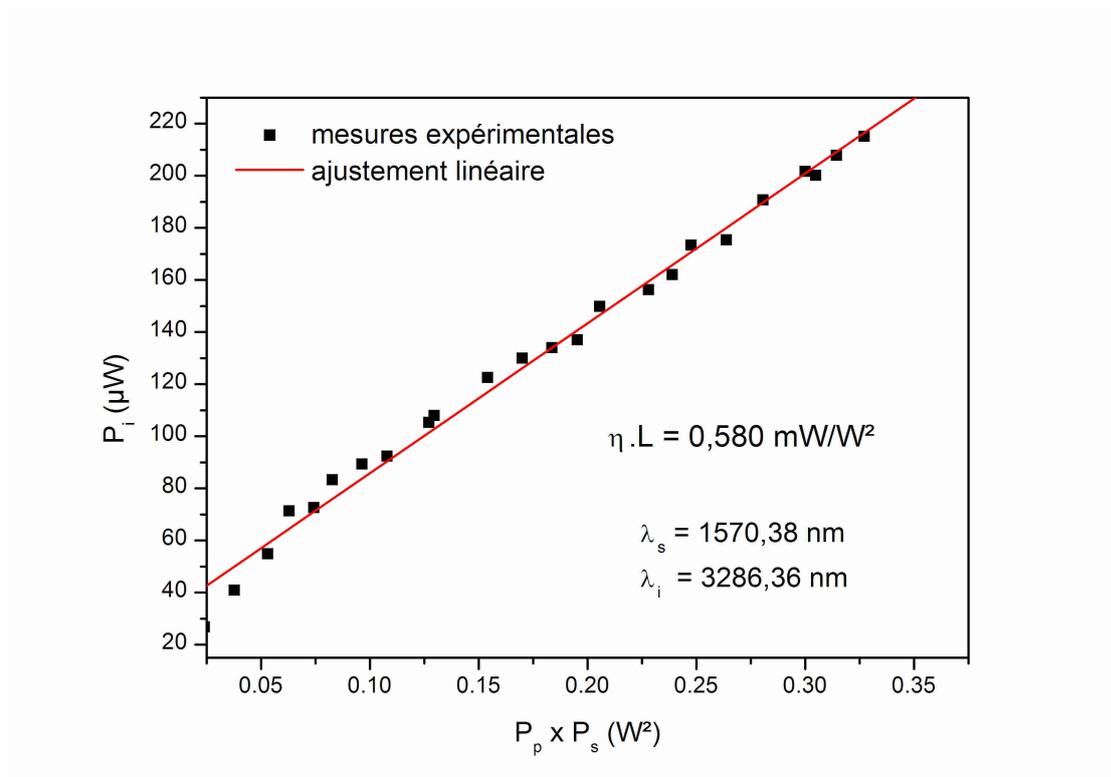


FIG. 5.26 – Evolution de la puissance générée P_i en fonction du produit des puissances incidentes $P_p \cdot P_s$.

Cet écart entre théorie et expérience peut s'expliquer par les hypothèses suivantes :

- L'absorption du cristal n'est en réalité pas négligeable et diminue l'efficacité de conversion,
- Les lentilles ne sont pas parfaitement achromatiques, l'écart en longueur d'onde entre les deux lasers de pompage étant de l'ordre de 500 nm, les points de focalisation des deux faisceaux ne sont pas tous deux rigoureusement localisés au centre du cristal. Ceci induit un mauvais recouvrement spatial de la distribution de puissance conduisant à la diminution de l'efficacité de conversion. Ces lentilles peuvent également conduire à de légères aberrations de la forme des faisceaux qui est aussi une cause d'une baisse de rendement.
- Nous avons supposé que les paramètres confocaux de nos deux faisceaux étaient identiques, or en réalité ce n'est pas exact.
- La fonction de focalisation n'est pas parfaitement optimisée avec nos paramètres expérimentaux, conduisant également à une baisse de l'efficacité de conversion. Les distances focales sélectionnées, de 11 mm et 150 mm pour la collimation et la focalisation, conduisent à des paramètres confocaux ($b = kW_0^2$) qui s'écartent de la valeur optimale. Dans notre configuration expérimentale les rayons de ceinture après focalisation sont respectivement de 40,9 μm et 41 μm pour les lasers pompe et signal au lieu des 54,9 μm et 67 μm déterminés précédemment (paragraphe optimisation du rendement). Le paramètre ξ est donc de 2,34 pour la pompe et 3,47 pour le signal, ce qui donne à la fonction h une valeur d'environ 0,30 contre 0,35 pour l'optimum. Une focale de 220 mm à la place de 150 mm aurait été nécessaire pour atteindre les valeurs W_0 optimales mais des problèmes de compacité du montage ont fait que l'on a été contraint de choisir une lentille de 150 mm.
- Il faut également s'assurer que les dimensions des faisceaux à l'entrée du cristal soient inférieures à la dimension des canaux sous peine de dégrader l'efficacité de conversion. Avec notre configuration expérimentale, nous avons calculé des rayons de faisceaux à l'entrée du cristal valant 422 μm pour la pompe et 608 μm pour le signal. Les canaux présentent des dimensions de $500 \times 500 \mu\text{m}$. Une partie de l'écart de rendement par rapport à la valeur théorique s'explique donc par ces dimensions.
- Les imperfections de la modulation du coefficient non linéaire du cristal PPLN sont une cause importante de ce mauvais rendement [146]. En effet, un problème bien connu est que la polarisation dans un cristal de niobate de lithium n'est pas inscrite fortement sur toute l'épaisseur du cristal. C'est pour cette raison que l'épaisseur des cristaux PPLN commercialisés est limitée.

Pour des cristaux d'épaisseur typique de 500 μm , les structures périodiques ne sont généralement pas complètement inscrites dans toute l'épaisseur du cristal, leurs périodes peuvent varier au sein d'un canal Λ . Ces défauts ont des effets notables sur l'efficacité de conversion et la valeur maximale atteignable pour un processus de génération de différence de fréquences peut être calculée. Ces défauts conduisent à une dégradation de l'adaptation des vitesses de phases au sein du cristal et donc à une diminution de l'efficacité de conversion. Des investigations sont menées pour améliorer la polarisation du LiNbO_3 [152].

5.4.2.4 Stabilité du rayonnement émis

La figure 5.27 présente la variation temporelle de la puissance générée par conversion non linéaire avec notre système. La durée nécessaire à l'acquisition d'un spectre d'une largeur spectrale inférieure à $0,3 \text{ cm}^{-1}$, largement suffisante pour acquérir une raie nécessaire à la détection de traces, est de l'ordre de la dizaine de minutes (cette durée est limitée par la vitesse de balayage du laser EDFL, voir partie 4.5). On constate que l'écart-type par rapport à un ajustement linéaire sur l'évolution de la puissance est de $0,5 \mu\text{W}$ pour une puissance moyenne générée de l'ordre de $180 \mu\text{W}$. Notons que le bruit observé est quasiment à la limite du bruit numérique. La puissance générée est donc d'une assez grande stabilité et va permettre de limiter le bruit présent sur les spectres moléculaires enregistrés avec cette source. La variation oscillatoire de basse fréquence (période de l'ordre de 60 min) observée sur la figure 5.27 est attribuée à la régulation en température du four contenant le cristal PPLN.

5.4.3 Profil transverse du rayonnement idler

Le but de cette source à DFG étant le couplage à un moyen de détection ultrasensible telle que la CRDS, il est essentiel de connaître le profil transverse du rayonnement généré afin de réaliser l'adaptation de mode avec la cavité. Le profil transverse du faisceau idler a été mesuré pour différentes distances z par rapport au centre du cristal. La figure 5.28 présente le profil transverse du faisceau idler pour une distance $z = 22 \text{ cm}$ ainsi que le profil ajusté. On constate que le profil est de type gaussien, c'est donc un mode TEM_{00} . L'ajustement d'une fonction gaussienne sur ces profils permet de déterminer par le calcul donné à l'équation 5.53 [153] le rayon de ceinture W_0 du faisceau : $W_0 = 41,95 \mu\text{m}$.

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_R^2}} = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi W_0^2}\right)^2} \quad (5.53)$$

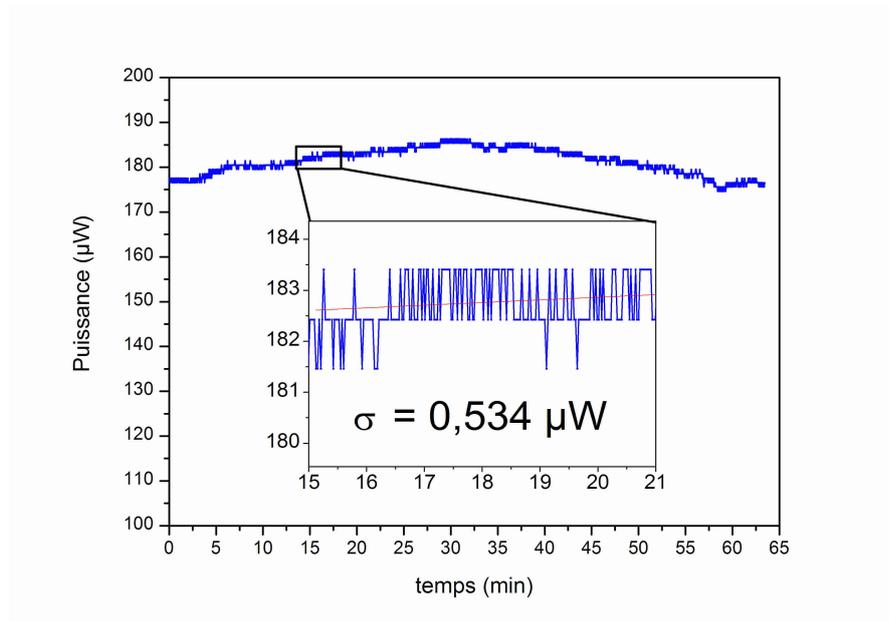


FIG. 5.27 – Evolution de la puissance idler générée au cours du temps. Le bruit observé est à la limite du bruit numérique induit par la digitalisation de la carte DAQ.

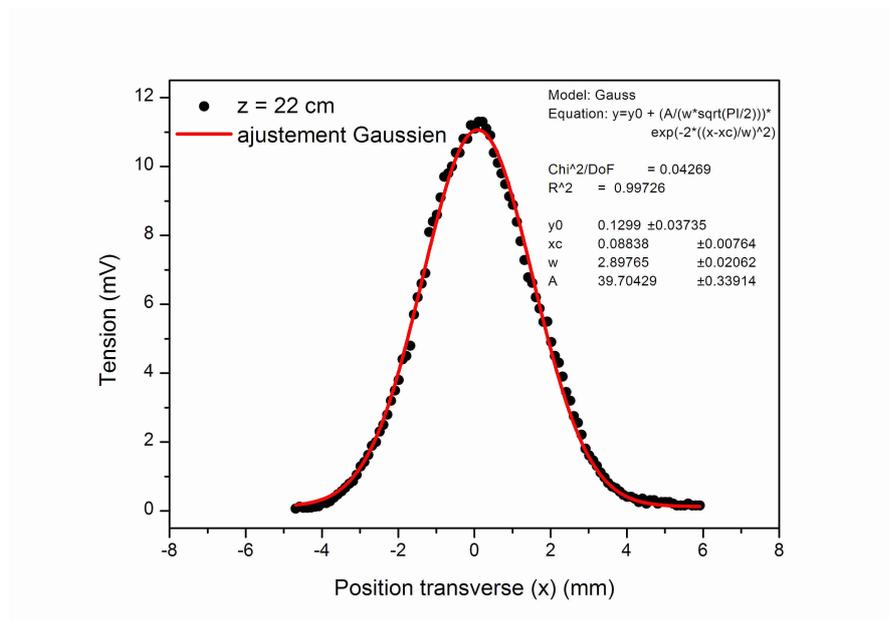


FIG. 5.28 – Profil transverse du faisceau idler mesuré à une distance $z = 22$ cm par rapport au centre du cristal. Un profil gaussien est ajusté sur la courbe expérimentale.

5.4.4 Pureté spectrale et fonction d'appareil

Il faut différencier deux aspects de largeur laser : la largeur spectrale instantanée, appelée pureté spectrale et la largeur spectrale utile, appelée fonction d'appareil de l'instrument. La pureté spectrale correspond à la largeur d'émission laser mesurée sur un temps très court, tandis que la fonction d'appareil prend en compte les variations rapides en fréquence du type « jitter ». C'est donc la fonction d'appareil plus que la pureté spectrale qui est à prendre en compte pour les applications spectroscopiques.

5.4.4.1 Mesure de la pureté spectrale

La pureté spectrale de la source à DFG est directement liée à celles des lasers de pompage. La largeur d'émission instantanée de l'idler générée est la convolution des largeurs des lasers EDFL et YDFL. Les données du constructeur (IPG) spécifient des largeurs d'émission de 0,5 MHz et 0,2 MHz respectivement pour le laser EDFL et YDFL. Nous avons vérifié la pureté spectrale de notre source EDFL par deux méthodes différentes.

Au cours du chapitre précédent nous avons réalisé la caractérisation du laser EDFL et en particulier nous avons déterminé sa largeur d'émission par injection dans une cavité de très haute finesse (paragraphe 4.4.2.2). Cette méthode nous a fournie une pureté spectrale de l'ordre de quelques kHz sur un temps de 100 μ s.

Un battement (hétérodynage) réalisé entre le laser EDFL et une source laser de fréquence très proche permet d'estimer la largeur spectrale instantanée du laser EDFL. Au cours de ce travail, nous avons réalisé deux expériences d'hétérodynage, avec deux sources différentes :

- Dans la seconde partie (voir partie II, paragraphe 4.4.2.1) une diode laser télécom a été mélangée au laser EDFL par l'intermédiaire d'un coupleur fibré. Une photodiode InGaAs rapide a été utilisée pour réaliser le battement et un analyseur de spectre permet de mesurer la largeur spectrale de cette note de battement. Le résultat du battement a permis de vérifier le fonctionnement en régime monomode longitudinal mais n'a pas permis de déterminer avec précision la pureté de l'EDFL. La note de battement donne une largeur correspondant à la convolution des deux lasers produisant le battement de l'ordre de 10 MHz, on attribue cette largeur à la diode utilisée pour réaliser l'expérience d'hétérodynage.
- Dans la première partie (voir partie I, paragraphe 2.2.2.2) une diode laser

à cavité étendue a été mélangée à la source EDFL de la même manière que l'expérience décrite précédemment. Une largeur globale pour les deux lasers de l'ordre de 1 MHz a pu être déterminée. En conclusion de ces deux mesures, on peut estimer la pureté spectrale du laser EDFL à une valeur inférieure à 1 MHz. Quant au laser YDFL, nous ne disposons pas de laser dont la fréquence d'émission permette de réaliser un battement. Mais la conception de ce laser étant identique à celle du laser EDFL, nous pouvons supposer que leurs puretés spectrales sont sensiblement les mêmes.

La pureté spectrale de l'onde idler étant le résultat de la convolution des deux largeurs lasers de pompage, sa valeur est donnée par la relation suivante :

$$\Delta\nu_{idler} = \sqrt{\Delta\nu_{EDFL}^2 + \Delta\nu_{YDFL}^2} \quad (5.54)$$

A partir des puretés spectrales de nos lasers à fibre déterminées précédemment (~ 1 MHz), on en déduit la largeur d'émission du rayonnement idler :

$$7 \text{ kHz} \leq \Delta\nu_{idler} \leq 1,4 \text{ MHz}$$

La pureté spectrale (FWHM) de la source à DFG est incluse dans cet intervalle, une valeur inférieure à 1,4 MHz est estimée. Rappelons que cette valeur est une mesure instantanée, elle ne tient donc pas compte des effets de variation rapide de fréquence liés au phénomène de « jitter » des lasers de pompage. Pour en tenir compte on définit la fonction d'appareil de la source, qui est la largeur spectrale utile du rayonnement.

5.4.4.2 Fonction d'appareil

La largeur spectrale utile ou fonction d'appareil est déterminée dans les conditions de fonctionnement réelles de l'appareil. Nous avons ainsi estimée cette valeur par méthode spectroscopique. Une transition de C_2H_4 a été enregistrée pour différentes pressions du gaz (voir paragraphe 6.3.3.2). La largeur lorentzienne de la raie en fonction de la pression du gaz permet de tracer une droite dont la pente est le coefficient d'auto-élargissement pour la transition considérée et l'ordonnée à l'origine (à $P_{C_2H_4} = 0$) donne directement la fonction d'appareil [2]. La figure 5.29 montre la droite obtenue. La fonction d'appareil (FWHM) déterminée par cette méthode est de 3,26 MHz. L'ordre de grandeur des largeurs Doppler dans la gamme spectrale couverte par cette source étant de 200 MHz, la fonction d'appareil pourra être négligée.

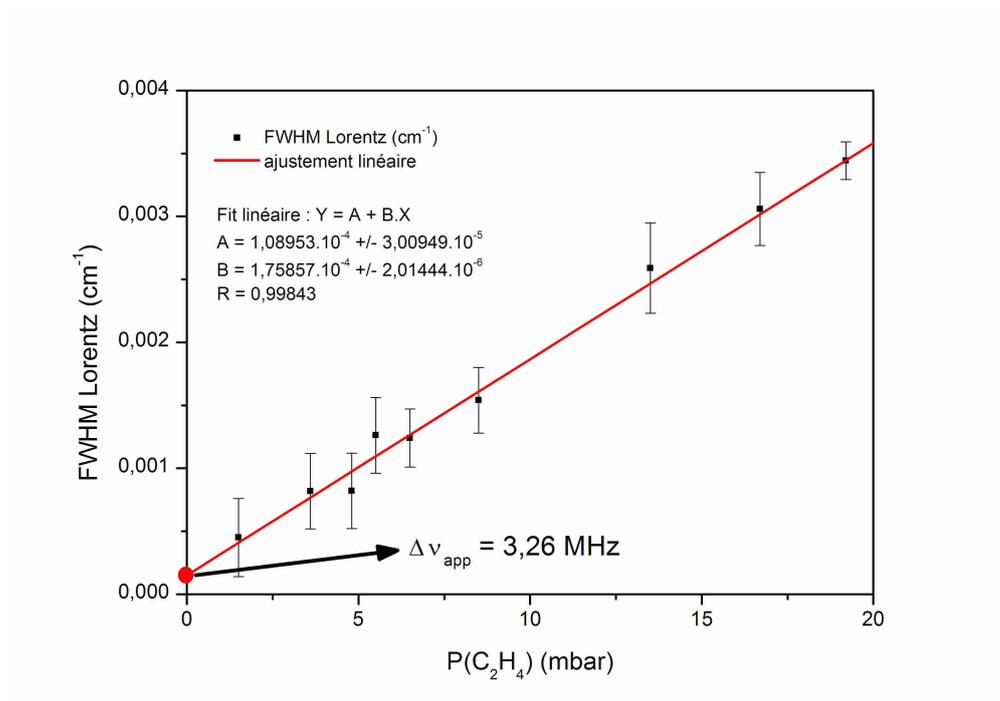


FIG. 5.29 – Détermination de la fonction d'appareil de la source à DFG par voie spectroscopique. La droite d'auto-élargissement d'une transition d'éthylène a été tracée, l'ordonnée à l'origine représente la fonction d'appareil recherchée. Une valeur de 3,26 MHz a été déterminée.

5.4.5 Résumé des caractéristiques de notre source à DFG

Le tableau 5.6 résume les caractéristiques de notre source à DFG et les compare à celles d'autres sources disponibles dans la même gamme spectrale [16]. On constate que bien que le moyen infrarouge soit accessible par les lasers à diodes (DL), à cascades quantiques (QCL) ou encore les oscillateurs paramétriques optiques (OPO), chaque type de laser souffre d'un ou plusieurs inconvénients pratiques :

- DL : accordabilité spectrale sans saut de mode restreinte (1 à 2 cm^{-1}) et nécessité de refroidissement à la température de l'azote liquide pour le fonctionnement en mode continu au delà de 3 μm .
- QCL : couverture spectrale limitée (3 à 5 cm^{-1}) et disponible uniquement pour les longueurs d'onde supérieures à 4 μm .
- OPO : manque d'accordabilité ($\sim 0,05 \text{ cm}^{-1}$) et difficulté de stabilisation de la cavité.

	notre source	DL	QCL	OPO
Couverture spectrale (cm^{-1})	260	~ 100	3 - 5	~ 1000
Accordabilité fine (cm^{-1})	3,5	~ 1	3 - 5	$\sim 0,05$
Puissance (mW)	0,2	0,1 - 0,5	10 - 200	~ 100
Pureté spectrale (MHz)	$7 \cdot 10^{-3}$ - 1,4	~ 1	~ 1	$< 0,15$
Profil du faisceau	TEM₀₀	elliptique	elliptique	TEM ₀₀
Temp. de fonctionnement	ambiante	azote liq.	azote liq.	ambiante

TAB. 5.6 – Comparaison des caractéristiques de notre source à DFG à celles d'autres sources laser disponibles dans la même gamme spectrale. DL = Diode Laser, QCL = Laser à Cascade Quantique, OPO = Oscillateur Paramétrique Optique.

Ainsi la source cohérente obtenue par DFG en régime continu constitue une excellente source laser qui fonctionne à température ambiante et qui présente des avantages uniques : large accordabilité et grande couverture spectrale (2915 - 3175 cm^{-1}), ce qui permet d'effectuer une détection plus sensible et plus sélective des polluants en choisissant les longueurs d'onde appropriées avec une seule source. Ces avantages rendent la source à DFG une excellente alternative aux sources DL, QCL et OPO.

5.5 Conclusion

Après avoir exposé les principes de l'optique non linéaire nécessaires à la compréhension du processus de la génération de différence de fréquences et du quasi-accord de phase, nous avons présenté le développement et la caractérisation

d'une source laser rayonnant dans l'infrarouge moyen. Cette source a été réalisée en conjuguant des moyens de pointe : les lasers à fibre, le cristal en quasi-accord de phase (PPLN) et tous couplages lasers fibrés. Deux lasers à fibre sont mélangés dans un cristal de LiNbO_3 périodiquement polarisé par l'intermédiaire d'un multiplexeur à fibre optique afin de produire un rayonnement dans l'infrarouge à la différence de fréquences des lasers mélangés. Cette source offre une puissance de sortie optique de l'ordre de 0,2 mW en régime continu dans la gamme spectrale 3,15 - 3,43 μm (2915 - 3175 cm^{-1}) avec une accordabilité fine sans saut de mode de 3,5 cm^{-1} . Cette accordabilité sans saut de mode de 3,5 cm^{-1} est très attractive pour la détection de certaines molécules lourdes qui présentent un spectre relativement dense en transitions moléculaires.

Cette source à DFG permet de réaliser un instrument laser compact fonctionnant à température ambiante pour la spectroscopie et la détection de traces de gaz d'intérêt atmosphérique.

Chapitre 6

Performances du spectromètre basé sur la source à DFG

6.1 Introduction

Pour de nombreuses applications en spectroscopie, et en particulier pour la détection de traces de gaz, la disponibilité d'une source laser accordable dans l'infrarouge moyen est un avantage certain car la plupart des petites molécules organiques et inorganiques présentent leurs bandes d'absorption fondamentales dans cette région [17]. La source idéale pour ce type d'application doit posséder les propriétés décrites dans le chapitre 1, section 1.3.2. Bien sûr il est extrêmement difficile voir impossible de réunir toutes ces propriétés dans une unique source laser émettant dans le moyen infrarouge mais certaines de ces propriétés sont plus ou moins importantes suivant l'application désirée. La source, basée sur la génération de différence de fréquences de deux lasers à fibre dans un cristal PPLN, que nous avons développée et décrite dans le chapitre précédent répond positivement à nombre de ces critères et nous allons montrer dans le présent chapitre le potentiel qu'elle présente pour des applications spectroscopiques.

Dans le présent chapitre, nous allons tout d'abord détailler le spectromètre basé sur cette source puis nous exposerons les résultats obtenus sur une molécule relativement connue dans cette gamme spectrale, l'éthylène (C_2H_4), permettant la validation du spectromètre. Puis pour clore cette partie, les premiers résultats obtenus sur le benzène (C_6H_6) seront détaillés.

6.2 Le montage expérimental

6.2.1 Principe de fonctionnement

Le spectromètre développé ici repose sur la source à DFG décrite dans le chapitre précédent. Pour réaliser des spectres moléculaires il est nécessaire d'ajouter sur le trajet optique une cellule contenant le gaz absorbant. Les premiers tests de notre instrument ont été réalisés en utilisant une petite cellule présentant un parcours d'interaction avec le gaz de (110 ± 2) mm. Elle est réalisée en inox, matière qui ne présente quasiment pas de réactivité avec la plupart des gaz. Cette cellule possède des fenêtres en séléniure de zinc (ZnSe) qui présente une transmission de l'ordre de 45 % dans la gamme spectrale de la source utilisée. La figure 6.1 présente la cellule placée sur le trajet optique du faisceau idler. En sortie de cellule, le détecteur MCT va mesurer la variation de la transmission du faisceau idler en fonction de la longueur d'onde générée.

6.2.2 Schéma du montage

Le schéma complet du montage expérimental du spectromètre basé sur la source à DFG est présenté par la figure 6.2. La source à DFG constituée des deux lasers à fibre, EDFL et YDFL, des composants fibrés (WDM, CP, coupleur), du cristal PPLN et son four, permet de générer un rayonnement IR accordable de 2915 cm^{-1} à 3175 cm^{-1} . Ce faisceau IR issu du cristal PPLN est relativement divergent. Un miroir parabolique métallique de focale 150 mm est placé à la sortie du cristal de manière à collimater le faisceau IR avec un diamètre de spot de 6,8 mm. Le faisceau collimaté traverse la cellule contenant le gaz absorbant puis est focalisé sur le détecteur MCT devant lequel est placé le filtre Ge afin de bloquer les lasers pompe et signal.

La transmission du gaz est mesurée par le détecteur MCT. Le signal modulé en intensité par le chopper est d'abord pré-amplifié avec un gain de 5 puis est envoyé vers la détection synchrone afin de fournir le signal utile démodulé et filtré. Ce signal est dirigé vers l'une des 8 entrées analogiques de la carte d'acquisition (National Instruments - DAQ-card PCI-MIO-16E-1 - résolution 12 bits, fréquence d'échantillonnage 1,2 MHz) afin de le convertir en données numériques. Ainsi un ordinateur permet l'enregistrement de la transmission en fonction de la longueur d'onde de l'EDFL mesurée par le lambda-mètre qui communique également avec l'ordinateur par le port RS-232. Le balayage en longueur d'onde du laser EDFL est contrôlé par l'ordinateur par l'intermédiaire d'un port de communica-

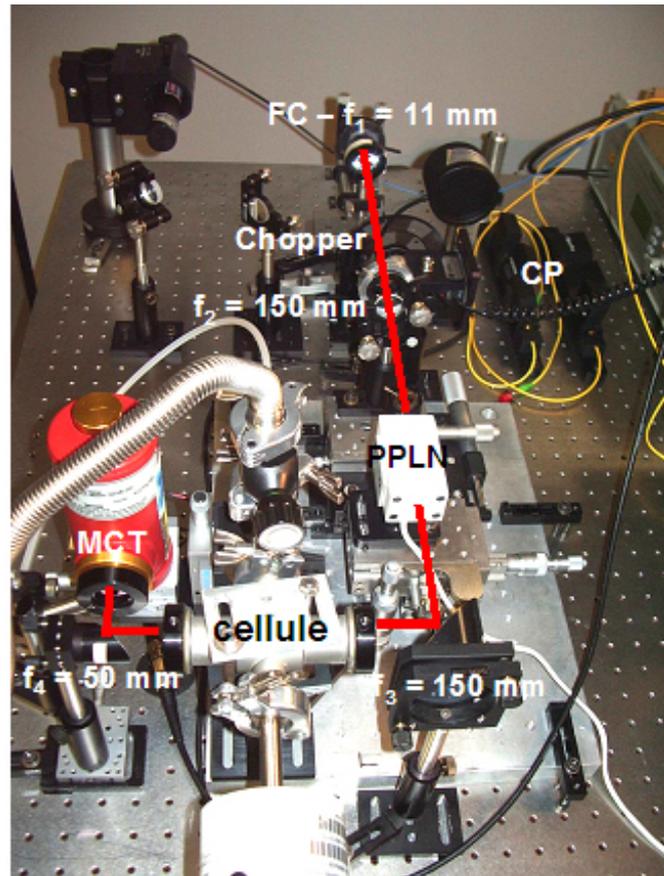


FIG. 6.1 – Illustration du chemin optique permettant l'analyse spectroscopique de molécules à l'état gazeux avec la source à DFG. La cellule optique contenant le gaz est placée en sortie du cristal PPLN après un miroir parabolique de focale 150 mm permettant de collimater le faisceau IR. Un second miroir parabolique de focale 50 mm permet de focaliser le faisceau sortant de la cellule sur le détecteur MCT. FC = collimateur de sortie de fibre optique, CP = contrôleur de polarisation.

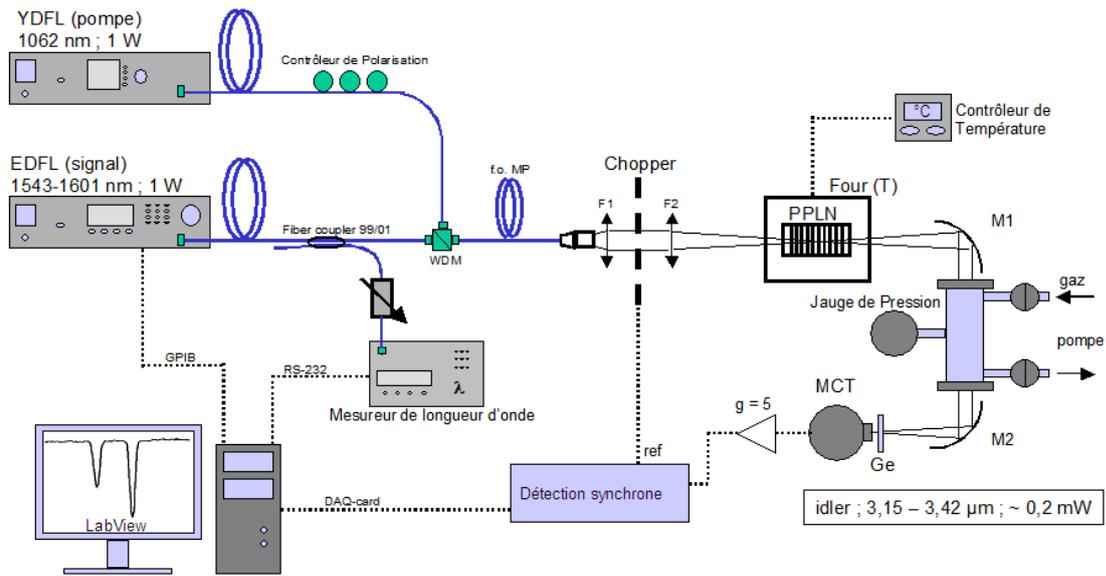


FIG. 6.2 – Schéma du spectromètre IR basé sur la source à DFG. Le rayonnement IR est couplé dans une cellule présentant un parcours optique de 110 mm. F1, F2 = système de collimation des faisceaux pompe et signal; M1, M2 = miroirs paraboliques de focales respectives 150 mm et 50 mm; Ge = filtre au germanium; MCT = détecteur; g = gain du pré-amplificateur.

tion GPIB (National Instruments - GPIB-USB-B). L'ensemble de ces enregistrements/contrôles est réalisé par un programme écrit en LabView (voir paragraphe 6.2.3).

L'obtention du vide dans la cellule d'absorption est réalisée par un système de pompage permettant d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-8} mbar. Ce système est composé de deux pompes à vide : une pompe primaire suivie d'une secondaire. La pompe primaire est une pompe à palettes (Alcatel Inc.) qui permet de réaliser un vide « moyen ». La pression atteinte par la pompe primaire est de l'ordre de 10^{-2} mbar. La pompe secondaire est une pompe turbo-moléculaire (Alcatel Inc. ATP150), qui est elle-même pompée par la pompe primaire. Elle permet de réaliser un vide « poussé » : la pression dans la cellule atteignant quelques 10^{-8} mbar.

La pression dans notre système est contrôlée par deux capteurs de pression à effet capacitif : la capacité électrique varie en fonction de la déformation d'une membrane proportionnellement à la pression à laquelle elle est soumise. Les deux jauges utilisées correspondent à des gammes de mesure spécifiques :

1. Jauge 1 (modèle : Edwards, Model 600 Barocel) :
 - Echelle de pression : 10^{-1} à 1000 mbar.
 - La résolution est de 10^{-1} mbar.

2. Jauge 2 (modèle : Edwards, Model 655 Barocel) :
 - 10^{-3} à 1 mbar.
 - La résolution est de 10^{-4} mbar.

La précision de mesure annoncée avec ces jauges est de 0,15 %.

6.2.3 Le programme de contrôle

Un programme écrit en langage LabView permet de contrôler l'ensemble du spectromètre : accordabilité de la source, acquisition de la longueur d'onde EDFL et du signal MCT. Ce programme est similaire à celui développé pour le contrôle du spectromètre basé sur la source EDFL seule (voir paragraphe 4.6.1.1). La figure 6.3 présente la face avant de ce vi de contrôle.

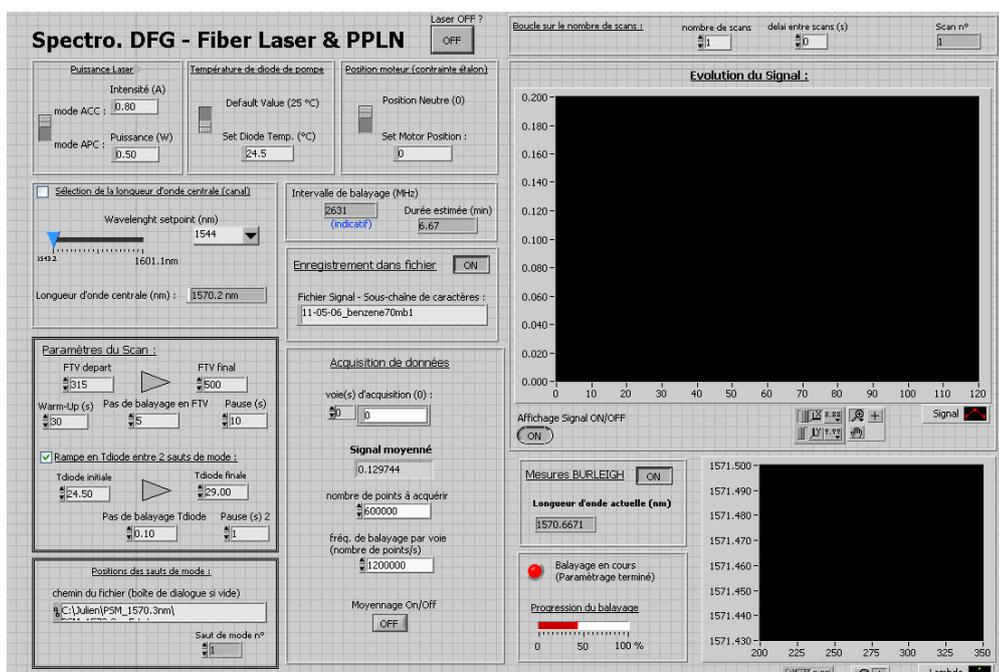


FIG. 6.3 – Face avant du vi de contrôle de l'instrument basé sur la source à DFG.

6.3 Investigation des performances sur l'éthylène

6.3.1 Introduction

Cette partie a essentiellement pour objectif de définir les performances qui peuvent être atteintes avec le banc de spectroscopie composée d'une source à DFG accordable basée sur deux lasers à fibre et un cristal PPLN. Cette molécule a été choisie car elle présente un intérêt environnemental et est relativement bien connu,

ses paramètres spectroscopiques sont répertoriés dans la base de données HITRAN [154].

L'éthylène étant considéré comme un composé organique volatil (COV) [1], la plupart des travaux sur cette molécule [155, 156, 157] sont liés à la détection de l'éthylène à l'état de traces. En effet la détection de traces d'éthylène revêt un caractère de grande importance dans de nombreux domaines : chimie atmosphérique, diagnostique médical, biologie végétale et agronomie. En chimie atmosphérique, les émissions de C_2H_4 provenant de sources telles que les échappements de véhicules et émissions industrielles provoque la formation d'ozone troposphérique dans les zones urbaines en présence de radicaux OH et d'oxydes d'azote [1, 158]. La concentration moyenne de C_2H_4 dans l'atmosphère est de 20 ppb (particules par milliard soit 10^{-9}) mais avec une distribution spatiale et temporelle très variable, ce qui nécessite des méthodes de mesure de la concentration avec une précision de 1 ppb. Dans le domaine médical, l'analyse de traces de gaz dans l'haleine humaine est un outil d'avenir prometteur grâce à son diagnostic non invasif. C_2H_4 est un bio-marqueur potentiel de la destruction de la membrane cellulaire des lipides par décomposition des peroxydes (stress oxydant) qui produit des taux de traces de C_2H_4 de l'ordre de 1 à 10 ppb [159] en plus d'autres composés tels que l'éthane ou le pentane. L'éthylène est aussi une hormone importante en biologie végétale, elle diffuse des tissus des plantes pour réguler la croissance et le développement. Ainsi l'analyse des taux de C_2H_4 est un atout majeur dans la production commerciale des fruits [160]. Dans ces processus de production de fruits la gamme de concentrations mesurables varie de 1 à 10 ppm, et pour les applications en biologie telles que l'étude de fruit individuel la précision nécessaire est de l'ordre de 10 ppt (particules par billion soit 10^{-12}) à 1 ppb.

La spectroscopie laser est une technique optique offrant sensibilité, sélectivité à temps de réponse court. Ainsi de nombreuses études sur la détection de traces de C_2H_4 dans divers domaines ont été menées : V. Altuzar et al. [161] a réalisé des mesures de C_2H_4 dans une atmosphère urbaine, Binjen et al. [162] a surveillé en temps réel les rejets de C_2H_4 de tomates avec une concentration minimale détectable (MDC) de 6 ppt, Martis et al. [163] a étudié les dommages physiologiques des plantes avec une MDC de 2 ppb.

La molécule d'éthylène présente des intensités relativement élevées dans la gamme spectrale des 3000 cm^{-1} . Les transitions les plus intenses, répertoriées dans HITRAN04, appartiennent aux bandes d'absorption fondamentales ν_9 et ν_{11} [156].

Elles présentent des intensités supérieures à 10^{-20} cm/molecule pour certaines. Notre source à DFG étant accordable de 2915 à 3175 cm^{-1} , nous avons la possibilité d'enregistrer des raies de C_2H_4 afin de vérifier le fonctionnement de notre instrument. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus sur quelques raies de cette molécule.

6.3.2 Acquisition de spectres

L'éthylène gazeux utilisé dans toutes les acquisitions de spectres qui suivent provient d'une bouteille étalonnée à 99,95 % de C_2H_4 .

6.3.2.1 Simulation

La figure 6.4 montre un spectre en transmission simulé à partir des données spectroscopiques répertoriées dans HITRAN04. Ce spectre a été calculé avec les paramètres suivants : $L_{optique} = 110$ mm, $P = 0,5$ mbar, $T = 292$ K, $\chi = 1$ et s'étend de 2915 à 3175 cm^{-1} , gamme d'accordabilité de notre source à DFG.

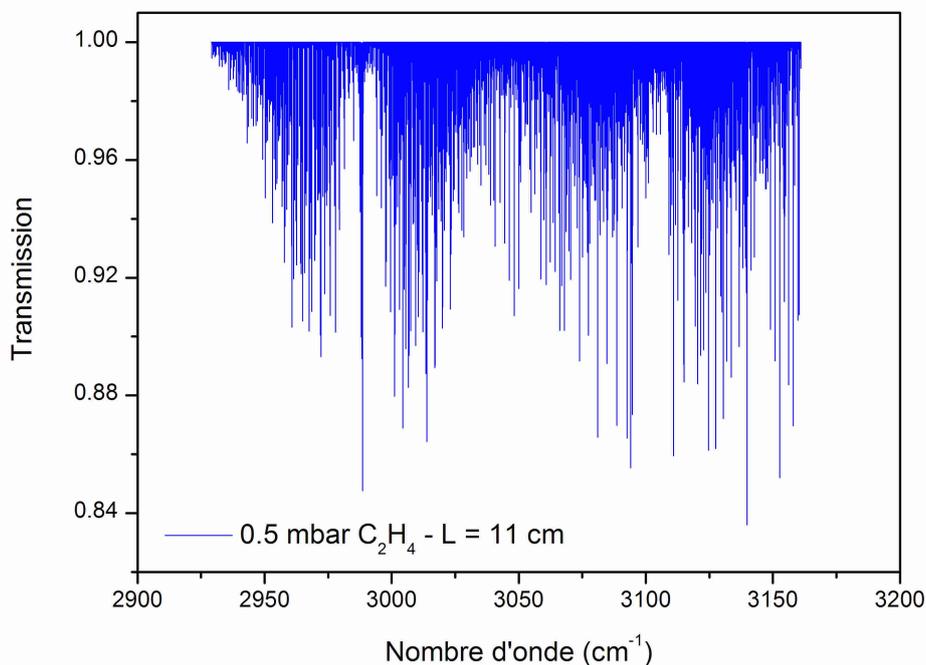


FIG. 6.4 – Spectre simulé de C_2H_4 pur à partir des données HITRAN04 de 2915 cm^{-1} à 3175 cm^{-1} , $L_{optique} = 110$ mm, $P = 0,5$ mbar, $T = 292$ K.

Les transitions autour des 3000 cm^{-1} sont très intenses, avec une cellule optique présentant un parcours d'interaction avec le gaz de « seulement » 110 mm, l'ab-

sorption est relativement importante : jusqu'à 15 % pour une pression de gaz pur de seulement 0,5 mbar (régime Doppler). Cette molécule dont l'empreinte spectroscopique est riche en transitions intenses dans la gamme spectrale de 2915 à 3175 cm^{-1} va donc nous permettre d'étudier les performances de notre instrument.

6.3.2.2 Un exemple de spectre expérimental

Un spectre de C_2H_4 sur $\sim 0,15 \text{ cm}^{-1}$, soit 4,5 GHz, a été enregistré autour de 3094,05 cm^{-1} (figure 6.5). Deux transitions $5_{1,4} \leftarrow 5_{2,3}$ et $12_{1,11} \leftarrow 12_{2,10}$ appartenant à la bande fondamentale de vibration ν_9 sont observées. Elles présentent des intensités de $2,524 \cdot 10^{-21} \text{ cm/molécule}$ et $9,723 \cdot 10^{-21} \text{ cm/molécule}$ respectivement aux positions 3094,033690 cm^{-1} et 3094,057861 cm^{-1} . Le résultat expérimental est superposé à un spectre simulé à partir des données spectroscopiques de HITRAN04. Le résultat est en assez bon accord. On constate que la raie la plus intense est saturée mais le but de ce spectre est uniquement qualitatif : l'écart entre les deux transitions, de l'ordre de 0,023 cm^{-1} soit $\sim 690 \text{ MHz}$, ce qui est équivalent à environ trois fois la largeur Doppler des transitions dans cette gamme spectrale, montre les performances de l'instrument en termes de résolution et sélectivité.

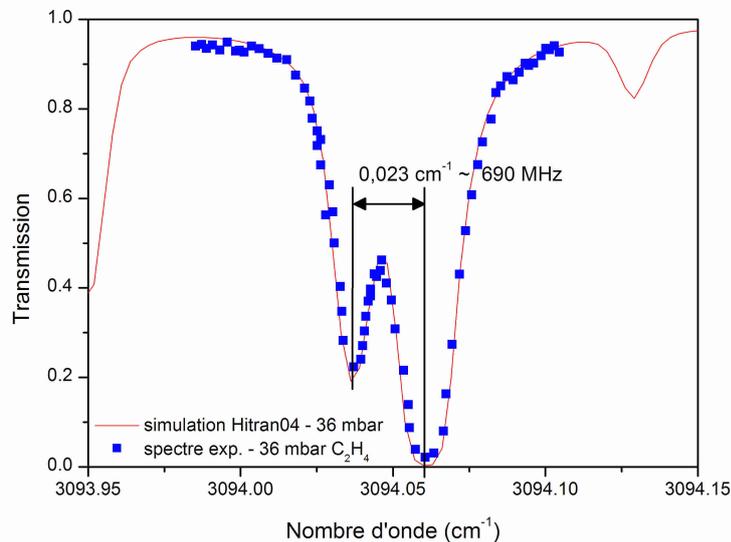


FIG. 6.5 – Spectre expérimental de 36 mbar C_2H_4 pur dans la cellule de 110 mm comparé à une simulation basée sur HITRAN04. Deux transitions $5_{1,4} \leftarrow 5_{2,3}$ et $12_{1,11} \leftarrow 12_{2,10}$ de la bande ν_9 sont enregistrées à 3094,033690 cm^{-1} et 3094,057861 cm^{-1} d'intensité respective $2,524 \cdot 10^{-21} \text{ cm/molécule}$ et $9,723 \cdot 10^{-21} \text{ cm/molécule}$. $L_{\text{optique}} = 110 \text{ mm}$, $P = 36 \text{ mbar}$, $T = 292 \text{ K}$.

6.3.3 Détermination de paramètres spectroscopiques

6.3.3.1 Choix de la raie

Afin de définir les performances de notre spectromètre, nous avons choisi de réaliser une étude spectroscopique sur une transition de C_2H_4 . Cette étude consiste à déterminer les paramètres spectroscopiques : intensité, coefficient d'auto-élargissement et coefficient d'élargissement par l'air. Ces données ayant déjà été étudiées par d'autres équipes et répertoriées dans la base de données HITRAN, nous allons pouvoir comparer nos résultats aux références citées, ceci dans le but de tester les performances de notre instrument.

La raie sélectionnée pour réaliser cette étude est positionnée à $3094,3080\text{ cm}^{-1}$, c'est la transition $6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$ de la bande ν_9 . Ses paramètres spectroscopiques relevés dans HITRAN04 sont présentés dans le tableau 6.1. La figure 6.6 montre la transition simulée à partir de ces données pour une pression de 4 mbar dans la cellule de 110 mm à la température du laboratoire climatisé ($19\text{ }^\circ\text{C}$). Cette transition a été sélectionnée car elle présente une intensité relativement forte tout en étant assez isolée d'autres raies fortes.

HITRAN04	$\bar{\nu}_0\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	S (cm/molec)	$\gamma_{self}\text{ (cm}^{-1}\text{/atm)}$	$\gamma_{air}\text{ (cm}^{-1}\text{/atm)}$
$\nu_9\ 6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$	3094,308040	$6,835 \cdot 10^{-21}$	0,0900	0,0870

TAB. 6.1 – Paramètres spectroscopiques issus de la base de données HITRAN pour la transition $6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$ de la bande ν_9 de C_2H_4 .

6.3.3.2 Auto-élargissement

En prenant un échantillon de gaz pur et en faisant varier sa pression on peut aisément déterminer le coefficient d'auto-élargissement γ_{self} d'une transition moléculaire donnée. On a la relation suivante :

$$\Delta\nu_L = \gamma_{self} \cdot P(C_2H_4) \quad (6.1)$$

où $\Delta\nu_L$ est la demi-largeur collisionnelle (Lorentzienne) de la transition considérée à la pression P.

La largeur de la raie d'absorption évolue donc linéairement avec la pression du gaz.

L'étude de l'auto-élargissement de la transition centrée à $3094,308040\text{ cm}^{-1}$ a été menée. Une pression initiale de 1,1 mbar a été introduite dans la cellule afin d'enregistrer le spectre, puis la pression a été augmentée progressivement jusqu'à

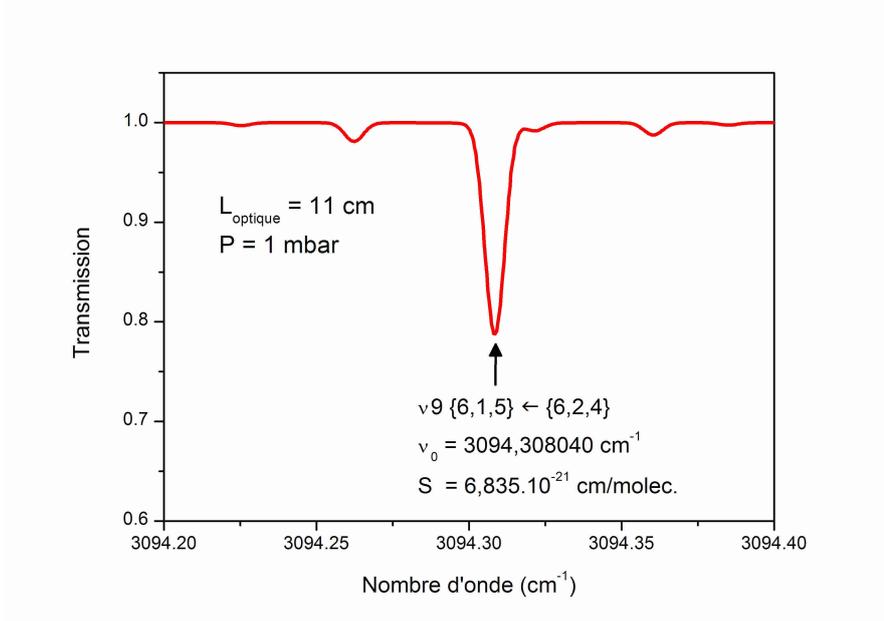


FIG. 6.6 – Transition $6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$ de la bande ν_9 de C_2H_4 simulée à partir des données HITRAN. $L_{optique} = 110$ mm, $P = 1$ mbar, $T = 292$ K.

19 mbar en enregistrant pour chaque palier de pression le spectre obtenu. La figure 6.7 présente les résultats obtenus pour quelques valeurs de pression.

La ligne de base des spectres bruts en transmission T est ajustée par une fonction polynomiale du deuxième ou troisième ordre puis la transmission est convertie en absorbance $A(\nu)$:

$$A(\nu) = \ln \frac{1}{T} = \alpha(\nu, T, P).L \quad (6.2)$$

Les absorbances $A(\nu)$ des profils expérimentaux sont ensuite ajustées à une forme de Voigt $g_V(\nu)$ dont la largeur Doppler est fixée à sa valeur théorique ($7,15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ soit 215 MHz) définie par la relation 6.4 [17] :

$$A(\nu) = \alpha(\nu, T, P).L = S(T, P).g_V(\nu).L \quad (6.3)$$

$$\Delta\nu_D(FWHM)(\text{cm}^{-1}) = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (6.4)$$

Les paramètres ajustés sont :

- la position ν_0 , afin d'optimiser la procédure d'ajustement puis cette valeur est fixée,
- la largeur collisionnelle (Lorentzienne) $\Delta\nu_L$,

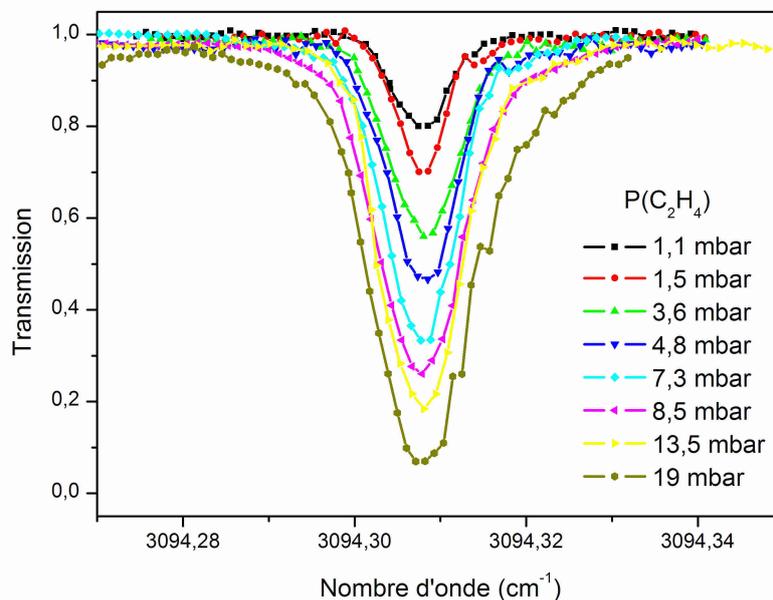


FIG. 6.7 – Transitions à $3094,308040 \text{ cm}^{-1}$ enregistrées pour différentes valeurs de pression.

- l'aire \mathcal{A} de la raie qui correspond à la surface intégrée sous la raie tracée en absorbance qui s'exprime en cm^{-1} .

La figure 6.8 montre un exemple d'ajustement sur la transition enregistrée à une pression de 5,5 mbar. Le résidu montre qu'il y a un bon accord entre le profil de raie calculé et le profil expérimental. La différence est liée à une contribution résiduelle de la ligne de base et à la faible raie présente sur le bord de la raie principale. Le désaccord est inférieur à 4,5 %, le rapport signal sur bruit estimé avec l'écart-type du résidu étant supérieur à 45.

Les largeurs collisionnelles (contribution Lorentzienne) déterminées par les ajustements des spectres à différentes pressions sont reportées sur la figure 6.9 en fonction de la pression du gaz C_2H_4 . Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude liée à l'ajustement de la forme de raie. La régression linéaire de la courbe obtenue permet de déterminer, à partir de la pente, le coefficient d'auto-élargissement (HWHM) de la transition $6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$ de la bande ν_9 de C_2H_4 à $T = 292 \text{ K}$ (figure 6.9). Ainsi on trouve :

$$\gamma_{self}(292 \text{ K})(HWHM) = (0,0891 \pm 0,0012) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$$

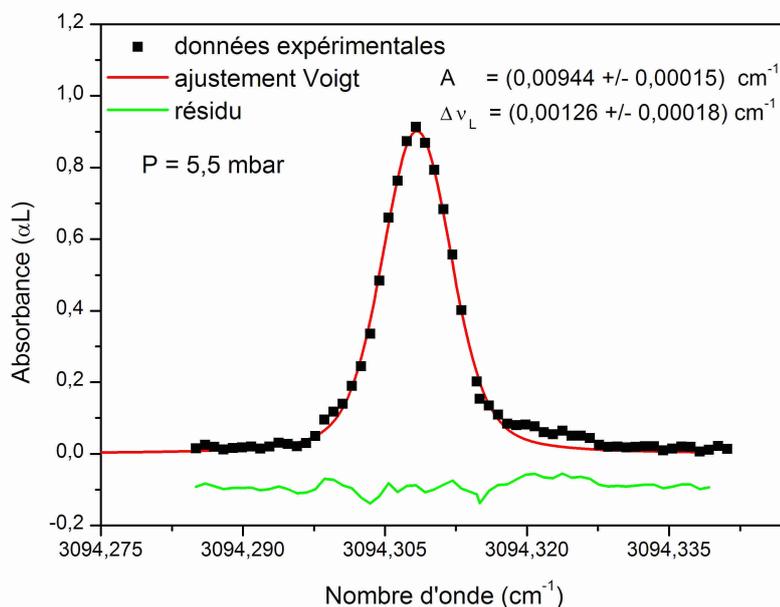


FIG. 6.8 – Transitions à $3094,308040 \text{ cm}^{-1}$ enregistrées à $P = 5,5 \text{ mbar}$ et l'ajustement par un profil de Voigt avec la largeur Doppler fixée à sa valeur théorique $\Delta\nu_D = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (215 MHz).

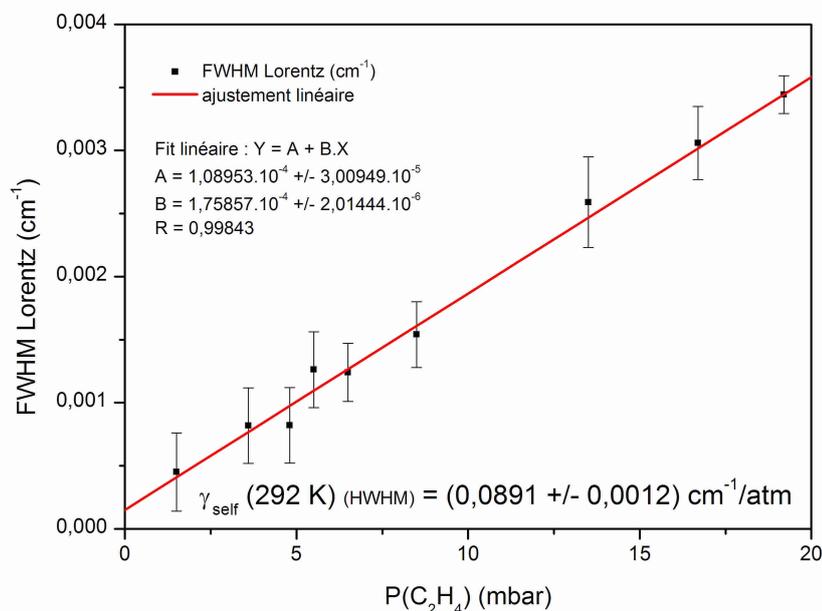


FIG. 6.9 – Pleine largeur (FWHM) collisionnelle de la transition à $3094,308040 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la pression. L'ordonnée à l'origine est de $1,09 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (3,26 MHz) et la pente vaut $1,76 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$.

Afin de comparer cette valeur à celle reportée dans la base de données HITRAN à une température de 296 K [18], la relation de dépendance en température suivante est utilisée :

$$\frac{\gamma(T)}{\gamma(T_0)} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (6.5)$$

Le coefficient n étant déterminé égal à 0,827 [164].

La valeur du coefficient d'auto-élargissement de cette transition corrigée de la température est la suivante :

$$\gamma_{self}(296 K)(HWHM) = (0,0881 \pm 0,0012) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$$

L'écart relatif entre notre valeur et la valeur reportée dans HITRAN (0,0900 $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) est de 2,1 %.

On peut noter par ailleurs que l'ordonnée à l'origine (3,26 MHz) correspond à la contribution liée à la largeur instrumentale (fonction d'appareil).

6.3.3.3 Intensité

Nous avons utilisé deux méthodes pour déterminer l'intensité de la raie $6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$ de la bande ν_9 : (1) une méthode basée sur l'ajustement sur une raie à une seule pression donnée et (2) une méthode basée sur une régression linéaire de l'aire de la raie en fonction de la pression.

Méthode (1) : L'aire d'une raie est extraite de l'ajustement par une forme de Voigt réalisé pour la détermination du coefficient d'auto-élargissement. L'aire \mathcal{A} permet de déterminer l'intensité S de la raie à partir de la relation 6.6 suivante :

$$S = \frac{\mathcal{A}}{L_{opt} \cdot C} = \frac{\mathcal{A} \cdot T \cdot P_0}{L_{opt} \cdot \chi \cdot T_0 \cdot P \cdot L_0} \quad (6.6)$$

où :

$$\mathcal{A} = \int A(\nu) \cdot d\nu = \int \alpha(\nu) \cdot L \cdot d\nu$$

et :

$$C = \chi \cdot N(T, P)$$

\mathcal{A} est l'aire de la raie (cm^{-1}) (surface intégrée sous l'absorbance $A(\nu)$ de la raie), C est la concentration du gaz qui dépend de la pression dans la cellule ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$), L_{opt} est la longueur de trajet optique (cm), $N(T, P)$ est le nombre de molécules par unité de volume dans les conditions T et P de température et de

pression, il est relié¹ au nombre de Loschmidt N_L (molecule.cm^{-3}) et χ est le taux de mélange.

L'aire de la raie résultante de l'ajustement présenté à la figure 6.8 permet de calculer l'intensité à la température ambiante (292 K) :

$$S(292 \text{ K}) = (6,920 \pm 0,101).10^{-21} \text{ cm/molecule}$$

La procédure a été répétée pour chaque valeur de pression afin de déterminer une valeur moyenne de l'intensité :

$$\langle S(292 \text{ K}) \rangle = (6,800 \pm 0,116).10^{-21} \text{ cm/molecule}$$

Pour comparer cette valeur à celle reportée dans la base de donnée HITRAN à la température de 296 K, il est nécessaire de calculer notre valeur corrigée à l'aide de la relation 6.7 [18] :

$$S(T) = S(T_0) \cdot \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{e^{-C_2 E/T}}{e^{-C_2 E/T_0}} \cdot \frac{1 - e^{-C_2 \nu/T}}{1 - e^{-C_2 \nu/T_0}} \quad (6.7)$$

où :

$$C_2 = \frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ cm.K}$$

et :

$$Q(T) = \sum_{\eta} g_{\eta} e^{-C_2 E_{\eta}/T}$$

E est l'énergie de rotation du niveau fondamental de vibration. $Q(T)$ est la fonction de partition du système. Pour C_2H_4 qui est une molécule de type toupie asymétrique, Brannon et al. [165] donne la relation suivante :

$$\frac{Q(T)}{Q(T_0)} = \frac{Q_R(T)}{Q_R(T_0)} \frac{Q_V(T)}{Q_V(T_0)} \quad (6.8)$$

avec :

$$\frac{Q_R(T)}{Q_R(T_0)} \cong \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2}$$

$$\frac{Q_V(T)}{Q_V(T_0)} \cong \sum_i \frac{1 - e^{-C_2 \nu_i/T_0}}{1 - e^{-C_2 \nu_i/T}}$$

où $Q_V(T)$ et $Q_R(T)$ sont respectivement les fonctions de partition de vibration et de rotation à la température T . Les ν_i sont les fréquences respectives des bandes de vibration à considérer.

La valeur de l'intensité de cette transition corrigée de la température à l'aide de la relation 6.7 est la suivante :

¹ $N(T, P) = T_0 \cdot P \cdot N_L / (T \cdot P_0)$

$$S(296 K) = (6,929 \pm 0,118).10^{-21} \text{ cm/molecule}$$

L'écart relatif entre notre valeur et la valeur reportée dans HITRAN ($6,835.10^{-21}$ cm/molecule) est de 1,37 %.

Méthode (2) : L'aire de la raie extraite de la procédure d'ajustement est tracée en fonction de la pression pour déterminer l'intensité de la raie à partir de la pente. L'aire est reliée à la pression par la relation 6.9 suivante :

$$\mathcal{A} = S.L_{opt}.C(P) = \frac{S.L_{opt}}{k.T}.P \quad (6.9)$$

où encore en faisant intervenir le nombre de Loschmidt N_L dans les conditions standard T_0 et P_0 :

$$\mathcal{A} = \frac{S.L_{opt}}{T} \cdot \frac{N_L.T_0}{P_0.T} .P$$

La figure 6.10 montre la régression linéaire obtenue. L'ordonnée à l'origine est négligeable et l'intensité déterminée à partir de la pente de la droite vaut :

$$S(292 K) = (6,893 \pm 0,140).10^{-21} \text{ cm/molecule}$$

La valeur de l'intensité de cette transition corrigée de la température à l'aide de la relation 6.7 est la suivante :

$$S(296 K) = (7,023 \pm 0,143).10^{-21} \text{ cm/molecule}$$

L'écart relatif entre notre valeur et la valeur reportée dans HITRAN ($6,835.10^{-21}$ cm/molecule) est de 2,7 %.

6.3.3.4 Elargissement par l'air

En prenant un échantillon de C_2H_4 auquel on ajoute progressivement de l'air, on peut déterminer le coefficient d'élargissement par l'air de la transition considérée. On a la relation suivante :

$$\Delta\nu_L = \gamma_{self}.P(C_2H_4) + \gamma_{air}.P(air) \quad (6.10)$$

La pression partielle d'éthylène introduite au départ étant fixe, le premier terme de cette relation ($\gamma_{self}.P(C_2H_4)$), provenant de l'auto-élargissement, est constant. La largeur des raies d'absorption varie linéairement avec la pression d'air.

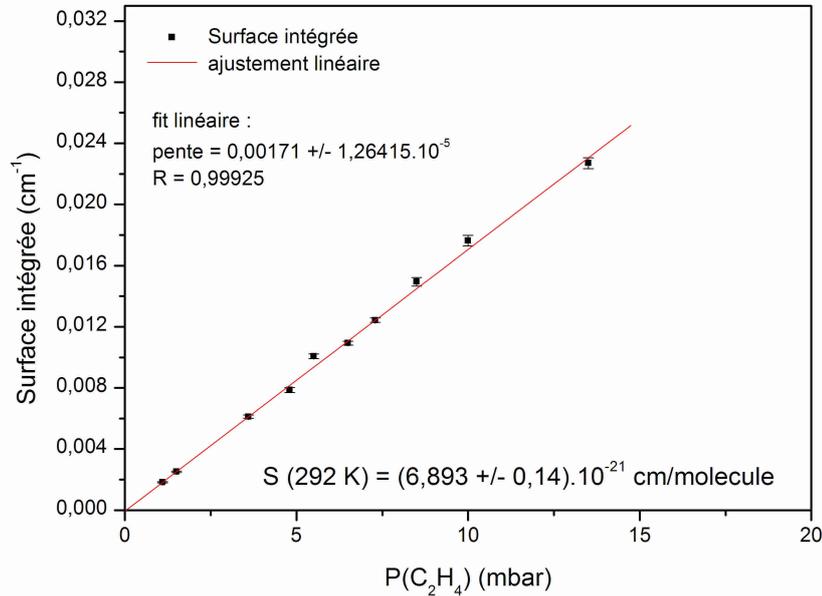


FIG. 6.10 – Surface intégrée sous la transition à $3094,308040 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la pression. La pente vaut $0,00171 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}$.

Afin de déterminer le coefficient d'élargissement par l'air de la transition $\nu_9 \ 6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$, plusieurs échantillons de gaz, pour lesquels seules les pressions partielles en air varient, ont été préparés. La cellule a été remplie de 15 mbar d'éthylène puis de l'air du laboratoire a été introduit dans la cellule. La largeur de raie est déterminée par ajustement d'une forme de Voigt sur les profils expérimentaux en fixant la largeur Doppler à sa valeur théorique déterminée au paragraphe précédent.

La figure 6.11 présente les profils expérimentaux obtenus pour une pression partielle de C_2H_4 fixée à 15 mbar et une pression totale variant de 21 à 123 mbar. On peut remarquer que le nombre de molécules actives étant invariante, la profondeur de raie diminue en même temps que la largeur de raie augmente de façon à ce que la surface de raie reste constante. Cependant, lors du dépouillement, nous avons mis en évidence une variation de la surface de raie de l'ordre de 11 %, une explication pourrait être faite par une augmentation de la pression partielle de C_2H_4 dans la cellule ...

La régression linéaire de la largeur collisionnelle $\Delta\nu_L$ en fonction de la pression partielle de l'air permet de mesurer, à partir de la pente, le coefficient d'élargissement

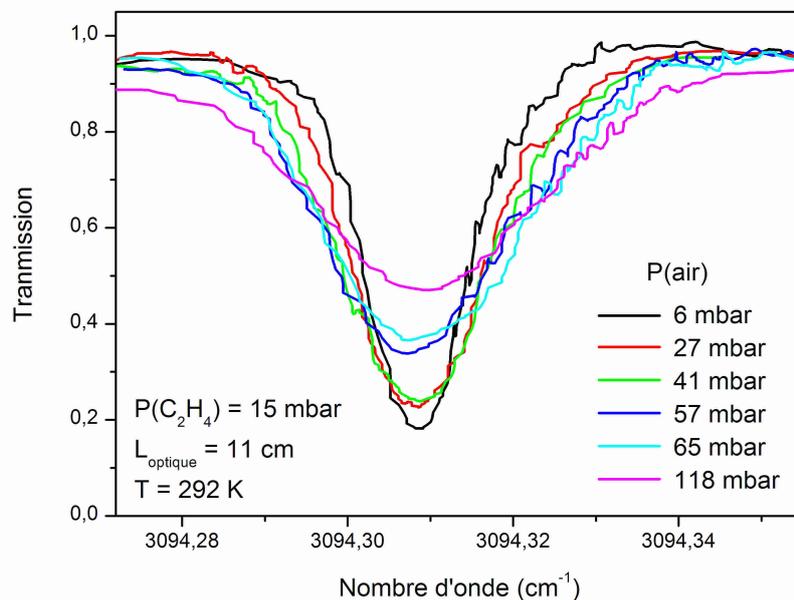


FIG. 6.11 – Elargissement par l'air de la transition ν_9 $6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$. La pression partielle de C_2H_4 est fixée à 15 mbar et la pression partielle d'air varie de 6 à 118 mbar.

(HWHM) par l'air de la molécule C_2H_4 (figure 6.12). Ainsi, on trouve :

$$\gamma_{air}(292\text{ K})(HWHM) = (0,0846 \pm 0,0018)\text{ cm}^{-1}/atm$$

Pour comparer cette valeur à celle reportée dans HITRAN, nous avons calculé le coefficient d'élargissement par l'air à 296 K conformément à la relation 6.5. Le coefficient n valant pour cette transition : 0,82 selon la base de données. La valeur corrigée est :

$$\gamma_{air}(296\text{ K})(HWHM) = (0,0837 \pm 0,0018)\text{ cm}^{-1}/atm$$

Cette valeur à 296 K est comparable au coefficient d'élargissement par l'air de C_2H_4 reporté dans la base de données HITRAN, $0,0870\text{ cm}^{-1}/atm$, soit un écart relatif de 3,8 %.

6.3.3.5 Récapitulatif des résultats

Le tableau 6.2 résume nos résultats obtenus sur la transition ν_9 $6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$ de la molécule C_2H_4 et les compare aux données reportées dans la base de données HITRAN.

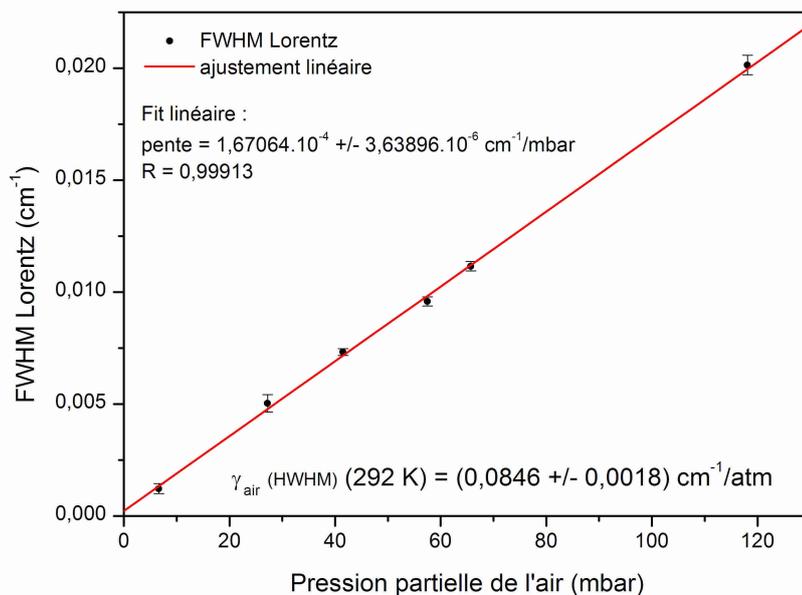


FIG. 6.12 – Evolution de la pleine largeur collisionnelle (Lorentzienne) en fonction de la pression partielle d'air. La pente est de $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$.

$\nu_9 \ 6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$	HITRAN (296 K)	nos travaux (296 K)	écart relatif (%)
S (cm/molec.)	$6,835 \cdot 10^{-21}$	$(6,929 \pm 0,118) \cdot 10^{-21}$	1,37
γ_{self} ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$)	0,0900	$(0,0881 \pm 0,0012)$	2,1
γ_{air} ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$)	0,0870	$(0,0837 \pm 0,0018)$	2,7

TAB. 6.2 – Résumé des paramètres spectroscopiques déterminés avec notre instrument à DFG et comparaison aux données reportées dans HITRAN.

6.3.4 Sensibilité de détection

La sensibilité de notre instrument a été évaluée à partir de la mesure du bruit superposé à la ligne de base d'un spectre. La figure 6.13 montre une raie de C_2H_4 enregistrée à une pression de 13,5 mbar dans la cellule de 11 cm. Un ajustement linéaire sur une portion de la ligne de base permet de calculer la sensibilité à partir de l'écart-type σ obtenu par cet ajustement :

$$\alpha_{min} = \frac{\sigma}{L_{opt}}$$

La sensibilité obtenue est de l'ordre de : $5.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pour une cellule optique de 11 cm. Ainsi avec une cellule multipassage de 100 m de parcours optique, la sensibilité estimée atteint $5.10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

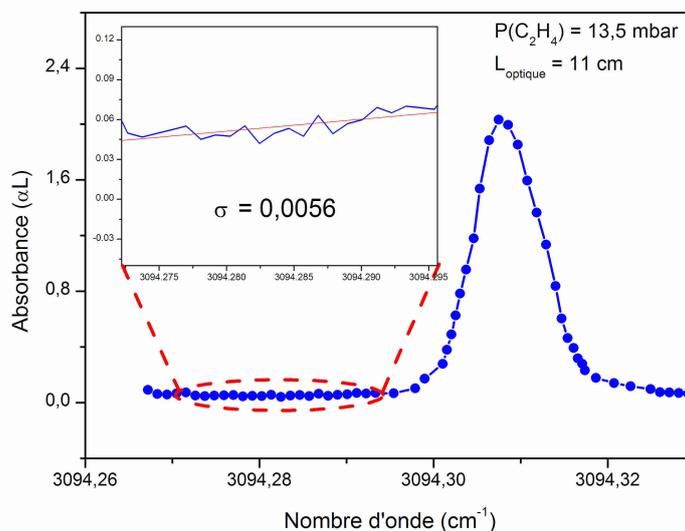


FIG. 6.13 – Détermination de la sensibilité par le mesure de l'écart-type d'un ajustement linéaire sur la ligne de base. le rapport signal sur bruit de ce spectre est de 365. L'écart type mesuré est de 0,0056, soit une sensibilité de détection de l'ordre de $5.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pour une cellule de 11 cm.

6.3.5 Conclusion

L'étude de la molécule d'éthylène C_2H_4 a permis de définir les capacités de notre instrument. Ainsi, la large gamme de fréquences accessibles avec le spectromètre, qui s'étend de 2915 à 3175 cm^{-1} , permet la sélection correcte de raies isolées pour leur études spectroscopiques et sera un grand atout pour la détection sélective de traces de gaz. La sensibilité estimée de la source couplée à une cellule optique de

100 m atteint quelques 10^{-7} cm^{-1} , ce qui permettra une détection sensible des polluants.

Nous avons démontré la faisabilité d'études spectroscopiques avec cet instrument, notamment avec les mesures d'intensité et de coefficients d'élargissement par la pression de la transition ν_9 $6_{1,5} \leftarrow 6_{2,4}$ de la molécule C_2H_4 située à 3094,308040 cm^{-1} . Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données reportées dans la base de données HITRAN, les écarts relatifs étant inférieurs à 3 %.

Les résultats spectroscopiques sur l'éthylène permettent donc de valider notre source pour son utilisation en spectroscopie et notamment pour la détermination de paramètres spectroscopiques (S , γ_{self} , γ_{air}) utiles pour l'analyse de gaz. De plus son application à la détection sensible et sélective de traces de gaz sera possible par l'utilisation d'une cellule de grand chemin optique.

6.4 Application à la spectroscopie du benzène

6.4.1 Introduction

La pollution atmosphérique étant un sujet de plus en plus présent, la détection des composés organiques volatiles (COV) dans l'atmosphère est d'un intérêt considérable. Les COV les plus nocifs présents dans l'air ambiant sont [166] : (1) le benzène et le 1,3-butadiène, qui peuvent provoquer la leucémie, (2) le formaldéhyde, composé induisant le cancer des voies respiratoires, (3) les hydrocarbures aromatiques polycycliques, agents cancérigènes, (4) les composés biphényl et triphényl polychlorés et (5) les dioxines et furanes. Le besoin d'identification et quantification des taux de COV dans l'atmosphère et dans les processus industriels a conduit au développement de techniques de mesure des COV. Les méthodes de mesures usuelles sont généralement réalisées par chromatographie et spectrométrie de masse ou par spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF) [17]. La chromatographie couplée à la spectrométrie de masse offre d'excellents résultats en terme de sensibilité et sélectivité mais certains cas nécessitent un échantillonnage et un temps de réponse rapide, comme par exemple pour la surveillance continue en temps réel. La méthode DFLAS présente cet avantage combiné à la sélectivité et à la sensibilité.

En raison de l'augmentation continue du trafic automobile et de la pollution dans les zones urbaines, la surveillance des taux de benzène dans l'atmosphère est

nécessaire. Les motivations de la surveillance de ce composé en particulier sont les suivantes :

- le benzène est un composé cancérigène,
- le benzène est utilisé comme additif dans l'essence et donc est émis dans l'air par les échappements des véhicules,
- la limite maximale de la concentration de benzène en terme de toxicité est fixée à 5 ppm en Europe.

La spectroscopie d'absorption par diode laser accordable (TDLAS pour Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) est un outil très bien adapté pour l'investigation de « petites » molécules (constituées d'un petit nombre d'atomes) qui présentent des spectres de raies discrètes, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce manuscrit. Cette méthode permet des mesures quantitatives et sélectives de traces de composés dans les fumées émises par les automobiles ou encore les chaudières (voir chapitre 3). Avec le système décrit dans la première partie, la quantification du monoxyde et dioxyde de carbone, du méthane, de l'acétylène et de la vapeur d'eau a été réalisée.

En comparaison avec ces composés, le benzène (C_6H_6) est une molécule « lourde » qui présente un spectre dense en transitions. Il est donc intéressant d'étudier la faisabilité de la détection du benzène par méthode DFLAS (Difference Frequency Laser Absorption Spectroscopy) à l'aide de notre source à DFG.

Parmi les quelques travaux reportés sur la détection du benzène par méthode spectroscopique, tous concernent les bandes de vibrations autour de 10 μm (bande ν_{14}) ou 14 μm (bande ν_4) [166, 167, 168]. Notre instrument permet d'accéder à la bande ν_{12} autour des 3 μm . Cette bande est beaucoup plus intense que la bande à ν_{14} et d'intensité comparable à la bande ν_4 [169].

Le but de ce travail préliminaire sur le benzène est de déterminer les paramètres spectroscopiques de transitions susceptibles d'être utilisables pour la détection de traces par méthode TDLAS avec notre source émettant autour des 3 μm , gamme spectrale où les hydrocarbures aromatiques présentent des bandes d'absorption forte à cause des vibrations-étirements des liaisons C-H.

6.4.2 Spectre « large bande »

Le spectre présenté à la figure 6.14 a été réalisé avec un échantillon de 15 mbar de benzène pur vaporisé dans la cellule de 110 mm. Le temps d'intégration de la

détection synchrone est de 300 ms. La largeur Doppler des transitions de benzène dans cette gamme de fréquences est de l'ordre de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ soit 126,5 MHz.

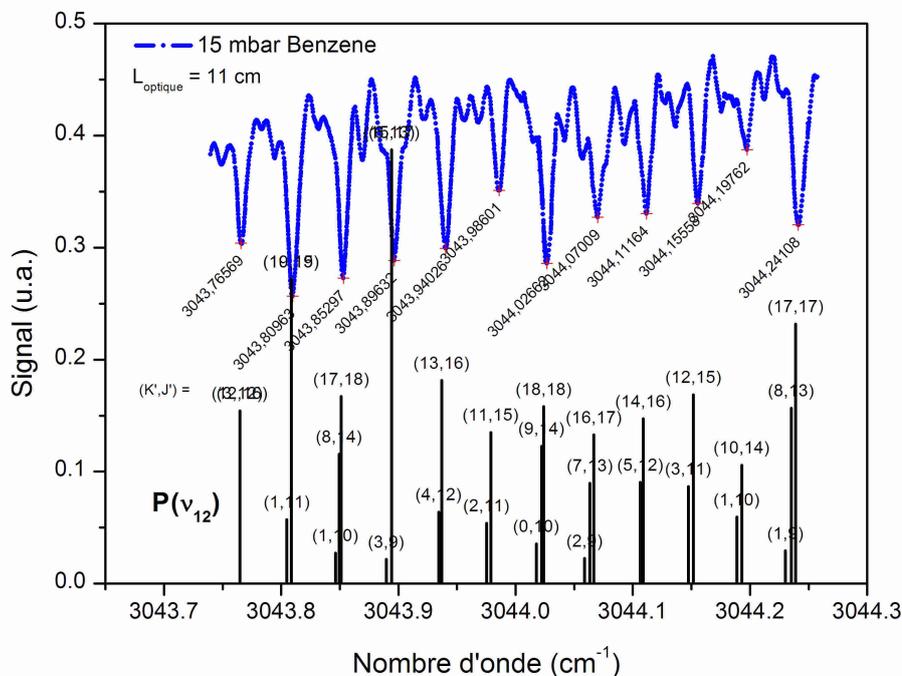


FIG. 6.14 – Spectre en transmission de 15 mbar de benzène à l'état vapeur enregistré sur $\sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$. L'identification des raies par l'article de Pliva et al. [170] est donnée en bas du spectre.

Le spectre observé sur $\sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$ est relativement dense mais les raies restent résolues. Aucun paramètres spectroscopiques (S , γ) concernant le benzène dans cette gamme de fréquences n'est disponible dans les bases de données. L'identification des transitions observées a été réalisée à l'aide d'un article de Pliva et al. [170]. Ces transitions appartiennent à la branche P de la bande de vibration ν_{12} du benzène. Le tableau 6.4.2 présente l'identification des raies : nombres quantiques et positions.

C_6H_6 est une molécule qui présente des raies très intenses, avec un taux d'absorption de presque 50 % pour la raie à $3043,8963 \text{ cm}^{-1}$ la plus intense parmi l'ensemble des raies du spectre enregistré.

6.4.3 Détermination de paramètres spectroscopiques

Le but final de l'instrument basé sur notre source à DFG est la détection de traces de polluants atmosphériques et en particulier les COV. La quantification de

ν_0 expérimental (cm^{-1})	ν_0 référence (cm^{-1})	(K'',J'')	écart (10^{-3} cm^{-1})
3043,7657	3043,7646	(3,12)	1,1
3043,8096	3043,8086	(19,19)	1,0
3043,8530	3043,8493	(8,14)	3,7
3043,8963	3043,8942	(6,13)	2,1
3043,9403	3043,9369	(13,16)	3,4
3043,9860	3043,9788	(11,15)	7,2
3044,0266	3044,0221	(9,14)	4,5
3044,0701	3044,0667	(16,17)	3,4
3044,1116	3044,1089	(14,16)	2,7
3044,1976	3044,1929	(10,14)	4,7
3044,2411	3044,2389	(17,17)	2,2
3044,1556	3044,1517	(12,15)	3,9

TAB. 6.3 – Transitions de vibrations observées sur le spectre enregistré entre 3043,7 et 3044,3 cm^{-1} et identifications avec les positions (référence) issues de l'article de Pliva et al. [170].

composés à l'état de traces nécessite la connaissance de ses paramètres spectroscopiques mais aucune données concernant le benzène à 3 μm n'est reportée dans les bases de données. Afin de combler ce vide, l'étude présentée ici a pour but de déterminer les paramètres spectroscopiques d'une raie candidate à la détection de traces de benzène.

La transition sélectionnée pour remplir cette tâche est celle centrée à 3043,8086 cm^{-1} . L'intensité de cette raie a dans un premier temps été déterminée par ajustement de profils de Voigt. Le résultat de ces ajustements est présenté à la figure 6.15.

L'intensité de la raie à 3043,8086 cm^{-1} a été déterminée à partir de l'aire résultante de l'ajustement présenté à la figure 6.15 :

$$S(292 \text{ K}) = (2,402 \pm 0,016) \cdot 10^{-21} \text{ cm/molec.}$$

La détermination du coefficient d'élargissement par l'air a également été entreprise. La cellule a été remplie par 15 mbar de benzène à l'état vapeur puis de l'« air zéro » (Air Products - 21 % $\text{O}_2 \pm 1$ %) a été introduit progressivement dans la cellule. De la même manière que pour l'éthylène (voir chapitre précédent), les profils expérimentaux ont été ajustés par une forme de Voigt et les contributions collisionnelles ($\Delta\nu_L$) ont été reportées en fonction de la pression partielle d'air zéro. La figure 6.16 présente la régression linéaire obtenue. La pente vaut $1,8223 \cdot 10^{-4}$

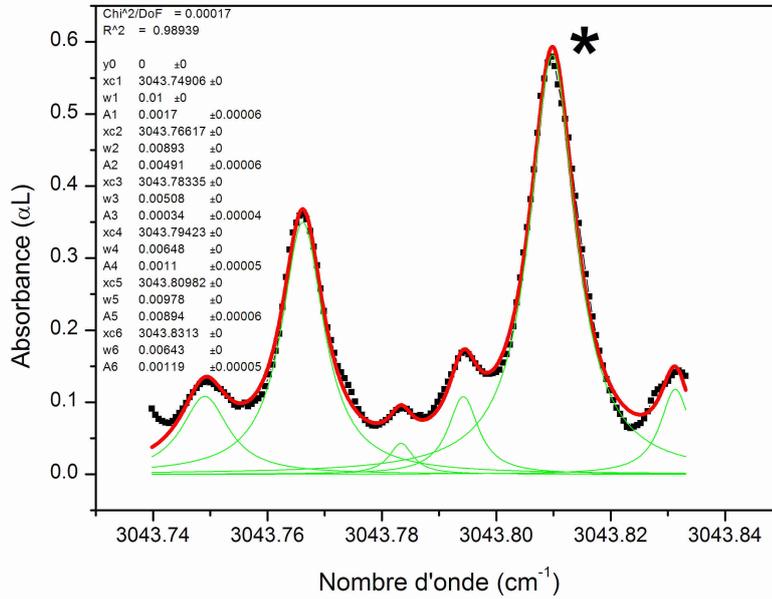


FIG. 6.15 – Résultat de l’ajustement de profils de Voigt sur la portion de spectre comprise entre 3043,74 et 3043,84 cm^{-1} comprenant la raie à 3043,8086 cm^{-1} sélectionnée pour la détection de traces.

$\text{cm}^{-1}/\text{mbar}$. Le coefficient d’élargissement par l’air de la transition à 3043,8086 cm^{-1} est :

$$\gamma_{air}(292\text{ K})(HWHM) = (0,0923 \pm 0,010) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$$

On peut noter que le spectre étant relativement dense, les ajustements sont délicats à réaliser mais la raie choisie à 3043,8086 cm^{-1} permet de limiter les effets d’élargissement lié aux raies voisines.

Le tableau 6.4.3 résume les paramètres spectroscopiques du benzène déterminés avec notre instrument dont la transition potentiellement utilisable pour la mesure du benzène à l’état de traces. Afin de comparer les intensités déterminées expérimentalement aux valeurs relatives reportées par Pliva et al., nous avons choisi comme référence la raie positionnée à 3043,80972 cm^{-1} .

6.5 Vers la détection de traces autour de 3 μm

De nombreux composés présentent des bandes fondamentales de vibrations dans la gamme des 3 μm , ce qui permet d’envisager une détection sensible de

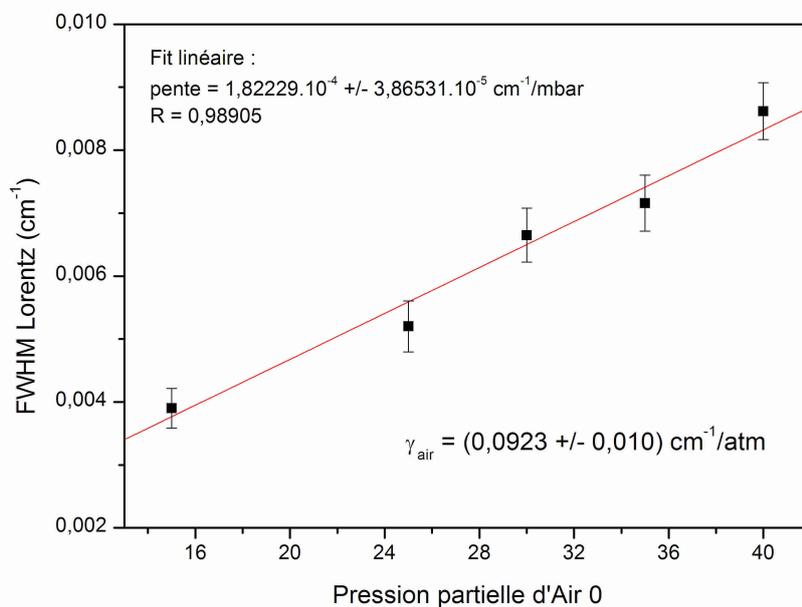


FIG. 6.16 – Evolution de la largeur collisionnelle de la raie à $3043,8086 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la pression partielle d'air 0 introduite dans la cellule. La pression de C_6H_6 est de 15 mbar. La pente vaut $1,8223 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$.

ν_0 exp. (cm^{-1})	S exp. ($\text{cm}/\text{molec.}$)	S rel. (u.a.)	S réf. (u.a.)	écart (%)	γ_{air} ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$)
3043,76629	$(1,319 \pm 0,016) \cdot 10^{-21}$	1492	1544	3,32	ND
3043,80972*	$(2,402 \pm 0,016) \cdot 10^{-21}$	2718	2718	0,00	$0,0923 \pm 0,010$
3043,85295	$(1,558 \pm 0,019) \cdot 10^{-21}$	1763	1670	-5,59	ND

TAB. 6.4 – Tableau récapitulatif des paramètres spectroscopiques déterminés dans la région spectrale comprise entre $3043,74$ et $3043,84 \text{ cm}^{-1}$. * : correspond à la transition sélectionnée pour les prochaines mesures de traces.

nombreux composés avec notre instrument accordable dans cette gamme spectrale. La grande plage d'accordabilité de la source à DFG offre donc une potentialité de détection multi-polluants très intéressante. La figure 6.17 présente les intensités de quelques composés d'intérêt atmosphérique dont les paramètres spectroscopiques sont reportés dans la base de données HITRAN04 tandis que le tableau 6.5 reporte les intensités maximales correspondantes.

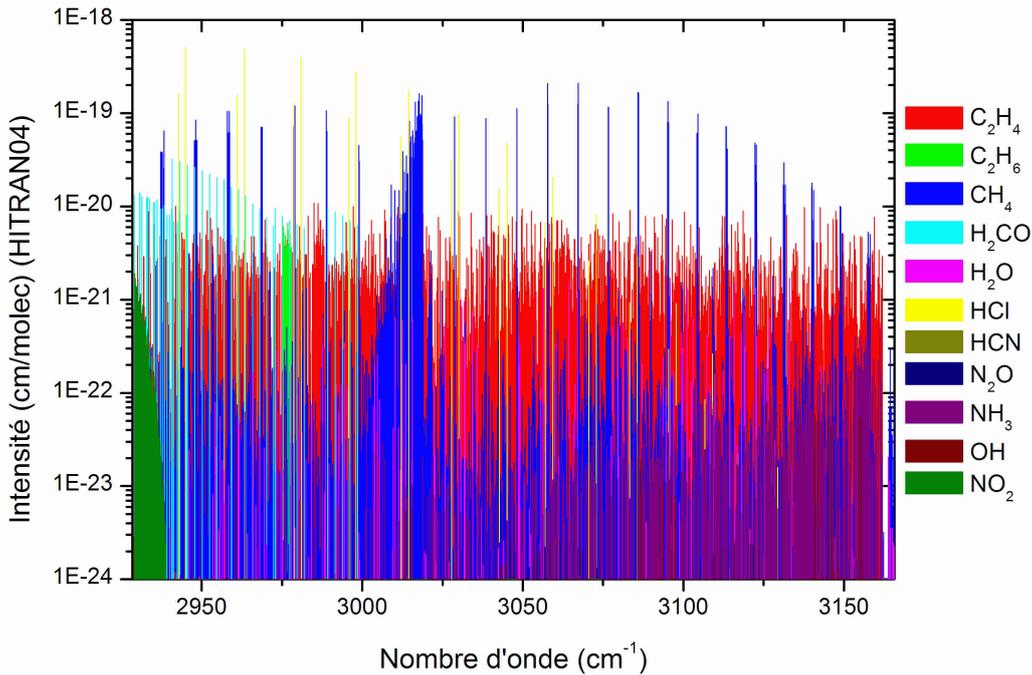


FIG. 6.17 – Transitions répertoriées dans HITRAN de quelques molécules d'intérêt atmosphérique absorbantes dans la gamme spectrale couverte par notre instrument.

On constate que de nombreuses molécules présentent des intensités supérieures à 10^{-23} cm/molecule. La sensibilité estimée de notre instrument couplé à une cellule multipassage de 100 m de parcours optique étant de l'ordre de 10^{-7} cm $^{-1}$ (voir paragraphe 6.3.4), les concentrations minimales détectables (voir relation 1.33) envisageables atteignent des valeurs de l'ordre du ppb. Et en utilisant une méthode de détection ultrasensible telle que la CRDS, permettant d'atteindre une sensibilité typique de l'ordre de 10^{-10} cm $^{-1}$, les concentrations minimales détectables atteindraient des valeurs de l'ordre du ppt (particules par billion, 10^{-12}).

La figure 6.18 présente des spectres simulés à partir des données HITRAN pour différents composés d'intérêt atmosphérique à des concentrations proches de celles

Molécules	Position (cm^{-1})	Intensité (cm^{-1})	MDC1	MDC2
C_2H_4	2984,98913	$1,094 \cdot 10^{-20}$	50 ppb	50 ppt
C_2H_6	2976,79191	$6,636 \cdot 10^{-21}$	90 ppb	90 ppt
CH_4	3067,30009	$2,100 \cdot 10^{-19}$	3 ppb	3 ppt
H_2CO	2940,83290	$3,230 \cdot 10^{-20}$	22 ppb	22 ppt
H_2O	3133,06957	$1,706 \cdot 10^{-21}$	220 ppb	220 ppt
HCl	2944,91377	$5,034 \cdot 10^{-19}$	1 ppb	1 ppt
HCN	3158,95469	$1,079 \cdot 10^{-24}$	540 ppm	540 ppb
N_2O	3046,29832	$2,734 \cdot 10^{-24}$	187 ppm	187 ppb
NH_3	3157,80582	$5,767 \cdot 10^{-22}$	1 ppm	1 ppb
OH	3142,05951	$5,970 \cdot 10^{-23}$	5 ppm	5 ppb
NO_2	2929,13823	$1,902 \cdot 10^{-21}$	230 ppb	230 ppt
C_6H_6	3043,80970	$2,402 \cdot 10^{-21}$	245 ppb	245 ppt

TAB. 6.5 – Positions et intensités de quelques molécules absorbantes dans la gamme spectrale couverte par notre instrument. Les concentrations minimales détectables (MDC) sont estimées avec une sensibilité de 10^{-7} cm^{-1} (MDC1) et 10^{-10} cm^{-1} (MDC2), correspondant respectivement à la sensibilité standard d'une détection par cellule multipassage de 100 m et par CRDS, et sont calculées pour une pression de 100 Torr à partir de la relation 1.33.

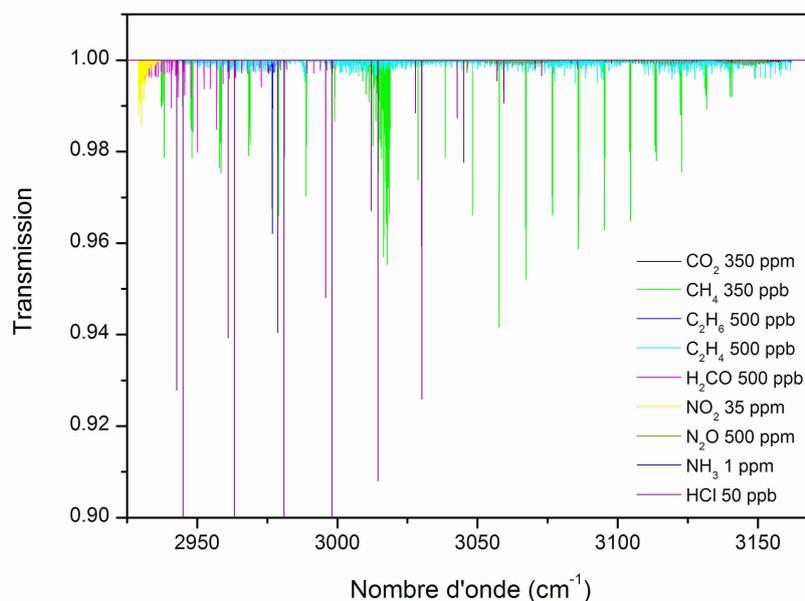


FIG. 6.18 – Spectres simulés de différents composés d'intérêt atmosphérique aux concentrations indiquées pour un trajet optique de 100 m.

que l'on peut rencontrer dans l'atmosphère ou près de sites producteurs de ces molécules. Ces simulations ont été réalisées sur une plage spectrale correspondant à la couverture spectrale de notre instrument, pour une longueur de chemin optique de 100 m, à une pression de 50 Torr et pour une température de 292 K. Il est à noter que les recouvrements spectraux (interférences entre raies de même composé ou de composés différents) limitent les choix de transitions d'absorption pour la détection de traces mais des raies libres d'interférences sont tout de même accessibles (voir figure 6.18).

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la conception de notre instrument laser basé sur une source à DFG de deux lasers à fibre mélangés dans un cristal PPLN pour des applications spectroscopiques. Ce montage a l'avantage de présenter une grande compacité et une grande simplicité d'utilisation grâce à l'utilisation des lasers à fibre issus de l'industrie des télécommunications.

Les résultats spectroscopiques obtenus sur la molécule d'éthylène C_2H_4 sont en très bon accord avec la base de données HITRAN et sont motivants pour l'application de cet instrument à l'étude de molécules dont les paramètres sont encore non répertoriés dans les bases de données en vue de leurs applications à la détection de traces.

Les résultats préliminaires sur le benzène C_6H_6 encouragent la poursuite de l'étude spectroscopique de cette molécule et les essais de mesures à l'état de traces.

Les simulations présentées dans le dernier paragraphe montrent la possibilité de détection multi-polluants à l'état de traces et permettent d'envisager des concentrations minimales détectables de l'ordre du \sim ppb pour une détection directe avec une cellule multipassage de 100 m de trajet optique et de l'ordre du \sim ppt pour une détection par CRDS.

Conclusion

L'objectif de la seconde partie de ce manuscrit était de développer une source laser rayonnant dans l'infrarouge moyen, autour de $3 \mu\text{m}$, pour l'application à la spectroscopie et la détection de traces de gaz d'intérêt atmosphérique.

La conception de cette source repose sur la génération de différence de fréquences de deux lasers à fibre, émettant jusqu'à 1 Watt de puissance optique chacun, grâce à un cristal LiNbO_3 périodiquement polarisé (PPLN).

L'avantage de ce type de source est de profiter des bonnes performances des lasers émettant dans l'infrarouge proche, autour de $1 \mu\text{m}$ et $1,55 \mu\text{m}$, gamme spectrale où les lasers sont bien développés grâce à l'avancé technologique des télécommunications optiques. La conversion non linéaire de fréquence permet de transférer les propriétés de ces lasers dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen.

Dans un premier temps il a donc fallu s'assurer que le laser à fibre dopée erbium (EDFL) possédait les caractéristiques nécessaires à son utilisation en spectroscopie. Ce travail correspond au chapitre 4. La large accordabilité de la source EDFL a été démontrée ainsi que ses bonnes performances spectrales telles que pureté spectrale ultra-fine et grand rapport signal sur bruit. Deux schémas de détection ont été mis à profit avec ce laser, le premier repose sur une cellule multipassage de 100 m et le second sur la cavity ring-down spectroscopy. Ces deux méthodes ont permis de démontrer le potentiel de la source et ont montré la faisabilité de détection de traces de gaz avec une grande dynamique de détection, tels que l'acétylène ou le protoxyde d'azote, à des niveaux variant du pourcent au sous-ppm. Ces résultats ont alors motivé la poursuite du projet qui consiste à utiliser ce laser comme source de pompage pour créer une source à DFG.

Nous avons ensuite exposé, au cours du chapitre 5, les principes fondamentaux de l'optique non linéaire, tels que le quasi-accord de phase, nécessaires à la compréhension du fonctionnement de la source à DFG puis nous avons présenté le développement de cette source tout en caractérisant ses performances. La source

à été réalisée en conjuguant des moyens de pointe : lasers à fibre dopée (erbium et ytterbium), cristal en quasi-accord de phase (PPLN) et tous couplages fibrés. Ces moyens ont permis de produire un rayonnement laser, dont la puissance atteint 0,2 mW, accordable de 3,15 - 3,43 μm (2915 - 3175 cm^{-1}) avec une accordabilité fine sans saut de mode de 3,5 cm^{-1} .

La source à DFG, développée dans le chapitre 5, a permis de réaliser un instrument laser compact fonctionnant à température ambiante pour la spectroscopie et la détection de traces de gaz d'intérêt atmosphérique. Ainsi, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, les premières applications de notre source à DFG ont été présentées. Les performances de notre système ont été testées par une étude spectroscopique succincte de l'éthylène (C_2H_4). Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la base de données HITRAN, confirmant les performances de notre instrument. Une étude concernant le benzène (C_6H_6) a été démarrée. Un spectre large bande a été enregistré montrant un spectre relativement dense mais les performances spectrales de notre instrument permettent de résoudre les différentes transitions. Les raies observées ont été identifiées grâce aux résultats reportés par Pliva et al. [170]. Les paramètres spectroscopiques (S et γ_{air}) déterminés dans cette étude devraient permettre l'application de l'instrument à la détection de traces du benzène. Et pour terminer le résultat de simulations numériques indiquent le potentiel de notre instrument pour cette dernière application, les concentrations minimales détectables devant atteindre des valeurs de l'ordre du ppb en couplant cette source à une cellule multipassage de 100 m et du ppt par l'utilisation de la CRDS. Les molécules détectables seront les BTX (benzène, toluène, xylène), l'éthylène (C_2H_4) et aussi les constituants minoritaires atmosphériques (CH_4 , OCS , H_2S , H_2CO , NO_2 , N_2O , NH_3 , OH , HCN , HCl , HBr).

En ce qui concerne les perspectives de travail, on peut tout d'abord citer quelques améliorations réalisables sur le plan du développement de la source à DFG. L'optimisation du rendement du cristal, d'environ 20 %, devrait être réalisé en ajustant la lentille de focalisation, afin de se placer au maximum de la fonction de focalisation $h(\mu, \xi)$: un système achromatique pour la collimation et la focalisation des faisceaux de pompes dans le cristal sera utilisé. Le taux de rendement pourrait également être amélioré en utilisant un cristal plus performant dit de « cristal PPLN guidé ». L'ajout d'un amplificateur à fibre 5 W devrait permettre d'atteindre une puissance « idler » de l'ordre du mW facilitant ainsi la mise en application de méthode de détection de trace ultrasensible telle que la CRDS. La compacité du montage reste à être améliorée. La conception finale devrait se présenter sous la

forme d'un module connectorisé FC/APC et permettre de réaliser des applications in-situ. Ces applications in-situ seront également possible grâce au remplacement du détecteur MCT refroidi à la température de l'azote liquide par un MCT refroidi par cellule peltier (Fermionics) et affichant un NEP de 3.10^{-12} W/Hz^{1/2}. On peut également indiquer que le remplacement du laser à fibre dopée ytterbium (1062 nm) par un laser ECDL continûment accordable de 1040 à 1075 nm est prévu afin de simplifier la procédure d'accordabilité de la source et par la même occasion d'élargir la couverture spectrale de l'instrument de 2,96 à 3,54 μ m. Concernant la détection de traces de gaz par méthodes ultrasensibles, notre source à DFG sera couplée à une cellule multipassage de type Herriott de 100 m pour la détection de traces de gaz d'intérêt atmosphérique. En collaboration avec D. Romanini et S. Kassi du Laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP) de Grenoble, la détection par « Cavity Ring-Down Spectroscopy » (CRDS) sera mise également mise en oeuvre avec cette source. Des essais de mesure de taux de réflexion de miroirs à très grand coefficient réflecteur dans la gamme spectrale de notre source à DFG ont déjà été entrepris. Et pour terminer, une collaboration avec D. Courtois, V. Zeninari et B. Parvitte du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de Reims devrait offrir la possibilité de coupler notre source à une cellule à détection photoacoustique.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de développer des instruments de terrain pour la mesure de traces de gaz par spectroscopie d'absorption infrarouge. La meilleure opportunité pour réaliser de tels instruments est l'utilisation des lasers issus de l'industrie des télécommunications. En effet, ces lasers ont bénéficié d'un développement de pointe durant ces dernières années en raison des besoins des réseaux optiques WDM. Ainsi, on trouve actuellement de nombreuses sources lasers continues et accordables sans saut de mode dans l'infrarouge proche (autour de $1,55 \mu\text{m}$). De plus, l'utilisation de ces lasers permet de bénéficier de la disponibilité des composants fibrés et de puissance optique dépassant le Watt grâce aux amplificateurs à fibre dopée. Leurs bonnes propriétés : puissance de sortie, qualité de faisceau, pureté spectrale, accordabilité, coût et durée de vie, en font ainsi des sources de choix pour les applications spectroscopiques ultra-sensibles. De plus, il est également possible de les utiliser en tant que sources de pompe accordables dans les applications non linéaires de conversion de fréquences telles que la DFG. Les excellentes propriétés de ces sources de l'infrarouge proche sont alors directement transférées vers l'infrarouge moyen.

Mes travaux de recherche se sont organisés en deux parties. La première correspond au développement d'un système de détection de traces de gaz dans l'infrarouge proche, gamme spectrale présentant de bonnes opportunités de détection grâce à la présence de bandes harmoniques et de combinaisons de nombreuses molécules d'intérêt atmosphérique. Une configuration simple et adaptée aux applications de terrain a été développée sur la base d'un laser largement accordable (ECDL) et une cellule multipassage associée à un détecteur balancé ainsi qu'une procédure de moyenne de spectres. Nous avons vu qu'une telle configuration permet de bonnes performances en termes de détection multi-composés et de mesures in-situ (CO_2 , H_2O , CO , CH_4 , C_2H_2 et taux isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$). La deuxième partie a consisté à profiter des bonnes propriétés des lasers du proche infrarouge pour les transférer au moyen infrarouge par génération de différence de fréquences (DFG). Bien que cette configuration soit légèrement plus complexe que l'instrument précédent, le système reste relativement compact et stable grâce à l'utilisation majeure de composants fibrés. Cet instrument a été appliqué à la spectroscopie de molécules « lourdes » telles que l'éthylène C_2H_4 et le benzène C_6H_6 .

Depuis ces dix dernières années, l'application de la spectroscopie d'absorption à la détection de traces de gaz dans l'infrarouge proche et moyen s'est énormément développée et concerne des domaines divers : pollution urbaine, diagnostic médical, surveillance de processus industriel, mesure de taux isotopique, surveillance des

émissions volcaniques . . . Les raisons de cet engouement sont multiples et différentes pour le proche et moyen infrarouge.

Détecter les bandes harmoniques du proche infrarouge : La gamme spectrale du proche infrarouge (NIR) est avantageuse sur de nombreux points techniques. On y trouve de nombreuses sources laser, le rayonnement NIR peut être détecté avec une simple photodiode rapide Si ou InGaAs et être guidé par des fibres optiques profitant ainsi à la stabilité des instruments. Cependant l'un des inconvénients de la détection de gaz dans le NIR est qu'elle est basée sur les bandes de vibrations harmoniques et de combinaisons, qui sont beaucoup plus faibles que les bandes fondamentales. Mais l'utilisation de longs trajets optiques ou de techniques spéciales de mesures (CRDS, ICOS, PA) permet tout de même d'atteindre de hauts rapports signal sur bruit et ainsi, de réaliser la détection sensible de traces de gaz.

Sonder les bandes fondamentales du moyen infrarouge : La région spectrale de l'infrarouge moyen (MIR) (3 à 20 μm) est par contre la meilleure gamme pour la détection de molécules. La plupart des polluants présente des empreintes spectroscopiques intenses et marquées dans le MIR, correspondant aux bandes de ro-vibrations fondamentales. Cette propriété permet ainsi la détection sensible et sélective de nombreuses traces de gaz d'intérêt atmosphérique et d'espèces polluantes, en particulier les COV. Ces composés hydrocarbonés présentent des signatures spectrales dans la région 2,8 à 3 μm (vibration « stretching »), et également dans la région 8 à 20 μm (vibration « bending »). Les bandes d'absorption fondamentales présentent des intensités de 2 à 3 ordres de grandeur supérieures aux bandes harmoniques et de combinaisons du proche infrarouge. Par contre, les sources laser disponibles dans l'infrarouge moyen souffrent de moins bonnes performances que celles de l'infrarouge proche.

Le défi est alors de combiner les avantages des deux gammes spectrales : la disponibilité des sources télécoms et des méthodes de détection ultra-sensible, et les bandes fondamentales intenses du moyen infrarouge. Ainsi, l'objectif ultime est de mettre au point une source à DFG permettant l'utilisation de systèmes de détection ultra-sensible (CRDS, ICOS, PA) afin d'atteindre des concentrations minimales détectables de l'ordre du ppb, voire du ppt. Pour le réaliser, il est nécessaire rendre l'instrument à DFG plus performant (haute sensibilité et sélectivité pour la détection) : plus puissant, plus portable, plus stable et plus compact.

Bibliographie

- [1] P. Le Cloirec. *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*. Lavoisier, 1998.
- [2] Emmanuelle Pouillet. *Analyse et quantification de composés organiques volatils (COV) par spectroscopie infrarouge à l'aide d'une source laser à différence de fréquences*. PhD thesis, Université du Littoral Côte d'Opale - Dunkerque, 2002.
- [3] M. Gabrysch, C. Corsi, F. Pavone, and M. Inguscio. Simultaneous detection of CO and CO₂ using a semiconductor DFB diode laser at 1.578 μm . *Appl. Phys. B*, 65 :75–79, 1997.
- [4] P. Werle, R. Mücke, F. Amato, and T. Lancia. Near-infrared trace-gas sensors based on room-temperature diode lasers. *Appl. Phys. B*, 67 :307–315, 1998.
- [5] D. Baer, J. Paul, M. Gupta, and A. O'Keefe. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 75 :261–265, 2002.
- [6] L. Gianfrani, P. De Natale, and G. De Natale. Remote sensing of volcanic gases with a DFB-laser-based fiber spectrometer. *Appl. Phys. B*, 70 :467–470, 2000.
- [7] R. Wainner, B. Green, M. Allen, M. White, J. Stafford-Evans, and R. Naper. Handheld, battery-powered near-IR TDL sensor for stand-off detection of gas and vapour plumes. *Appl. Phys. B*, 75 :249–254, 2002.
- [8] P. Macko, D. Romanini, S. Mikhailenko, O. Naumenko, S. Kassi, A. Jenouvrier, V.I. Tyuterev, and A. Campargue. High sensitivity cw-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the 1.5 μm atmospheric window. *J. Mol. Spectrosc.*, 227 :90–108, 2004.
- [9] Z. Majcherova, P. Macko, D. Romanini, V. Perevalov, S. Tashkun, J.-L. Teffo, and A. Campargue. High-sensitivity cw-cavity ringdown spectroscopy of ¹²CO₂ near 1.5 μm . *J. Mol. Spectrosc.*, 230 :1–21, 2005.
- [10] B. Upschulte, D. Sonnenfroh, and M. Allen. Measurements of CO, CO₂, OH, and H₂O in room-temperature and combustion gases by use of a broadly

- current-tuned multisection InGaAsP diode laser. *Appl. Opt.*, 38 :1506–1512, 1999.
- [11] D. Weidmann, A. Kosterev, F. Tittel, N. Ryan, and D. McDonald. Application of a widely electrically tunable diode laser to chemical gas sensing with quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy. *Opt. Lett.*, 29 :1837–1839, 2004.
- [12] G. Totschnig, M. Lackner, R. Schau, M. Ortsiefer, J. Roskopf, M. Amann, and F. Winter. High-speed vertical-cavity-surface-emitting laser (VECSEL) absorption spectroscopy of ammonia (NH_3) near $1.54 \mu\text{m}$. *Appl. Phys. B*, 76 :603–608, 2003.
- [13] Y. He and B. Orr. Rapid measurement of cavity ringdown absorption spectra with a swept-frequency laser. *Appl. Phys. B*, 79 :941–945, 2004.
- [14] A. Bellemare. Continuous-wave silica-based erbium-doped fibre lasers. *Prog. Quantum Electron.*, 27 :211–266, 2003.
- [15] E.T. Wetjen, D.M. Sonnenfroh, M.G. Allen, and T.F. Mors. Demonstration of a rapidly strain tuned Er^{3+} -doped fiber laser for sensitive gas detection. *Appl. Opt.*, 38 :3370–3375, 1999.
- [16] F.K. Tittel, D. Richter, and A. Fried. Mid-infrared laser applications in spectroscopy. *Topics Appl. Phys.*, 89 :445–516, 2003.
- [17] M.W. Sigrist. *Air monitoring by spectroscopic techniques*. Wiley, 1994.
- [18] L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. Mccann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi. The HITRAN molecular spectroscopic database and hawks (HITRAN atmospheric workstation) : 1996 edition. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60 :665–710, 1998.
- [19] N. Jacquinet-Husson, E. Arie, J. Ballard, A. Barbe, G. Bjoraker, B. Bonnet, L.R. Brown, C. Camy-Peyret, J.P. Champion, A. Chedin, A. Chursin, C. Clerbaux, G. Duxbury, J.M. Flaud, N. Fourrie, A. Fayt, G. Graner, R. Gamache, A. Goldman, V. Golovko, G. Guelachvili, J.M. Hartmann, J.C. Hilico, J. Hillman, G. Lefevre, and al. The 1997 spectroscopic GEISA databank. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 62 :205–254, 1999.
- [20] G. Modugno and C. Corsi. Water vapour and carbon dioxide interference in the high sensitivity detection of NH_3 with semiconductor diode lasers at $1.5 \mu\text{m}$. *Infrared Physics & Technology*, 40 :93–99, 1999.

- [21] H. Sasada and K. Yamada. Calibration lines of hcn in the 1.5- μm region. *Appl. Opt.*, 29 :3535–3547, 1990.
- [22] V. Weldon, J. O’Gorman, P. Phelan, J. Hegarty, and T. Tanbun-Ek. H₂S and CO₂ gas sensing using DFB laser diodes emitting at 1.57 μm . *Sensors and Actuators B*, 29 :101–107, 1995.
- [23] W. Gordy and R.L. Cook. *Microwave molecular spectra*. John Wiley and sons, 1984.
- [24] B.H. Armstrong. Spectrum line profiles : the voigt function. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 7 :61–88, 1966.
- [25] J. Humlicek. An efficient method for evaluation of the complex probability function : the voigt function and its derivative. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 21 :309–313, 1978.
- [26] A.H. Karp. Efficient computation of spectral line shapes. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 20 :379–384, 1978.
- [27] E.E. Whiting. An empirical approximation to the voigt profile. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 8 :1379–1384, 1968.
- [28] D. Rehle, D. Leleux, M. Erdelyi, F. Tittel, M. Fraser, and S. Friedfeld. Ambient formaldehyde detection with a laser spectrometer based on difference-frequency generation in ppln. *Appl. Phys. B*, 72 :947–952, 2001.
- [29] A. Evans, J. Nguyer, S. Slivken, J.S. Yu, S.R. Darvish, and M. Razeghi. Quantum-cascade lasers operating in CW mode above 90°C at $\lambda \sim 5.25 \mu\text{m}$. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :051105–051107, 2006.
- [30] R. Engelbrecht. A compact nir fiber-optic diode laser spectrometer for CO and CO₂ : analysis of observed 2f wavelength modulation spectroscopy line shapes. *Spectrochimica Acta A*, 60 :3291–3298, 2004.
- [31] F. D’Amato and M. De Rosa. Tunable diode lasers and two-tone frequency modulation spectroscopy applied to atmospheric gas analysis. *Optics and Lasers in Engineering*, 37 :533–551, 2002.
- [32] G.C. Bjorklund. Frequency-modulation spectroscopy : a new method of measuring weak absorption and dispersions. *Opt. Lett.*, 5 :15–17, 1980.
- [33] M.G. Allen, K.L. Carleton, S.J. Davis, W.J. Kessler, C.E. Otis, D.A. Palombo, and D.M. Sonnenfroh. Ultra-sensitive dual beam absorption and gain spectroscopy : applications for near-IR and visible diode laser sensors. *Appl. Opt.*, 34 :3240–3249, 1995.
- [34] J.U. White. Long optical paths of large aperture. *J.O.S.A.*, 3 :285–288, 1942.

- [35] D. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner. Off-axis paths in spherical interferometers. *Appl. Opt.*, 3 :523–526, 1964.
- [36] S.M. Chernin and E.G. Barskaya. Optical multipass matrix systems. *Appl. Opt.*, 30 :51–58, 1991.
- [37] J.B. McManus, P.L. Kebabian, and M.S. Zahniser. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy. *Appl. Opt.*, 34 :3336–3348, 1995.
- [38] A. O’Keefe and D.A.G. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.*, 59 :2544–2551, 1988.
- [39] K.K. Lehmann. Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection. U.S. patent number 5 528 040, june 1996.
- [40] D. Romanini, A.A Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel. CW cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 264 :316–322, 1997.
- [41] J. Morville, D. Romanini, A.A. Kachanov, and M. Chenevier. Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 78 :465–476, 2004.
- [42] A. Thony and M.W. Sigrist. New developments in CO₂-laser photoacoustic monitoring of trace gases. *Infrared Physics & Technology*, 36 :585–615, 1995.
- [43] A.A. Kosterev, Y.A. Bakhirkin, and F.K. Tittel. Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region. *Appl. Phys. B*, 80 :133–138, 2004.
- [44] A. Grossel, V. Zeninari, L. Joly, B. Parvitte, D. Courtois, and G. Durry. New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor : a comparison between near-IR diode lasers and mid-ir quantum cascade lasers. *Spectrochimica Acta Part A*, 63 :1021–1028, 2006.
- [45] M.E. Webber, M. Pushkarsky, C. Kumar, and N. Patel. Fiber-amplifier-enhanced photoacoustic spectroscopy with near-infrared tunable diode lasers. *Appl. Opt.*, 42 :2119–2126, 2003.
- [46] W.H. Richardson, S. Machida, and Y. Yamamoto. Squeezed photon-number noise and sub-poissonian electrical partition noise in a semiconductor laser. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :2867–2870, 1991.
- [47] C.E. Wieman and L. Hollberg. Using diode lasers for atomic physics. *Rev. Sci. Instrum.*, 62 :1–19, 1991.

- [48] M. Naegele and M.W. Sigrist. Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing. *Appl. Phys. B*, 70 :895–901, 2000.
- [49] L.-H. Xu, Z. Liu, I. Yakovlev, M.Y. Tretyakov, and R.M. Lees. External cavity tunable diode laser NH_3 spectra in the 1,5 μm region. *Infrared Physics & Technology*, 45 :31–45, 2004.
- [50] D. Wandt, M. Laschek, K. Przyklenk, A. Tünnermann, and H. Welling. External cavity laser diode with 40 nm continuous tuning range around 825 nm. *Opt. Commun.*, 130 :81–84, 1996.
- [51] C.J. Hawthorn, K.P. Weber, and R.E. Scholtena. Development of a portable carbon monoxide optical sensor based on an extended cavity diode laser at 1564 nm. In *Proc. SPIE Opto-Ireland 2002 : Optics and Photonics Technologies and Applications*, volume 159, pages 4876–4883, 2002.
- [52] D.B. Oh and D.C. Hovde. Wavelength-modulation detection of acetylene with a near-infrared external-cavity diode laser. *Appl. Opt.*, 34 :7002–7005, 1995.
- [53] M. Sonnenfroh and M.G. Allen. Observation of CO and CO_2 absorption near 1,57 μm with an external-cavity diode laser. *Appl. Opt.*, 36 :3298–3300, 1997.
- [54] F. Wanga, A. Hermerschmidt, and H.J. Eichler. Narrow-bandwidth high-power output of a laser diode array with a simple external cavity. *Opt. Commun.*, 218 :135–139, 2003.
- [55] I.S. Moskaleva, S.B. Mirova, V.V. Fedorova, and T.T. Basiev. External cavity multiwavelength superbroadband diode laser. *Opt. Commun.*, 220 :161–169, 2003.
- [56] M.G. Littman and H.J. Metcalf. Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander. *Appl. Opt.*, 17 :2224–2227, 1978.
- [57] K. Liu and M. Littman. Novel geometry for singlemode scanning of tunable lasers. *Opt. Lett.*, 6 :117–118, 1981.
- [58] P. McNicholl and H. Metcalf. Synchronous cavity mode and feedback wavelength scanning in dye laser oscillators with gratings. *Appl. Opt.*, 24 :2757–2761, 1985.
- [59] NetTest Photonics Division. *Tunics-Plus - Tunable external cavity laser - Instruction manual*, fevrier 2002.
- [60] G.D. Houser and E. Garmire. Balanced detection technique to measure small changes in transmission. *Appl. Opt.*, 33 :1059–1062, 1994.

- [61] P.C.D Hobbs. Ultrasensitive laser measurements without tears. *Appl. Opt.*, 36 :903–920, 1997.
- [62] M.G. Allen, K.L. Carleton, S.J. Davis, W.J. Kessler, C.E. Otis, D.A. Palombo, and D.M. Sonnenfroh. Ultra-sensitive dual beam absorption and gain spectroscopy : applications for near-IR and visible diode laser sensors. *Appl. Opt.*, 34 :3240–3249, 1995.
- [63] D.M. Sonnenfroh ad W.T. Rawlins, M.G. Allen, C. Gmachl, F. Capasso, A.L. Hutchinson, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, and A.Y. Cho. Application of balanced detection to absorption measurements of trace gases with room-temperature, quasi-CW quantum-cascade lasers. *Appl. Opt.*, 40 :812–820, 2001.
- [64] P. Werle, R. Mucke, and F. Slemmer. Limits of signal averaging in atmospheric trace gas monitoring by tunable diode laser absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 57 :131–139, 1993.
- [65] P. Werle, P. Mazzinghi, F. Amato, M. De Rosa, K. Maurer, and F. Slemmer. Signal processing and calibration procedures for in situ diode-laser absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta A*, 60 :1685–1705, 2004.
- [66] R.M. Mihalcea, D.S. Baer, and R.K. Hanson. Diode laser sensor for measurements of CO, CO₂, and CH₄ in combustion flows. *Appl. Opt.*, 36 :8745–8752, 1997.
- [67] T. Alsberg and U. Stenberg. Capillary GC-MS analysis of pah emissions from combustion of peat and wood in a hot water boiler. *Chemosphere*, 7 :487–496, 1979.
- [68] A. Lyngfelt and B. Leckner. Combustion of wood-chips in circulating fluidized bed boilers - NO and CO emissions as functions of temperature and air-staging. *Fuel*, 78 :1065–1072, 1999.
- [69] J. Lundgren, R. Hermansson, and J. Dahl. Experimental studies during heat load fluctuations in a 500 kW wood-chips fired boiler. *Biomass and bioenergy*, 26 :255–267, 2004.
- [70] J. Kjällstrand and M. Olsson. Chimney emissions from small-scale burning of pellets and fuelwood - examples referring to different combustion appliances. *Biomass and bioenergy*, 27 :557–561, 2004.
- [71] L.S. Johansson, B. Leckner, L. Gustavsson, D. Cooper, C. Tullin, and A. Potter. Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. *Atmospheric environment*, 38 :4183–4195, 2004.

- [72] M. Olsson and J. Kjällstrand. Low emissions from wood burning in an eco-labelled residential boiler. *Atmospheric environment*, 40 :1148–1158, 2006.
- [73] M.E. Webber, S. Kim, D.S. Baer, R.K. Hanson, and Y. Ikeda. In situ combustion measurements of CO₂ using diode laser sensors near 2.0 μm. *American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA)*, 0775 :1–7, 2000.
- [74] M.E. Webber, S. Kim, S.T. Sanders, D.S. Baer, R.K. Hanson, and Y. Ikeda. In situ combustion measurements of CO₂ by use of a distributed-feedback diode-laser sensor near 2.0 μm. *Appl. Opt.*, 40 :821–828, 2001.
- [75] A.A. Kosterev, F.K. Tittel, G. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, and A.Y. Cho. Trace-gas detection in ambient air with a thermoelectrically cooled, pulsed quantum-cascade distributed feedback laser. *Appl. Opt.*, 39 :6866–6872, 2000.
- [76] A. Castrillo, G. Casa, E. Kerstel, and L. Gianfrani. Diode laser absorption spectrometry for ¹³CO₂/¹²CO₂ isotope ratio analysis : investigation on precision and accuracy levels. *Appl. Phys. B*, 81 :863–869, 2005.
- [77] H. Craig. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 12 :133–149, 1957.
- [78] J.H. Shorter, J.B. McManus, D.D. Nelson, C.E. Kolb, M.S. Zahniser, R. Bambha, U. Lehmann, T. Kulp, and S.C. Tyler. A widely tunable infrared laser spectrometer for measurements of isotopic ratios of carbone cycle gases. Technical report, U.S. Department of Energy, January 2005.
- [79] R.J. Francey, P.P. Tans, C.E. Allison, I.G. Enting, J.W.C. White, and M. Trolier. Changes in oceanic and terrestrial carbon uptake since 1982. *Nature*, 373 :326–330, 1995.
- [80] P.D. Quay, B. Tilbrook, and C.S. Wong. Oceanic uptake of fossil fuel CO₂ : carbon-13 evidence. *Science*, 256 :74–79, 1992.
- [81] P.P. Tans, J.A. Berry, and R.F. Keeling. Oceanic ¹³/¹²C observations : a new window on oceanic uptake. *Global Biogeochem. Cycles*, 7 :353–368, 1993.
- [82] J.F. Becker, T.B. Sauke, and M. Loewenstein. Stable isotope analysis using tunable diode laser spectroscopy. *Appl. Opt.*, 31 :1921–1927, 1992.
- [83] D.E. Murnick and B.J. Peer. Laser-based analysis of carbon isotope ratios. *Science*, 263 :945–947, 1994.
- [84] M. Erdélyi, D. Richter, and F.K. Tittel. ¹³CO₂/¹²CO₂ isotopic ratio measurements using a difference frequency-based sensor operating at 4.35 μm. *Appl. Phys. B*, 75 :289–295, 2002.

- [85] A. Gagliardi, A. Castrillo, R.Q. Iannone, E. Kerstel, and L. Gianfrani. High-precision determination of the $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ isotope ratio using a portable 2,008- μm diode-laser spectrometer. *Appl. Phys. B*, 77 :119–124, 2003.
- [86] D. Weidmann, G. Wysocki, C. Oppenheimer, and F.K. Tittel. Development of a compact quantum cascade laser spectrometer for field measurements of CO_2 isotopes. *Appl. Phys. B*, 80 :255–260, 2005.
- [87] J.B. McManus, M.S. Zahniser, D.D. Nelson, L.R. Williams, and C.E. Kolb. Infrared laser spectrometer with balanced absorption for measurement of isotopic ratios of carbon gases. *Spectrochimica Acta A*, 58 :2465–2479, 2002.
- [88] A. Castrillo, G. Casa, M. van Burgerl, D. Tedesco, and L. Gianfrani. First field determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio in volcanic CO_2 by diode laser spectrometry. *Opt. Express*, 12 :6515–6523, 2004.
- [89] V. Kasyutich, P. Martin, and R. Holdsworth. An off-axis cavity-enhanced absorption spectrometer at 1065 nm for the measurement. *Appl. Phys. B*, 85 :413–420, 2006.
- [90] M. Stuiver and H.A. Polach. Discussion : reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, 19 :355–363, 1977.
- [91] P. Bergamaschi, M. Schupp, and G.W. Harris. High-precision direct measurements of $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ ratios in atmospheric methane sources by means of a long-path tunable diode laser absorption spectrometer. *Appl. Opt.*, 33 :7704–7716, 1994.
- [92] M. Olsson and J. Kjällstrand. Low emissions from wood burning in an eco-labelled residential boiler. *Atmospheric Environment*, 40 :1148–1158, 2006.
- [93] R.R. Gamache, R.L. Hawkins, and L.S. Rothman. Total internal partition sums in the temperature range 70-3000 K : atmospheric linear molecules. *J. Mol. Spectrosc.*, 142 :205–219, 1990.
- [94] R.A. Toth. Extensive measurements of H_2^{16}O line frequencies and strengths : 5750 to 7965 cm^{-1} . *Appl. Opt.*, 33 :4851–4867, 1994.
- [95] B.C. Smith and J.S. Winn. The C-H overtone spectra of acetylene : bend/stretch interactions below 10 000 cm^{-1} . *J. Chem. Phys.*, 89 :4638–4645, 1988.
- [96] D.S. Baer, J.B. Paul, M. Gupta, and A.O’Keefe. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 75 :261–265, 2002.
- [97] P.C. Becker, N.A. Olsson, and J.R. Simpson. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers - Fundamentals and Technology*. Academic Press, 1999.

- [98] Carlos Alberto Palavicini Cham. *Analyse de composants photoniques par réflectométrie à faible cohérence sensible à la phase*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications de Paris, 2004.
- [99] E. Snitzer. Proposed fiber cavities for optical masers. *J. Appl. Phys.*, 32 :36–39, 1961.
- [100] T.H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187 :493–494, 1960.
- [101] K.C. Kao and G.A. Hockman. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies. *Proc. IEEE*, 133 :1151–1158, 1966.
- [102] R.J. Mears, L. Reekie, S.B. poole, and D.N. Payne. Neodymium-doped silica single-mode fibre lasers. *Electron. Lett.*, 21 :738–740, 1985.
- [103] R.J. Mears, L. Reekie, S.B. poole, and D.N. Payne. Low-threshold, tunable cw Q-switched fibre laser operating at 1.55 μm . *Electron. Lett.*, 22 :159–160, 1986.
- [104] J.-L. Archambault and S.G. Grubb. Fiber gratings in lasers and amplifiers. *J. Lightwave Technol.*, 15 :1378–1390, 1997.
- [105] S. Poole, D. Payne, R. Mears, M. Fermann, and R. Laming. Fabrication and characterization of low-loss optical fibers containing rare-earth ions. *J. Lightwave Technol.*, 4 :870–876, 1986.
- [106] Stéphane Calvez. *Laser à fibre pour les télécommunications multiplexées en longueur d'onde : étude de l'accordabilité en longueur d'onde et de la génération de trains multi-longueurs d'onde d'impulsions par voie électro-optique*. PhD thesis, Université de Franche Comté, 2002.
- [107] T. Chartier, F. Sanchez, G. Stéphane, P. Le Boudec, E. Delevaque, R. Leners, and P.-L. François. Channeled spectrum of a fiber laser. *Opt. Lett.*, 18 :355–357, 1993.
- [108] M. Shimizu, H. Suda, and M. Horigushi. High-efficiency Nd-doped fiber lasers using using direct coated dielectric mirrors. *Electr. Lett.*, 23 :768–769, 1987.
- [109] G.A. Ball, W.W. Morey, and W.H. Glenn. Standing-wave monomode erbium doped laser. *IEEE Photonics Technology Letters*, 3 :613–615, 1991.
- [110] P. Niay, D. Ramecourt, W.X. Xie, P. Bernage, M. Douay, L. Brilland, and M. Monnerie. Les réseaux de bragg photoinscrits dans les fibres optiques. *Optique et Photonique*, 1 :30–37, 1998.

- [111] C.V. Poulsen and M. Sejka. Highly optimized tunable Er^{3+} -doped single longitudinal mode fiber ring laser, experiment and model. *IEEE Photonics Technology Letters*, 5 :646–648, 1993.
- [112] W. Daoping, L. Tangjun, Z. Yucheng, and J. Shuisheng. Multiwavelength erbium-doped fiber ring lasers with overlap-written fiber bragg gratings. *Opt. Lett.*, 25 :1150–1152, 2000.
- [113] U. Ghera, N. Konforti, and M. Tur. Wavelength tunability in a Nd-doped fiber laser with an intracavity polarizer. *IEEE Photonics Technology Letters*, 4 :4–6, 1992.
- [114] H.G. Lumberger, N.H. Ky, D.M. Costantini, R.P. Salathé, C.A.P. Muller, and G.R. Fox. Efficient miniature fiber-optic tunable filter based on intracore bragg grating and electrically resistive coating. *IEEE Photonics Technology Letters*, 10 :361–363, 1998.
- [115] G.A. Ball and W.W. Morey. Compressive-tuned single-frequency bragg fiber laser. *Opt. Lett.*, 19 :1979–1981, 1994.
- [116] J.L. Zyskind, J.W. Sulhoff, J. Stone, D.J. Digiovanni, L.W. Stulz, H.B. Presby, A. Piccirilli, and P.E. Pramayon. Electronically tunable, diode-pumped erbium-doped fibre ring laser with fibre Fabry-Perot etalon. *IEE Electronics Letters*, 27 :1950–1951, 1991.
- [117] M.W. Maeda, J.S. Patel, D.A. Smith, C. Lin, M.A. Saifi, and A. Von Lehman. An electronically-crystal etalon filter as the wavelength-tuning element. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2 :787–789, 1990.
- [118] Y. T. Chieng and R.A. Minasian. Tunable erbium-doped fiber laser with a reflection mach-zehnder interferometer. *IEEE Photonics Technology Letters*, 6 :153–156, 1994.
- [119] Jérôme Morville. *Injection des cavités optiques de haute finesse par laser à diode - Application à la CW-CRDS et à la détection de traces atmosphériques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2001.
- [120] J.W. Hahn, Y.S. Yoo, J.Y. Lee, J.W. Kim, and H-W Lee. Cavity ringdown spectroscopy with a continuous-wave laser : calculation of coupling efficiency and a new spectrometer design. *Appl. Opt.*, 38 :1859–1866, 1999.
- [121] J. Morville, D. Romanini, M. Chenevier, and A. Kachanov. Effects of laser phase noise on the injection of a high-finesse cavity. *Appl. Opt.*, 41 :6980–6990, 2002.
- [122] F. Müller, G.V. Basum, A. Popp, D. Halmer, P. Hering, M. Mürztz, F. Kühnemann, and S. Schiller. Long-term frequency stability and linewidth proper-

- ties of continuous-wave pump-resonant optical parametric oscillators. *Appl. Phys. B*, 80 :307–313, 2005.
- [123] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D.C. Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J.V. Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 96 :139–204, 2005.
- [124] T. Spence, C. Harb, B. Paldus, N. Zare, B. Willke, and R. Byer. A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme. *Rev. Sci. Instrum.*, 71 :347–353, 2000.
- [125] C. Roller, K. Namjou, J. Jeffers, M. Camp, A. Mock, P. McCann, and J. Grego. Nitric oxide breath testing by tunable-diode laser absorption spectroscopy : application in monitoring respiratory inflammation. *Appl. Opt.*, 41 :6018–6029, 2002.
- [126] J. Cousin, P. Masselin, W. Chen, D. Boucher, S. Kassi, D. Romanini, and P. Szriftgiser. Application of a continuous-wave tunable erbium-doped fiber laser to molecular spectroscopy in the near infrared. *Appl. Phys. B*, 83 :261–266, 2006.
- [127] R.W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 1992.
- [128] F. Sanchez. *Optique non-linéaire*. Ellipses, 1999.
- [129] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7 :118–119, 1961.
- [130] M. Bass, P.A. Franken, J.F. Ward, and G. Weinreich. Optical rectification. *Phys. Rev. Lett.*, 9 :446–448, 1962.
- [131] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P.S. Pershan. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Phys. Rev.*, 127 :1918–1939, 1962.
- [132] C. Fischer and M.W. Sigrist. Mid-IR difference frequency generation. *Topics Appl. Phys.*, 89 :97–140, 2003.
- [133] J.Q. Yao and T.S. Fahlen. Calculations of optimum phase match parameters for the biaxial crystal KTiOPO_4 . *J. Appl. Phys.*, 50 :65–68, 1984.
- [134] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, and D.N. Nikogosyan. *Handbook of nonlinear optical crystals*. Springer-Verlag, 1997.

- [135] W. Chen, D. Boucher, and F.K. Tittel. Recent advances in continuous-wave laser difference-frequency generation in the mid-infrared : State of the art, applications, and perspectives. *Recent Res. Devel. Applied Phys.*, 5 :27–68, 2002.
- [136] L.E. Myers, R.C. Eckardt, M.M. Fejer, R.L. Byer, W.R. Bosenberg, and J.W. Pierce. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12 :2102–2116, 1995.
- [137] M.M. Fejer. Nonlinear optical frequency conversion. *Physics Today*, pages 25–32, May 1994.
- [138] H.C. Lefevre. Single-mode fibre fractionnal wave devices and polarisation controllers. *Electron. Lett.*, 16 :778–780, 1980.
- [139] P. Maddaloni, G. Gagliardi, P. Malara, and P. De Natale. A 3.5 mW continuous-wave difference-frequency source around 3 μm for sub-doppler molecular spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 80 :141–145, 2005.
- [140] D.H. Jundt. Temperature-dependent sellmeier equation for the index of refraction, n_e , in congruent lithium niobate. *Opt. Lett.*, 22 :1553–1555, 1997.
- [141] S.C. Rashleigh. Origins and control of polarization effects in single-mode fibers. *IEEE J. of Lightwave Technology*, 1 :312–331, 1983.
- [142] A.J. Barlow, J. Ramskov-Hansen, and D.N Payne. Birefringence and polarization mode-dispersion in spun single-mode fibers. *Appl. Opt.*, 20 :2962–2968, 1981.
- [143] J. Max. *Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques - Tome II*. Masson, 1987.
- [144] S. Stry, P. Hering, and M. Mürtz. Portable difference-frequency laser-based cavity leak-out spectrometer for trace-gas analysis. *Appl. Phys. B*, 75 :297–303, 2002.
- [145] X. Tang, Z. Wu, and P Urquhart. Temperature optimization for broad-band quasi-phase-matched difference frequency generation. *IEEE J. of Lightwave Technology*, 22 :1622–1627, 2004.
- [146] M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt, and R.L. Byer. Quasi-phase-matched second harmonic generation : tuning and tolerances. *IEEE J. of Quantum Electronics*, 28 :2631–2654, 1992.
- [147] G.D. Boyd and D.A. Kleinman. Parametric interaction of focused gaussian lighth beams. *J. Appl. Phys.*, 39 :3597–3639, 1968.

- [148] T. Töpfer, K.P. Petrov, Y. Mine, D. Jundt, R.F. Curl, and F.K. Tittel. Room-temperature mid-infrared laser sensor for trace gas detection. *Appl. Opt.*, 36 :8042–8049, 1997.
- [149] Sandra Stry. *Ein mobiler differenzfrequenzlaser für den höchstempfindlichen spurengasnachweis mit einem infrarot cavity leak-out spektrometer*. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001.
- [150] G.D. Ashkin Biyd and J.M. Dziedzic. Observation of continuous optical harmonic generation with gas masers. *Phys. Rev. Lett.*, 11 :14–17, 1963.
- [151] S. Borri, P. Cancio, P. De Natale, G. Giusfredi, D. Mazzotti, and F. Tamasia. Power-boosted difference-frequency source for high-resolution infrared spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 76 :473–477, 2003.
- [152] A. Grisard, E. Lallier, K. Polgar, and A. Peter. Low electric field periodic poling of thick stoichiometric lithium niobate. *Electr. Lett.*, 36 :1043–1044, 2000.
- [153] D. Dangoisse, D. Hennequin, and V. Zehnlé-Dhaoui. *Les lasers*. Dunod, 1998.
- [154] L.S. Rothman, A. Barbe, D.C. Benner, L.R. Brown, C. Camy-Peyret, M.R. Carleer, K.V. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V.M. Devi, A. Fayt, J.M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K.W. Jucks, W.J. Lafferty, J.Y. Mandin, S.T. Massie, V. Nemtchinov, D. Newnham, A. Perrin, C.P. Rinsland, J. Schroeder, K. Smith, M.A.H. Smith, K. Tang, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and K. Yoshino. The hitran molecular spectroscopic database : Edition of 2000 including updates through 2001. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 82 :5–44, 2003.
- [155] G. Blanquet, J. Walrand, and J.-P. Bouanich. Diode-laser measurements of N₂-broadening coefficients in the ν_7 band of C₂H₄. *J. Mol. Spect.*, 201 :56–61, 2000.
- [156] B.G. Sartakov, J. Oomens, J. Reuss, and A. Fayt. Interaction of vibrational fundamental and combination states of ethylene in the 3 μ m region. *J. Mol. Spect.*, 185 :31–47, 1997.
- [157] D. Weidmann, A.A. Kosterev, C. Roller, R.F. Curl, M.P. Fraser, and F.K. Tittel. Monitoring of ethylene by a pulsed quantum cascade laser. *Appl. Opt.*, 43 :3329–3344, 2004.
- [158] R.G. Derwent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, and M.J. Pillings. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 32 :2429–2441, 1998.

- [159] F.J.M. Harren, R. Berkelmans, K. Kuiper, S. te Lintel Hekkert, P. Scheepers, R. Dekhuijzen, P. Hollander, and D.H. Parker. On-line laser photoacoustic detection of ethene in exhaled air as a biomarker of ultraviolet radiation damage of the human skin. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :1761–1762, 1999.
- [160] M.G. da Silva, E.O. Santos, M.S. Sthel, S.L. Cardoso, A. Cavalli, A.R. Monteiro, J.G. de Oliveira, M.G. Pereira, and H. Vargas. Effect of heat treatment on ethylene and CO₂ emissions rates during papaya (*carica papaya* L.) fruit ripening. *Rev. Sci. Instrum.*, 74 :703–705, 2003.
- [161] V. Altuzar, M. Pacheco, S.A. Toma's, J.L. Arriaga, O. Zelaya-Angel, and F. Sanchez-Sinencio. Analysis of ethylene concentration in the mexico city atmosphere by photoacoustic spectroscopy. *Anal. Sci.*, 17 :541–543, 2001.
- [162] F.G.C. Bijnen, J. Reuss, and J. M. Harren. Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection. *Rev. Sci. Instrum.*, 67 :2914–2923, 1996.
- [163] A.A.E. Martis, S. Buscher, F. Kühnemann, and W. Urban. Simultaneous ethane and ethylene detection using a CO-overtone laser photoacoustic spectrometer : a new tool for stress/damage studies in plant physiology. *Instrum. Sci. Technol.*, 26 :177–187, 1998.
- [164] V. Morozhenko, T. Kostiuk, W.E. Blass, T. Hewagama, and T.A. Livengood. Self-and nitrogen broadening of the $\nu_{10}20_{11,10} \leftarrow 19_{10,9}$ ethylene transition at 927.01879 cm⁻¹. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 72 :193–198, 2002.
- [165] J.F. Brannon and P. Varansi. Tunable diode laser measurements on the 951.7393 cm⁻¹ line of ¹²C₂H₄ at planetary atmospheric temperatures. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 47 :237–242, 1992.
- [166] W. Chen, F. Cazier, F. Tittel, and D. Boucher. Measurements of benzene concentration by difference-frequency laser absorption spectroscopy. *Appl. Opt.*, 39 :6238–6242, 2000.
- [167] J. Berger and V.V. Pustogov. Monitoring of benzene in the 10 μ m and 14 μ m region. *Infrared Physics & Technology*, 37 :163–166, 1996.
- [168] J. Waschull, B. Sumpf, Y. Heiner, and H.-D. Kronfeldt. Diode laser spectroscopy in the ν_{14} band of benzene. *Infrared Physics & Technology*, 37 :193–198, 1996.
- [169] Charles J. Pouchert. *The Aldrich library of FT-IR spectra vapor phase*. Aldrich Chemical Company Inc., 1989.
- [170] J. Pliva and A.S. Pine. The spectrum of benzene in the 3- μ m region : the ν_{12} fundamental band. *J. Mol. Spect.*, 93 :209–236, 1982.

Annexe : publications

J. COUSIN¹
 P. MASSELIN¹
 W. CHEN^{1,✉}
 D. BOUCHER¹
 S. KASSI²
 D. ROMANINI²
 P. SZRIFTGISER³

Application of a continuous-wave tunable erbium-doped fiber laser to molecular spectroscopy in the near infrared

¹ Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, CNRS UMR 8101, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A, Av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

² Laboratoire de Spectrométrie Physique, CNRS UMR 5588, Université J. Fourier de Grenoble, 140, Rue de la Physique, 38402 St. Martin d'Hères, France

³ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, CNRS UMR 8523, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received: 28 September 2005/

Revised version: 5 February 2006

Published online: 17 March 2006 • © Springer-Verlag 2006

ABSTRACT Development of a continuous-wave tunable fiber laser-based spectrometer for applied spectroscopy is reported. Wide wavelength tunability of an erbium-doped fiber laser (EDFL) was investigated in the near-infrared region of 1543–1601 nm. Continuous mode-hop free fine frequency tuning has been accomplished by temperature tuning in conjunction with mechanical tuning. The overall spectroscopic performance of the EDFL was evaluated in terms of frequency tunability along with its suitability for molecular spectroscopy. High-resolution absorption spectra of acetylene (C₂H₂) were recorded near 1544 nm with a minimum measurable absorption coefficient of about $3.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ for direct absorption spectroscopy associated with a 100-m long multi-pass cell. Detections of C₂H₂ at different concentration levels were performed as well with high dynamic detection range varying from 100% purity to sub ppmv using cavity ring down spectroscopy. A 3σ -detection-limited minimum detectable concentration (MDC) of 400 ppbv has been obtained by using the transition line P_e(22) of the $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^1(\Pi_g) - \nu_5^1(\Pi_u)$ hot band near 1543.92 nm with a detection bandwidth of 2.3 Hz. This corresponds to a minimum detectable absorption coefficient of $6.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$. The sensitivity limit could be further improved by almost one order of magnitude (down to ~ 60 ppbv) by use of the P_e(27) line of the $\nu_1 + \nu_3(\Sigma_u^+) - 0(\Sigma_g^+)$ combination band near 1543.68 nm.

PACS 42.55.Wd; 42.62.Fi; 07.57.Ty; 07.88.+y

1 Introduction

During the last decade, the need for optical telecommunication, e.g., dynamic DWDM (dense wavelength division multiplexing) optical networks, has spurred the development of continuous-wave (cw) tunable lasers in the near infrared (NIR) around 1.55 μm . Today these devices are finding an increasing number of applications not only in the telecommunication domain, but also in high-resolution molecular spectroscopy and atmospheric/environmental spectroscopy. The widely tunable laser technologies available include:

temperature-tuned distributed-feedback (DFB) lasers [1–7]; current tuned sample-grating distributed Bragg reflector (SG-DBR) lasers [8, 9]; MEMS (micro-electro-mechanical system) tuned external cavity diode lasers (ECL) [10]; electro-mechanically tuned vertical cavity surface emitting lasers (VCSEL) [11] and rare earth doped fiber laser [12, 13]. Although the mid-infrared (MIR) is usually more attractive for ultra-sensitive trace gas spectroscopy (owing to the strong absorptions of fundamental bands/modes, whose strength is typically of 2–3 orders of magnitude higher than absorptions of overtone and combination bands in the near infrared) and the novel MIR quantum cascade lasers (QCL, [14]) are now commercially available, widely tunable lasers operating in the near infrared are still the best option for many field applications. This is mainly because of the ready availability of fiber-optical components from the telecommunication industry, and of low-cost cw lasers with output power in the mW-to-W range with room temperature operation.

In this paper, we describe the development of a near-infrared spectrometer based on a cw continuously tunable erbium (Er³⁺) doped fiber laser (EDFL) for applied spectroscopy. The EDFL source used in the present work (ELT-1-CL-SF-LP, IPG LASER GmbH) is designed in a master-oscillator/power-amplifier (MOPA) configuration in order to obtain single longitudinal mode operation and narrow linewidth (< MHz) with high continuous-wave output power (up to 1 W). The EDFL emits in the 1543–1601 nm interval over the fluorescence spectrum of the Er³⁺-doped active fiber. As a suitable cw spectral source for application to high-resolution laser spectroscopy, it requires: (1) single longitudinal mode operation with narrow linewidth; (2) high signal-to-background ratio (in the case of fiber laser or fiber amplifier-based laser source, the “background” is generated rather by the “Amplified spontaneous emission”, denoted as ASE); and (3) wide frequency tunability without mode hopping. Study of the spectral characteristics of the EDFL and realization of mode hop free frequency tuning (up to 2–3 cm^{-1}) has been performed (presented in Sect. 2 and 3). Spectroscopic application of the EDFL source was demonstrated (in Sect. 4) using high-resolution molecular spectroscopy and trace gas spectroscopy of acetylene (C₂H₂). Measurements of C₂H₂ at different concentration levels were performed with high dynamic detection range varying from 100% purity to sub ppmv using cavity ring down

✉ Fax: +33 328658244, E-mail: chen@univ-littoral.fr

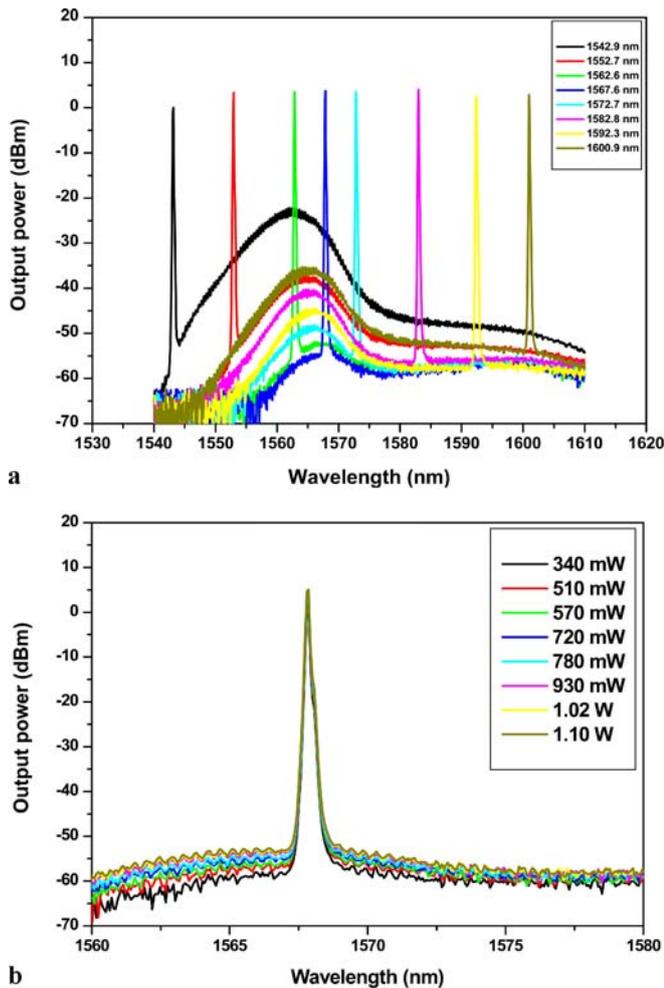


FIGURE 1 (a) Emission spectra of the used EDFL, recorded over ~ 60 nm using an optical analyzer (ANDO-AQ-6315 A) with a resolution of 0.1 nm. The pump diode current is fixed at 0.41 A, which corresponds to an output power varying from 350 mW to 700 mW depending on the laser emission channel. As shown in the recorded spectra, the ASE contribution to the signal-to-ASE ratio is different for each channel, while the signal-to-ASE ratio is almost constant and equal to about 58 dB in the whole spectral coverage. (b) Dependence of the signal-to-ASE ratio on laser output power. As can be seen, the ASE doesn't significantly affect the signal-to-ASE ratio, an almost constant value of ~ 58 dB was observed

spectroscopy. The 3σ -detection-limited minimum detectable concentration (MDC) is 400 ppbv with a detection bandwidth of 2.3 Hz.

2 Spectral characterization of the EDFL source

In order to determine the signal-to-ASE background ratio, the cw EDFL emission spectra were studied by use of eight emission channels over ~ 60 nm using an optical analyzer (ANDO-AQ-6315 A) with a resolution of 0.1 nm. In this experiment, the diode pump current was fixed at 0.41 A, which corresponded to an EDFL output power varying from 350 mW to 700 mW depending on the laser emission channel. As can be seen in Fig. 1a, the ASE contribution to the signal-to-ASE ratio is different for each channel. Maximum and minimum ASE levels have been observed at the 1542.9 nm channel and the 1567.6 nm channel, respectively. However,

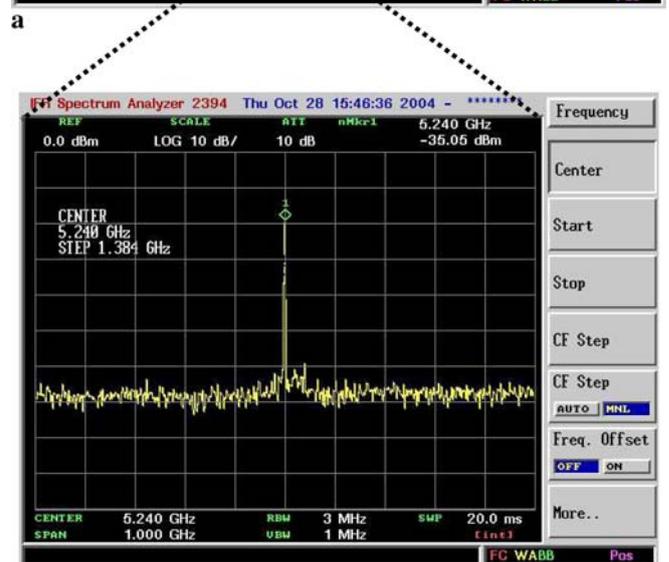
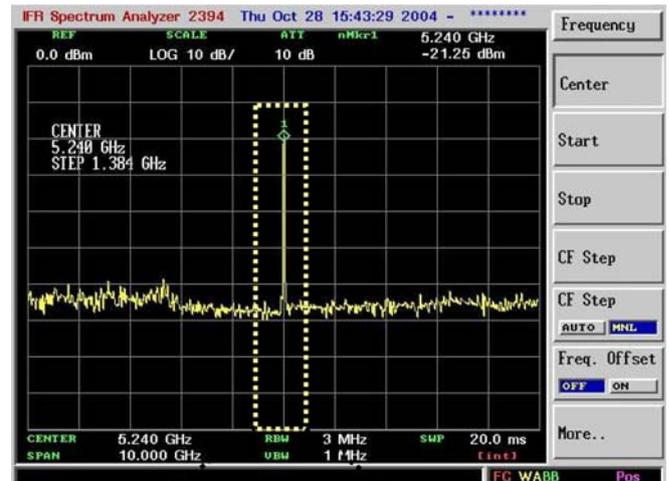


FIGURE 2 Heterodyning measurement spectra: the EDFL output was mixed with a fiber coupled external cavity telecommunication laser. The single longitudinal mode operation was confirmed. The linewidth of the beat signal was found to be ~ 10 MHz. (a) spectrum recorded over 10 GHz, and (b) over 1 GHz

the signal-to-ASE ratio is almost invariant: ~ 58 dB for each channel in the whole spectral coverage of 1543–1601 nm.

We then studied the influence of the laser output power on the signal-to-ASE ratio. In Fig. 1b, the laser output powers were increased by varying the diode pump current from 0.07 A to 0.74 A, corresponding to a power variation from 340 mW to 1.10 W. As can be seen, the ASE does not significantly affect the signal-to-ASE ratio, an almost constant signal-to-ASE level of 58 dB was observed.

Study of the spectral linewidth and single longitudinal mode operation was performed by use of a high resolution rf spectrum analyzer associated with heterodyning measurement. The EDFL output was mixed with a fiber coupled external cavity telecommunication diode laser (ANDO-AQ-4320 B) in a fast InGaAs detector (TTI-TIA-1200) with a bandwidth of 10 GHz. The beat spectrum was recorded with a rf spectrum analyzer (IFR 2394, with a pass band of 9 kHz to 13.2 GHz). Figure 2 shows a beat note signal cen-

tered at 5.240 GHz, recorded with a resolution of 1 MHz. The linewidth of the beat signal was found to be ~ 10 MHz. As the spectral purity of the mixed diode laser was not accurately known, it is not possible to precisely determine the linewidth of the EDFL, but a value lower than 10 MHz can be expected. Accurate measurements of the linewidth could be performed by heterodyning against a suitable laser source with well known and narrower linewidth, which is not available at the present time. According to the manufacturers, the spectral linewidth of the used EDFL is ~ 500 kHz (FWHM).

3 Frequency tuning of the EDFL source

One of the most important spectral features of a laser source for spectroscopic application is its frequency tunability. As the used EDFL source was originally designed for telecommunication application, study and realization of mode hop free frequency tuning with high-resolution was performed at first. In fact, the spectral coverage of 1543–1601 nm is divided into 72 channels, defined by the resonance of a tunable filter, with a spacing of 100 GHz (~ 0.8 nm) that is referenced to the ITU-WDM 100 GHz grid. A discretely tunable Bragg grating with a bandwidth of 100 GHz (~ 0.8 nm) is used for channel selection via mechanical tuning with a stepper motor. Specific channel tunability is achieved by tuning the Bragg grating so that the EDFL output frequency is coincident with a transmission peak of the tunable filter.

Fine frequency tuning of $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ (~ 0.8 nm) across each channel can be made by varying the temperature of the tunable filter. Temperature tuning will modify the free spectral range of the filter across the bandwidth of the Bragg grating with a step of one arbitrary unit of filter temperature value (denoted as FTV for “filter temperature value”), which corresponds to a frequency tuning resolution of ~ 10 MHz. Fig. 3a shows a wavelength scan of ~ 0.8 nm ($\sim 3.27\text{ cm}^{-1}$) across the 1544 nm channel by varying the tunable filter temperature. The temperature adjustment was made from -1000 to $+1000$ arbitrary units of FTV. Wavelength measurements were made using a high-precision wavemeter (Burleigh WA-1500) with an absolute accuracy of ± 0.2 ppm (e.g., 3×10^{-4} nm at 1550 nm). As can be seen, temperature tuning of the tunable filter over the full channel bandwidth of ~ 100 GHz results, however, in a series of continuous portion of less than 1 GHz, separated by a mode hopping gap of about 1.5 GHz. Based on the study carried out in the present work, we found that the temperature tuning of the diode pump allowed a mode hop free frequency scan of ~ 1.5 GHz (corresponding to a temperature variation of $\sim 3^\circ\text{C}$) with a frequency tuning resolution of ~ 50 MHz (Fig. 3b), which can be used for any filter temperature value. Diode temperature tuning was thus used over the mode hopping gap between two continuous scans. Continuous frequency scan inside each channel can thus be achieved by alternation of the temperature tuning of the tunable filter and the diode. A continuous scan of $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ around 1544 nm is shown in Fig. 3c. The fine frequency tuning was controlled with a LabView-based software.

In order to overlap two successive channels, one can adjust finely the position of the Bragg grating via a stepper motor. Figure 4a shows wavelength scans realized by vary-

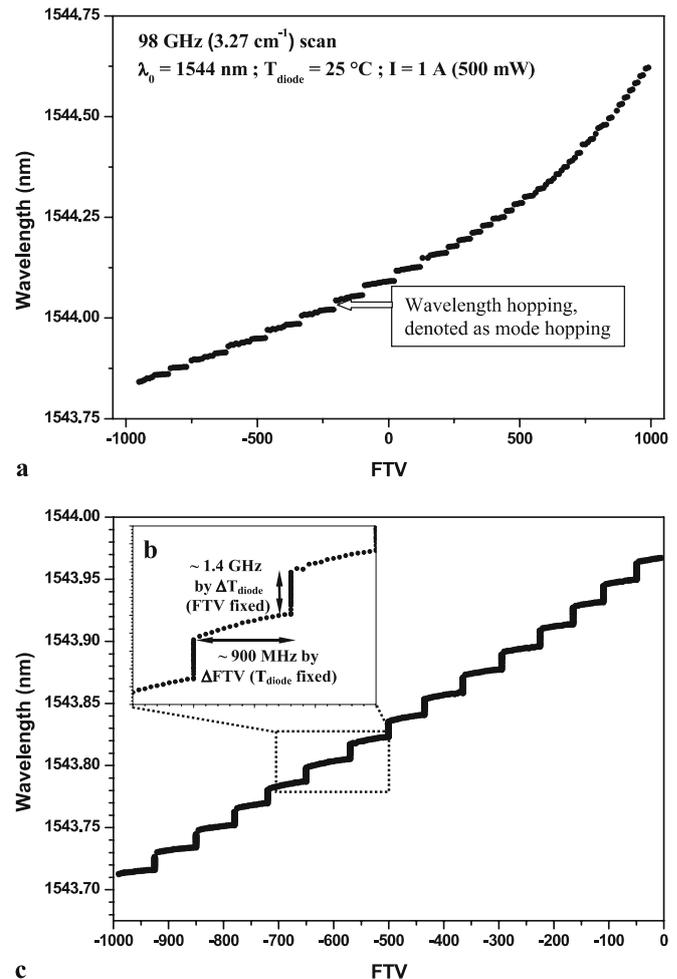


FIGURE 3 (a) Frequency scan of $\sim 3.27\text{ cm}^{-1}$ (98 GHz) across the channel bandwidth by varying the temperature of the tunable filter for the 1544 nm channel. The temperature adjustment was made from -1000 to $+1000$ arbitrary units of FTV (“filter temperature value”), which results in a series of continuous portion of less than 1 GHz, separated by a mode hopping gap of about 1.5 GHz. (b) Alternation of temperature tuning of the filter and the diode. (c) Continuous scan of $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ by combination of the filter temperature tuning with diode temperature scanning

ing FTV from -1000 to 1000 for two successive channels (1590.6 nm and 1591.4 nm) with the Bragg grating fixed at a normal position (by default) $M = 0$. As can be seen, there is a gap of ~ 22 GHz between two successive channels. By adjusting finely the position of the Bragg grating with $M = +10$ for the 1590.6 nm channel and $M = 0$ for the 1591.4 nm channel, as shown in Fig. 4b, the two successive channels were well overlapped. In this manner, continuous frequency tuning in the full spectral range of 1543–1601 nm is realizable by using temperature tuning of the tunable filter and the diode for wavelength scan inside the channel, in combination with mechanical tuning of the Bragg grating for channel selection and channel overlapping.

4 Spectroscopic application

In the wavelength region accessible to the present EDFL, there are numerous molecular species that exhibit vibrational absorptions of overtone and combination bands,

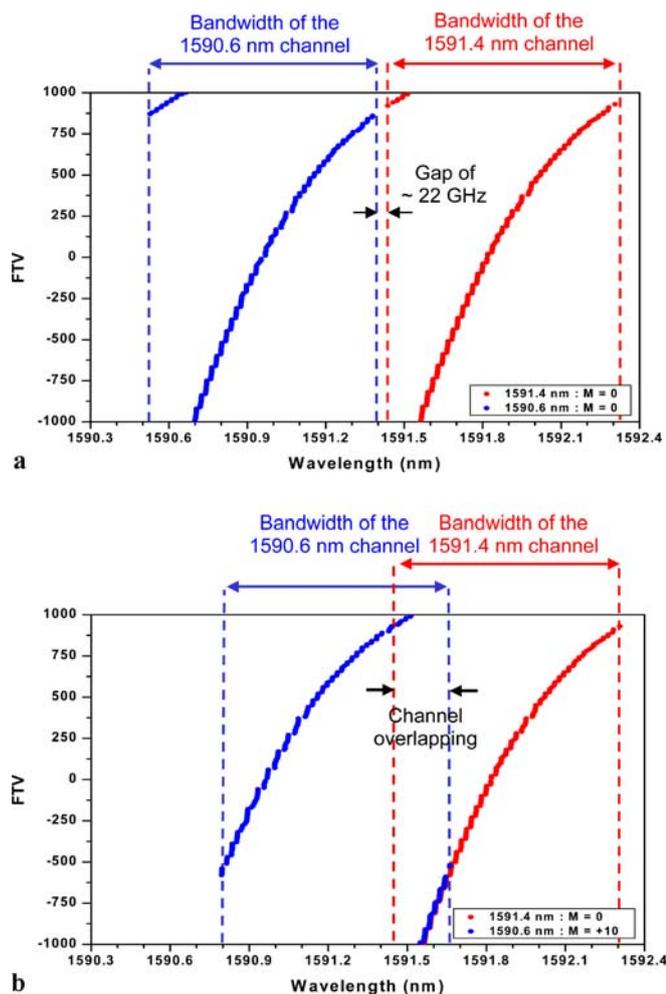


FIGURE 4 Overlapping of two successive channels by finely adjusting the position of the Bragg grating via a stepper motor. **(a)** Wavelength scans realized by varying FTV from -1000 to 1000 for two successive channels (1590.6 nm and 1591.4 nm) with the Bragg grating fixed at a normal position (by default) $M = 0$. As can be seen, there is a gap of ~ 22 GHz between two successive channels. **(b)** By adjusting finely the position of the Bragg grating with $M = +10$ for the 1590.6 nm channel and $M = 0$ for the 1591.4 nm channel, the two successive channels were well overlapped. In this manner, continuous frequency tuning in the full spectral range of 1543 – 1601 nm is realizable by using temperature tuning of the tunable filter and the diode for wavelength scan inside the channel, in combination with mechanical tuning of the Bragg grating for channel selection and channel overlapping

such as CO , CO_2 , C_2H_2 , H_2O , HI , OH , H_2S , HCN , HDO , N_2O , etc. We evaluated the spectroscopic performance of the EDFL source in terms of frequency tunability and spectroscopic measurement sensitivity by means of direct absorption spectroscopy and cavity ring down spectroscopy (CRDS) measurements of acetylene (C_2H_2).

4.1 Direct absorption spectroscopy using EDFL

As depicted in Fig. 5, a widely tunable near infrared absorption spectrometer based on EDFL has been developed in the present work. A LabView-based software was used to control the spectrometer and to process the data (for wavelength scan, data acquisition and treatment). An astigmatic Herriott multipass cell (New Focus 5612) with an optical path length of 100-meter was used for direct absorp-

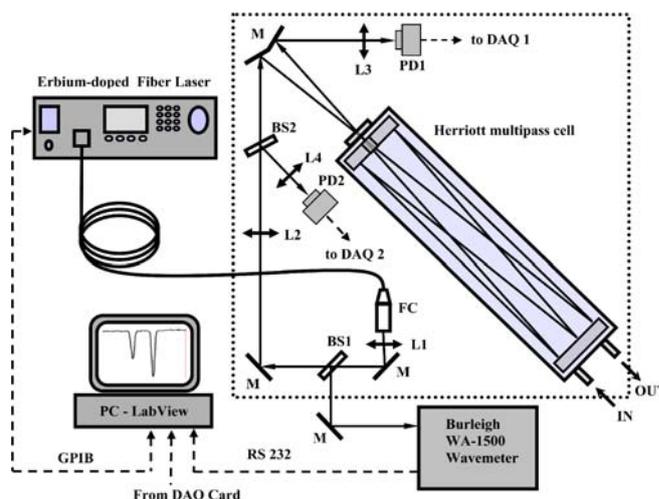


FIGURE 5 Schematic of the experimental apparatus based on near infrared EDFL direct absorption spectroscopy. FC: fiber connector, PD: InGaAs photodiode, BS: beam splitter, L: lens, M: mirror, and DAQ: data acquisition card

tion spectroscopy. The EDFL output beam from the fiber output connector was collimated at first with a short focal length lens ($L1$, $f = 25$ mm). Then the laser beam was divided into two parts with a beam-splitter ($BS1$): one was used for wavelength measurements by a high-precision wavemeter (Burleigh WA-1500), and the other was directed to the cell by use of a long focus lens ($L2$, $f = 500$ mm) in such a way that the laser beam was focused to a waist at roughly the center of the cell. Laser radiation detection was carried out with two high speed InGaAs photodiodes (DET410, THORLABS, with a $\text{NEP} = 10^{-14}$ $\text{W}/\text{Hz}^{1/2}$): PD1 and PD2 for detection of “spectroscopic absorption signal” and “baseline reference”, respectively. During spectrum scan, the signals were averaged over 1 second for each wavelength with a sampling rate of 100 kS/s with help of a National Instruments acquisition card (Model PCI-MIO16E1). Absorption spectra were recorded simultaneously with wavelength and filter or diode temperature values.

We recorded a portion of acetylene (C_2H_2) absorption spectrum by using the 1543.74 nm channel (ITU channel N°42). The spectrum (Fig. 6, dots), recorded with a post-detection bandwidth of 0.5 Hz over 0.25 cm^{-1} , corresponds to the $P_f(22)$ and $P_e(22)$ absorption lines of the $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^1(\Pi_g) - \nu_5^1(\Pi_u)$ hot band of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ near 6477 cm^{-1} [15]. The spectrum is baseline corrected. The solid curve shows theoretically calculated Gaussian lineshape.

The direct absorption measurement sensitivity, usually limited by optical feedback, fringes and fluctuations in laser power, can be determined from the measurement of the rms noise feature in the background of the measured spectrum. A minimum detectable absorption coefficient of about 3.5×10^{-7} $\text{cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ was found for the present setup.

4.2 Cavity ring down spectroscopy (CRDS) using EDFL

Measurements of C_2H_2 with different mixing ratio were performed as well using cavity ring down spectroscopy (CRDS). A fiber coupled cw cavity ring down spectrometer was used (Fig. 7), which was similar to that described in detail

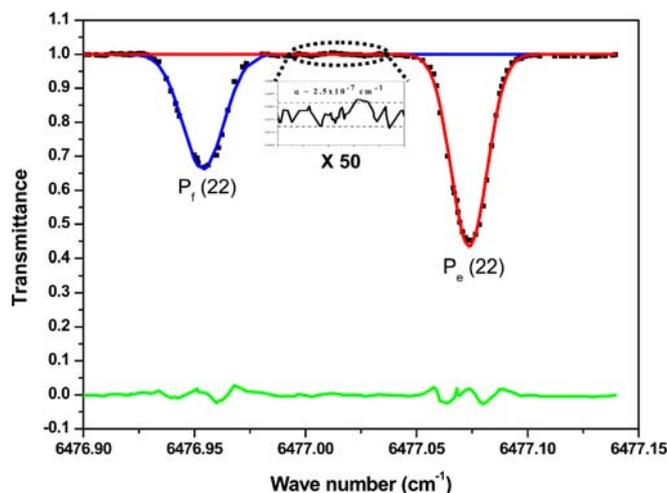


FIGURE 6 Er^+ -doped fiber laser absorption spectrum of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$: 1 mbar pure C_2H_2 in a 100-m long multipass cell, recorded with a post-detection bandwidth of 0.5 Hz over 0.25 cm^{-1} . Dots: experimental data, solid curve: Gaussian lineshape fit and the accompanying residual (lower line)

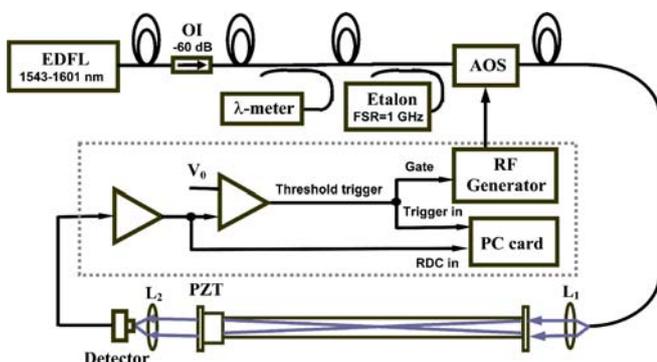
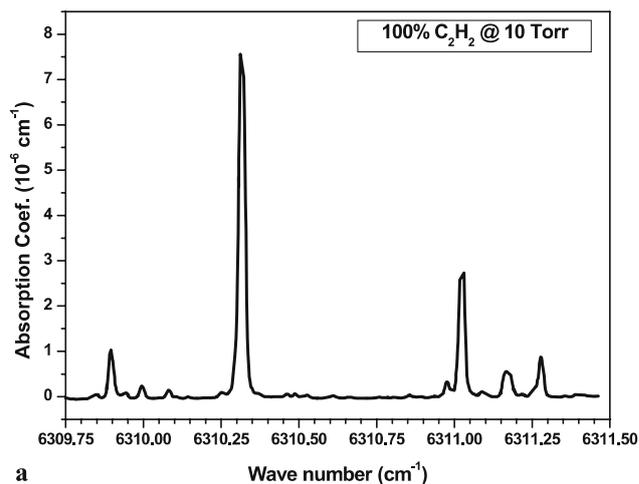


FIGURE 7 Experimental setup of the cw cavity ring down spectrometer used in the present work. AOS: acousto-optic switch, OI: optical isolator, PZT: piezo-electric actuator, L: lens

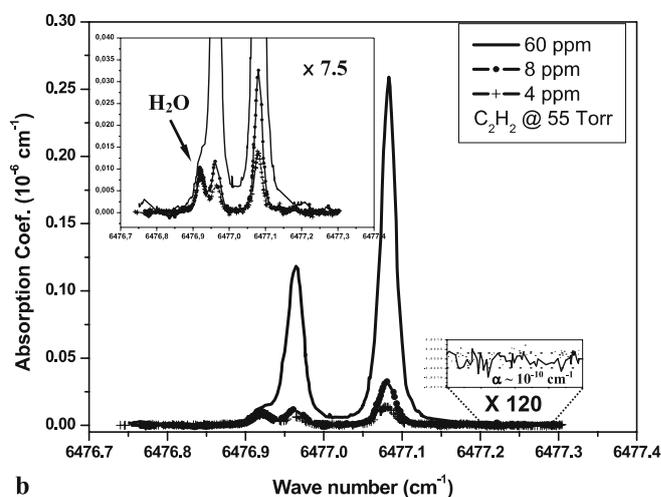
in [16]. In brief, the ring-down cavity (140-cm long) in stainless steel was fitted with a pair of high reflectivity ($\sim 99.99\%$) spherical mirrors ($R = 1\text{ m}$). One of the mirrors can be driven by a piezoelectric actuator (PZT) so that the cavity length can be modulated and so do the cavity resonance frequencies (modes). A fiber coupled acousto-optic switch (AOS) was used to generate ring-down event by shutting off the laser. The ring-down time was about $70\ \mu\text{s}$, corresponding to an effective optical path of $\sim 21\text{ km}$.

About 100 ring-down events were averaged for each point of the spectrum. High dynamic detection range varying from 100% purity to sub ppmv was obtained by use of a strong and weak absorption lines for low and high concentration measurements, respectively. The spectrometer linearity over such a large dynamic range has been checked in such a way that the spectrometer scales linearly with the absorption intensity (that is proportional to the measured gas concentration) for each absorption line used for trace measurements.

Figure 8 shows the CRDS-based measurements of C_2H_2 at different concentration levels: (a) Absorption spectrum of pure C_2H_2 over $\sim 1.75\text{ cm}^{-1}$ around 6310 cm^{-1} . (b) Trace absorption spectra near 6477 cm^{-1} . In trace gas measurements, ambient air was used to dilute C_2H_2 sample.



a



b

FIGURE 8 Wide concentration range detection of C_2H_2 by CRDS: (a) 100% pure C_2H_2 absorption spectrum over $\sim 1.75\text{ cm}^{-1}$ near 6310 cm^{-1} . (b) Trace absorption spectra. The minimum measurable absorption coefficient was about $6.6 \times 10^{-11}\text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ with a 2.3-Hz detection bandwidth, which yielded a 3σ -detection-limited minimum detectable concentration of 400 ppbv using the transition line $\text{P}_e(22)$ of the $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^+ - \nu_5^-$ hot band at 6477.084 cm^{-1} . As displayed in the inset, an absorption line of H_2O vapor in ambient air was detected at 6476.928 cm^{-1} ($021\ 4_{3,1} - 000\ 4_{3,2}$) with an almost constant concentration

In Fig. 8a, the strongest line observed at 6310.3166 cm^{-1} has not been spectroscopically assigned. Based on the measured spectrum shown in Fig. 8a, we deduced a line strength of $6.463 \times 10^{-25}\text{ cm}^2/\text{molecule}$. This value is obtained from the integrated absorbance area under the measured absorption line.

The detection limit in terms of minimum detectable absorption coefficient was experimentally determined to be about $6.6 \times 10^{-11}\text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ with a 2.3-Hz detection bandwidth. This value, comparable to those previously reported [16, 17] using CRDS approaches, yielded a 3σ -detection-limited minimum detectable concentration (MDC) of 400 ppbv for C_2H_2 using the transition line $\text{P}_e(22)$ of the $\nu_1 + \nu_3 + \nu_5^+(\Pi_g) - \nu_5^-(\Pi_u)$ hot band at 6477.084 cm^{-1} (with a line strength of $6.818 \times 10^{-23}\text{ cm}^2/\text{molecule}$ [15]). The MDC could be further improved by almost one order of magnitude by using the $\text{P}_e(27)$ absorption line of the $\nu_1 + \nu_3(\Sigma_u^+) - 0(\Sigma_g^+)$ combination band near 6477.942 cm^{-1}

(with line strength of 4.548×10^{-22} cm/molecule [15]) by the present setup.

As displayed in the inset in Fig. 8b, an absorption line of H₂O vapor in air was detected at ~ 6476.928 cm⁻¹ (021 4_{3,1}-000 4_{3,2}) [15] with an almost constant ambient concentration, which could be useful for frequency and even concentration calibration [18].

5 Conclusions

Wavelength tunability of a cw erbium-doped fiber laser has been investigated in the present work. Wide tunability in the whole spectral coverage ranging from 1543 to 1601 nm could be realized across 72 channels by varying the temperatures of the tunable filter and the diode pump in conjunction with mechanical tuning of the Bragg grating. The overall spectroscopic performance of the EDFL was evaluated in terms of frequency tunability along with its suitability for molecular spectroscopy by means of direct absorption spectroscopy and cavity ring down spectroscopy.

The high cw single-mode output power combined with its large frequency tunability, narrow linewidth and wide spectral coverage makes the EDFL an attractive laser source of choice for ultra-sensitive spectroscopic applications such as high-resolution molecular spectroscopy and trace gas detection of multispecies and broadband absorbers, as well as for use as a tunable and powerful pump source in nonlinear frequency conversion applications ([19]).

ACKNOWLEDGEMENTS This work is supported in part by the ACI Program (CNRS-DGA/NMAC/10) and the European Program INTERREG (EDER French grant N° 24 and N°111/118). The Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère and the Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et molécules participate in the Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA) supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions (France). We are grateful to Dr. Alain Campargue (LSP, Université J. Fourier de Grenoble,

France) and Dr. Y. Ding (University of Illinois, USA) for helpful discussion on C₂H₂ spectra. We are also grateful to the reviewers for their helpful and constructive comments.

REFERENCES

- 1 M. Gabrysch, C. Corsi, F. Pavone, M. Inguscio, *Appl. Phys. B* **65**, 75 (1997)
- 2 P. Werle, R. Mücke, F. Amato, T. Lancia, *Appl. Phys. B* **67**, 307 (1998)
- 3 L. Gianfrani, P. De Natale, G. De Natale, *Appl. Phys. B* **70**, 467 (2000)
- 4 D. Baer, J. Paul, M. Gupta, A. O'Keefe, *Appl. Phys. B* **75**, 261 (2002)
- 5 R. Wainner, B. Green, M. Allen, M. White, J. Stafford-Evans, R. Naper, *Appl. Phys. B* **75**, 249 (2002)
- 6 P. Macko, D. Romanini, S. Mikhailenko, O. Naumenko, S. Kassi, A. Jenouvrier, V.I. Tyuterev, A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **227**, 90 (2004)
- 7 Z. Majcherova, P. Macko, D. Romanini, V. Perevalov, S. Tashkun, J.-L. Teffo, A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **230**, 1 (2005)
- 8 B. Upschulte, D. Sonnenfroh, M. Allen, *Appl. Opt.* **38**, 1506 (1999)
- 9 D. Weidmann, A. Kosterev, F. Tittel, N. Ryan, D. McDonald, *Opt. Lett.* **29**, 1837 (2004)
- 10 Y. He, B. Orr, *Appl. Phys. B* **79**, 941 (2004)
- 11 G. Totschnig, M. Lackner, R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roskopf, M. Amann, F. Winter, *Appl. Phys. B* **76**, 603 (2003)
- 12 A. Bellemare, *Prog. Quantum Electron.* **27**, 211 (2003)
- 13 E.T. Wetjen, D.M. Sonnenfroh, M.G. Allen, T.F. Mors, *Appl. Opt.* **38**, 3370 (1999)
- 14 J. Faist, F. Capasso, D. Sivco, C. Sirtori, A. Hutchinson, A. Cho, *Science* **264**, 553 (1994)
- 15 L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D.C. Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L.H. Couderc, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J.V. Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.* **96**, 139 (2005)
- 16 J. Morville, D. Romanini, A.A. Kachanov, M. Chenevier, *Appl. Phys. B* **78**, 465 (2004)
- 17 T. Spence, C. Harb, B. Paldus, N. Zare, B. Willke, R. Byer, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 347 (2000)
- 18 C. Roller, K. Namjou, J. Jeffers, M. Camp, A. Mock, P. McCann, J. Grego, *Appl. Opt.* **41**, 6018 (2002)
- 19 P. Maddaloni, G. Gagliardi, P. Malara, P. De Natale, *Appl. Phys. B* **80**, 141 (2005)

Aujourd'hui la détection des COV et autres polluants anthropiques à l'état de trace est un enjeu de plus en plus important pour la surveillance de la qualité de l'air. La spectroscopie infrarouge, permettant de sonder des régions spectrales riches en absorption moléculaire, est une technique appropriée pour une mesure in-situ de la pollution atmosphérique. Ce travail de thèse a ainsi consisté à développer des instruments lasers de mesure multi-polluants de terrain. Un premier projet a consisté à profiter de la disponibilité des lasers des télécommunications émettant dans l'IR proche. Cet instrument a été réalisé sur la base d'une diode laser à cavité étendue (1500 - 1640 nm), couplée à une cellule à réflexions multiples (100 m). La sensibilité de détection a été optimisée en employant une détection balancée et une procédure de moyenne de spectres. La compacité et la sensibilité ($\sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$) obtenues ont permis la quantification de composés, en laboratoire ou in-situ, tels que CO_2 , CO , C_2H_2 , CH_4 et également la détermination du rapport isotopique $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ résultant de la combustion de bois. Le deuxième projet a consisté à mélanger deux lasers du proche IR (lasers à fibre dopée) dans un cristal non linéaire (PPLN) afin de produire un rayonnement laser par génération de différence de fréquences dans l'IR moyen (3,15 - 3,43 μm), là où les bandes d'absorption des molécules visées, sont les plus intenses. Les premières études avec cette source montrent la possibilité de détection de l'éthylène (C_2H_4) et du benzène (C_6H_6). Les développements, caractérisations et applications de ces instruments, aussi bien dans l'IR proche que moyen, sont détaillés et montrent les avantages de sonder les 2 gammes spectrales.

Multi-pollutants sensors based on near-IR telecom lasers and mid-IR difference frequency generation : Development and applications

At present the detection of VOC and other anthropic trace pollutants is an important challenge in the measurement of air quality. Infrared spectroscopy, allowing spectral regions rich in molecular absorption to be probed, is a suitable technique for in-situ monitoring of the air pollution. Thus the aim of this work was to develop instruments capable of detecting multiple pollutants for in-situ monitoring by IR spectroscopy. A first project benefited from the availability of the telecommunications lasers emitting in near-IR. This instrument was based on an external cavity diode laser (1500 - 1640 nm) in conjunction with a multipass cell (100 m). The detection sensitivity was optimised by employing a balanced detection and a sweep integration procedure. The instrument developed is deployable for in-situ measurements with a sensitivity of $\sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$ and allowed the quantification of chemical species such as CO_2 , CO , C_2H_2 , CH_4 and the determination of the isotopic ratio $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ in combustion environment. The second project consisted in mixing two near-IR fiber lasers in a non-linear crystal (PPLN) in order to produce a laser radiation by difference frequency generation in the middle-IR (3.15 - 3.43 μm), where the absorption bands of the molecules are the most intense. The first studies with this source were carried out on detection of ethylene (C_2H_4) and benzene (C_6H_6). Developments, characterizations and applications of these instruments in the near and middle IR are detailed and the advantages of the 2 spectral ranges is highlighted.

Laboratoire de PhysicoChimie de l'Atmosphère (LPCA)
189A avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque
