



**HAL**  
open science

# Développement d'un système de mesure de radicaux hydroxyles par spectroscopie d'absorption en cavité résonante hors axe

Christophe Lengignon

► **To cite this version:**

Christophe Lengignon. Développement d'un système de mesure de radicaux hydroxyles par spectroscopie d'absorption en cavité résonante hors axe. Autre [cond-mat.other]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2012. Français. NNT : 2012DUNK0327 . tel-00874400

**HAL Id: tel-00874400**

**<https://theses.hal.science/tel-00874400v1>**

Submitted on 17 Oct 2013

**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  
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE  
L'ENVIRONNEMENT N° 104

**Doctorat  
Physique**

**Développement d'un système de mesure de  
radicaux hydroxyles par Spectroscopie  
d'Absorption en Cavité Résonante Hors d'Axe**

**LENGIGNON Christophe**

**Thèse dirigée par**

CHEN Weidong

COEUR-TOURNEUR Cécile

Soutenue le 5 avril 2012

**Jury :**

TRETOUT	Brigitte,	Directeur de recherche (Onera - DMPH)	<b>Rapporteur</b>
ZENINARI	Virginie,	Professeur (Reims - GSMA)	<b>Rapporteur</b>
CATOIRE	Valéry,	Professeur (Orléans - LPC2E)	<b>Examineur</b>
MORVILLE	Jérôme,	Maître de conférence (Lyon - LASIM)	<b>Examineur</b>
CHEN	Weidong,	Professeur (Dunkerque - LPCA)	<b>Directeur de thèse</b>
COEUR	Cécile,	Maître de conférence (Wimereux - LPCA)	<b>Co-encadrante de thèse</b>
DELBARRE	Hervé,	Professeur (Dunkerque - LPCA)	<b>Membre invité</b>



Cette thèse a été préparée au



Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

EA 4493

Université du Littoral Côte d'Opale

189A, Av. Maurice Schumann

59140 Dunkerque, France

☎ 33 3 2865 8264

FAX 33 3 2865 8244

✉ lpca@univ-littoral.fr

Site <http://mreid.univ-littoral.fr/lpca/>



*à Chun, Claire & William,*



« L'univers a besoin que tout soit  
observé, de peur de cesser  
d'exister. »

---

Terry PRATCHETT



# Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à Weidong Chen qui a dirigé mon travail de thèse. Durant ces trois ans de collaboration vous m'avez soutenu et guidé quand cela était nécessaire. Je remercie également Cécile Coeur pour son soutien et ses précieux conseils lorsque la tâche devenait plus difficile.

Merci à Brigitte Trétout et Virginie Zeninari pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit. Je remercie enfin Jérôme Morville et Valéry Catoire pour avoir accepté de se déplacer afin d'être membre du jury de ma soutenance.

Cette thèse a été effectuée au LPCA. Toutes les personnes que j'ai été amené à rencontrer durant ces trois années auront contribué à ce travail. Je remercie Eric Fertein pour son aide en laboratoire et en dehors, pour sa bonne humeur journalière. Je remercie Julien Ratynski, Marc Fourmentin et Patrick Augustin pour se montrer toujours disponibles. Je remercie également Pascal Masselin, Arnaud Cuisset, Karine Deboudt, Pascal Flament, Francis Hindle, Gaël Mouret, David Lecoq et Hervé Delbarre, qui un jour ou l'autre m'ont apporté conseil, amitié et aide.

Je rends également un vibrant hommage aux autres doctorants qui ont partagé à mes côtés les diverses phases de la vie au laboratoire. Yang Xiang, Mohamad Kassem, Rémi Boidin, Hélène Marris, Ophélie Caulier, avec qui nous aurons passé de bons moments. La vie dans notre "bocal" a ainsi pu être d'avantage supportable quand le travail s'amoncelait.

Pour terminer, je tiens à remercier ma famille. Tout particulièrement mon épouse, Chun, pour le courage et la force qu'elle a montré dans cette épreuve difficile. Et bien sûr, j'embrasse tendrement ma fille, Claire, qui m'a toujours apporté le bonheur quand je rentrais du travail ainsi que William, le petit dernier, qui va pouvoir enfin profiter de son papa.



# Résumé

Le radical hydroxyle OH est un oxydant puissant qui intervient, entre autre, dans de nombreux processus photochimiques atmosphériques. L'objectif de cette thèse était de développer un système de mesure des radicaux OH dédié aux études de laboratoire. Celui-ci est basé sur la spectroscopie d'absorption en cavité résonante hors d'axe (OA-ICOS, Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy).

Notre système repose sur le couplage d'une diode laser fibrée (DFB) émettant dans le proche infrarouge ( $\sim 1435$  nm) au sein d'une cavité optique à haute finesse de 50 cm. Le parcours d'interaction du faisceau avec le milieu atteint 1263 m. Le couplage hors de l'axe permet d'atteindre une limite de détection à  $2,12 \times 10^{11}$  OH / cm<sup>3</sup>.

La spectroscopie par modulation de la longueur d'onde (WMS) en modulant l'intensité de la diode laser à 10 kHz est utilisée conjointement à la cavité OA-ICOS. Cette technique permet de s'affranchir du bruit en  $1/f$ . La WM-OA-ICOS atteint alors une limite de détection de  $5,7 \times 10^{10}$  OH / cm<sup>3</sup>.

Les effets de Modulation Résiduelle d'Amplitude (RAM) occasionnés par la modulation de l'intensité laser ont ensuite été supprimés. L'implémentation d'une boucle de contrôle de l'intensité laser en amont de la cavité optique a permis de réduire les variations d'intensité de la source et les effets de RAM. Ceci se traduit par une limite de détection plus basse à  $5,7 \times 10^9$  OH / cm<sup>3</sup> pour 100 secondes de temps d'intégration.

La suppression des effets de RAM par moyen optique est utilisée pour la première fois pour réduire la limite de détection de systèmes WM-OA-ICOS. Ceci nous permet d'atteindre une valeur de NEAS qui est parmi les meilleures au monde et offre des perspectives intéressantes.



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Table des figures</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les radicaux OH dans l’atmosphère</b>	<b>5</b>
1.1 Rôle des radicaux OH dans l’atmosphère . . . . .	7
1.1.1 Sources de OH . . . . .	7
1.1.2 Puits de OH . . . . .	9
1.2 Techniques spectroscopiques de détection des radicaux OH . . . . .	11
1.2.1 Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) . . . . .	12
1.2.2 Spectroscopie par Rotation Faraday (FRS) . . . . .	13
1.2.3 Fluorescence Induite par Laser (LIF) et Fluorescence sous Expansion Gazeuse (FAGE) . . . . .	14
1.2.4 Spectroscopie Optique à Absorption Différentielle (DOAS) .	16
1.2.5 Récapitulatif des techniques spectroscopiques de détection de OH. . . . .	17
1.3 Conclusion . . . . .	19
<b>2 Détection de traces de gaz par spectroscopie d’absorption</b>	<b>21</b>
2.1 Spectroscopie d’absorption . . . . .	23
2.1.1 Principe de la spectroscopie d’absorption . . . . .	23
2.1.2 Loi de Beer-Lambert . . . . .	24
2.2 Profils d’absorption . . . . .	25
2.2.1 Profil Lorentzien . . . . .	26
2.2.2 Profil Gaussien . . . . .	26

2.2.3	Profil de Voigt . . . . .	27
2.3	Performances d'un instrument spectroscopique de détection . . . . .	29
2.3.1	Détermination de concentrations . . . . .	29
2.3.2	Absorption minimale détectable . . . . .	31
2.3.3	Sensibilité d'absorption absolue . . . . .	32
2.3.4	Variance d'Allan . . . . .	32
2.4	Conclusion . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Spectroscopie d'absorption en cavité optique</b>	<b>39</b>
3.1	Faisceaux Gaussiens . . . . .	41
3.1.1	Équation de propagation . . . . .	41
3.1.2	Modes de propagation . . . . .	42
3.2	Résonateurs optiques . . . . .	44
3.2.1	Conditions de stabilité . . . . .	45
3.2.2	Propagation d'un faisceau dans une cavité optique . . . . .	46
3.2.3	Phase des modes de propagation . . . . .	48
3.2.4	Finesse d'une cavité . . . . .	49
3.2.5	Adaptation de mode . . . . .	49
3.3	Spectroscopie d'absorption en cavité optique . . . . .	53
3.3.1	"Integrated Cavity Output Spectroscopy" (ICOS) . . . . .	56
3.3.2	Couplage hors d'axe : OA-ICOS . . . . .	60
3.4	Conclusion . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Développement d'un système OA-ICOS pour la détection de radicaux OH</b>	<b>65</b>
4.1	Choix d'une transition et production de OH . . . . .	67
4.1.1	Détermination des transitions de OH exploitables . . . . .	67
4.1.2	Génération de radicaux OH . . . . .	68
4.2	Dispositif OA-ICOS . . . . .	69
4.2.1	Source laser . . . . .	70
4.2.2	Cavité optique . . . . .	74
4.2.3	Détection et acquisition du signal OA-ICOS . . . . .	76
4.2.4	Mise en place du dispositif . . . . .	79
4.3	Performances du système OA-ICOS . . . . .	83
4.3.1	Calibration . . . . .	83
4.3.2	Détection de OH . . . . .	86
4.3.3	Performances . . . . .	88
4.4	Conclusion . . . . .	91

<b>5</b>	<b>OA-ICOS : amélioration de sensibilité par modulation de longueur d'onde (WM-OA-ICOS)</b>	<b>93</b>
5.1	Techniques de modulation . . . . .	95
5.1.1	Spectroscopie par Modulation de Fréquence (FMS) . . . . .	95
5.1.2	Modulation de longueur d'onde (WMS) . . . . .	98
5.1.3	Optimisation des paramètres de modulation . . . . .	100
5.1.4	Méthodes de modulation . . . . .	101
5.2	Modulation d'Amplitude Résiduelle (RAM) . . . . .	102
5.3	Technique WM-OA-ICOS . . . . .	103
5.3.1	Implémentation de la modulation de longueur d'onde . . . . .	104
5.3.2	Optimisation de la WM-OA-ICOS . . . . .	105
5.3.3	Calibration et performances . . . . .	106
5.4	Conclusion . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Elimination de la RAM par stabilisation de l'intensité laser</b>	<b>111</b>
6.1	Stabilisation d'amplitude . . . . .	113
6.1.1	Boucles de contrôle . . . . .	113
6.1.2	Régulateur Proportionnel - Intégrale - Dérivée (PID) . . . . .	114
6.1.3	Contrôle de la puissance émise par une diode laser . . . . .	116
6.2	Stabilisation de l'amplitude laser pour le système WM-OA-ICOS . . . . .	118
6.2.1	Implémentation de la boucle de contrôle . . . . .	118
6.2.2	Calibration . . . . .	119
6.2.3	Performances du système WM-OA-ICOS stabilisé . . . . .	120
6.3	Conclusion . . . . .	123
	<b>Conclusion &amp; perspectives</b>	<b>125</b>



# Table des figures

1.1	Cycle principal de réaction des radicaux OH atmosphériques. . . . .	7
1.2	Contributions des principaux processus de production de OH sur 24 h. . . . .	10
1.3	Utilisation de la CRDS en combustion pour la détection OH. . . . .	12
1.4	Dispositif schématisé de spectroscopie par rotation Faraday (FRS). . . . .	13
1.5	Principe de fluorescence induite par laser. . . . .	15
1.6	Principe de la détection FAGE. . . . .	16
1.7	Principe de la détection de OH par LIF. . . . .	16
1.8	Système de détection de OH par DOAS. . . . .	17
2.1	Les principales régions du spectre électromagnétique. . . . .	23
2.2	Les différentes transitions d'une molécule. . . . .	24
2.3	Principe de la loi de Beer-Lambert. . . . .	25
2.4	Profils d'absorption normalisés Gaussien (vert), Lorentzien(rouge) et Voigt (bleu). . . . .	28
2.5	Effet du moyennage de spectre sur le SNR. . . . .	33
2.6	Courbe typique de variance d'Allan. . . . .	36
3.1	Propriétés géométriques de la propagation d'un faisceau Gaussien. . . . .	43
3.2	Distribution de l'intensité du mode de propagation TEM <sub>(0,0)</sub> . . . . .	44
3.3	Modes TEM <sub>(m,n)</sub> de propagation d'un faisceau Gaussien. . . . .	45
3.4	Principe du résonateur optique linéaire. . . . .	45
3.5	Stabilité d'une cavité optique linéaire. . . . .	46
3.6	Transmission dans un résonateur Fabry-Pérot. . . . .	47
3.7	Finesse d'une cavité Fabry-Pérot. . . . .	50
3.8	Couplage spatial d'un faisceau Gaussien dans une cavité sphérique. . . . .	51
3.9	Passage en résonance de la fréquence laser. . . . .	52
3.10	Décroissance CRDS avec et sans milieu absorbant. . . . .	55

3.11	Signal d'absorption ICOS sur les modes de transmission du résonateur.	57
3.12	Schéma classique de dispositif ICOS.	59
3.13	Off-Axis : amélioration de la résolution spectrale.	61
3.14	Impacts hors d'axe d'un faisceau Gaussien en sortie de résonateur.	62
4.1	transitions dans l'infrarouge des radicaux OH, CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O.	68
4.2	Absorption de OH et H <sub>2</sub> O entre 6960 et 6970 cm <sup>-1</sup> .	69
4.3	Dispositif expérimental OA-ICOS.	70
4.4	Système de contrôle de la diode laser.	71
4.5	Méthode de la lame de rasoir pour établir le profil de propagation d'un faisceau Gaussien.	72
4.6	Profil de propagation du faisceau laser.	72
4.7	Évolution de la fréquence laser.	73
4.8	Diode laser DFB : spectre d'émission et ASE.	74
4.9	Photo de la cavité utilisée pour l'OA-ICOS.	75
4.10	Pollution de la surface des miroirs observée au microscope.	75
4.11	Réflexivité des miroirs entre 1400 nm et 1500 nm.	76
4.12	Schéma électronique du photodétecteur DET10C.	77
4.13	Boucle d'acquisition des spectres ICOS.	79
4.14	Processus de réglage de la cavité sphérique.	80
4.15	Réglage sur l'axe : Transmission des modes TEM <sub>(0,0)</sub> par cavité confocale.	81
4.16	Réglage hors d'axe : Transmission des modes TEM <sub>(m,n)</sub> par cavité confocale.	82
4.17	Réglage hors d'axe : Signal OA-ICOS et augmentation SNR.	82
4.18	Signaux OA-ICOS en absorption directe.	83
4.19	Signaux OA-ICOS normalisés pour calibration H <sub>2</sub> O.	85
4.20	Transitions H <sub>2</sub> O 5 <sub>41</sub> ← 5 <sub>32</sub> de la bande ν <sub>1</sub> + 2ν <sub>2</sub> à 6965,80 cm <sup>-1</sup> à différentes pressions pour calibration.	86
4.21	Calibration : fit Voigt et longueur effective d'interaction.	87
4.22	OA-ICOS : détection de la transition OH à 6965,1931 cm <sup>-1</sup> .	87
4.23	OA-ICOS : absorption normalisée OH à 6965,1939 cm <sup>-1</sup> .	88
5.1	Triplet FM pour β < 1.	97
5.2	Schéma expérimental classique FMS.	98
5.3	Schéma expérimental classique AMS.	100
5.4	Implémentation de la WM sur le système OA-ICOS.	104
5.5	Optimisation de la WMS pour le système OA-ICOS.	105
5.6	Calibration de la WM-OA-ICOS.	106
5.7	Signal OA-ICOS et WM-OA-ICOS de la transition OH pour différentes puissances de décharge.	107

5.8	Etude de variance d'Allan sur l'intensité de l'absorption 2f OH. . . . .	108
5.9	Comparaison du signal d'absorption direct et du signal 2f. . . . .	108
6.1	Diagramme de boucle de contrôle simplifié. . . . .	113
6.2	Réponse d'un système PID stabilisé à une consigne. . . . .	115
6.3	Boucle de stabilisation de la puissance d'une source laser. . . . .	116
6.4	Stabilisation d'intensité laser par AOM. . . . .	117
6.5	Principe de fonctionnement de la boucle de contrôle de l'AOM. . . . .	117
6.6	Implémentation d'une boucle de contrôle de l'intensité laser. . . . .	118
6.7	Signal OA-ICOS avec stabilisation d'amplitude. . . . .	119
6.8	Pertes d'intensité par AOM et séparateur fibré. . . . .	120
6.9	Stabilité du système WM-OA-ICOS avec stabilisation d'amplitude. . . . .	121



# Liste des tableaux

1.1	Performances et qualités des techniques de détection OH répertoriées.	18
2.1	Exemples de largeurs Doppler pour OH et H <sub>2</sub> O à 292 K. . . . .	27
2.2	NEAS de différents systèmes OA-ICOS. . . . .	33
4.1	Caractéristiques du détecteur DET10C. . . . .	78
4.2	NEAS du système OA-ICOS : situation. . . . .	89
5.1	Valeurs optimales des indices de modulation WM pour les profils d'absorption Gaussien et Lorentzien selon la n-ième harmonique. . .	101
6.1	Impact de la WMS puis de la suppression de la RAM sur les per- formances du système OA-ICOS. . . . .	126
6.2	NEAS du système WM-OA-ICOS stabilisé : situation. . . . .	127



# Introduction

Les problématiques liées à la pollution atmosphérique ne sont plus à démontrer (effet de serre, destruction de l'ozone stratosphérique, pollution photochimique, ...) et il est aujourd'hui admis que la qualité de l'air a des effets néfastes sur l'homme et l'environnement [?].

Afin de pouvoir lutter efficacement contre cette pollution, il est essentiel de comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en jeu ainsi que d'effectuer des mesures précises des concentrations des différents constituants de l'air, qu'ils soient gazeux et/ou particuliers. Ces données seront ensuite utilisées par les modèles prédictifs de la qualité de l'air.

Parmi les nombreuses espèces présentes dans l'atmosphère, le radical hydroxyle OH est une espèce clé. En effet, c'est un oxydant puissant qui intervient dans de nombreux processus photo-chimiques atmosphériques et les réactions de combustion. La détermination précise de ses concentrations est donc cruciale, puisqu'elle permet de déterminer la durée de vie et l'impact de nombreux polluants [?, ?].

Les radicaux OH ont une durée de vie courte (de l'ordre de la seconde) et leurs concentrations atmosphériques sont faibles ( $\sim 10^5$  à  $10^6$  OH par  $\text{cm}^3$  [?]), ce qui nécessite des techniques de mesure adaptées qui sont complexes, "lourdes" et onéreuses.

L'objectif de ce travail est de développer un instrument facilement transportable et peu coûteux qui permette la mesure des radicaux OH dans des études de laboratoire. Il pourrait ainsi compléter les nombreux équipements déjà disponibles pour les chercheurs qui étudient la pollution atmosphérique. Celui-ci est basé sur la Spectroscopie d'Absorption en Cavité Résonante Hors d'Axe (OA-ICOS, Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy).

Le manuscrit se compose de six chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les mécanismes réactionnels atmosphériques principaux faisant intervenir les radicaux OH ainsi qu'un état de l'art sur les techniques spectroscopiques actuellement utilisées pour la détection de ces radicaux dans les différents domaines où ils ont un rôle majeur (atmosphère, plasma, combustion).

Le deuxième chapitre est un rappel des principes fondamentaux de la spectroscopie d'absorption. Ce chapitre permettra de mettre en évidence les paramètres importants à considérer pour le développement d'un système de détection sensible et sélectif. Nous verrons en effet que le fait d'augmenter la longueur d'interaction entre le faisceau sonde et le milieu gazeux étudié, tout en diminuant le bruit sur le signal détecté, permet d'abaisser les limites de détection.

Le troisième chapitre présente les particularités des cavités optiques haute finesse. En effet, de telles cavités offrent l'avantage d'augmenter le parcours d'interaction du faisceau laser sonde avec le milieu à étudier jusqu'à plusieurs kilomètres. Cela est dû aux multiples réflexions effectuées par le faisceau sur les miroirs à haute réflectivité de la cavité. Trois techniques majeures seront présentées et le choix de la technique de spectroscopie en cavité résonante hors d'axe (OA-ICOS) pour notre système sera détaillé. Cette technique présente l'avantage d'une importante longueur d'interaction tout en étant robuste de par un alignement moins sujet aux perturbations environnementales [?].

Le chapitre quatre consiste en la description du système OA-ICOS que nous avons développé. La description du matériel utilisé et la caractérisation des performances du système appliquées à la détection de radicaux OH y sont décrites. Nous mettrons également en évidence la nécessité d'appliquer des techniques de réduction du bruit sur la détection afin d'en augmenter la sensibilité.

Le cinquième chapitre présente des techniques de spectroscopie par modulation de la longueur d'onde (WMS, Wavelength Modulation Spectroscopy). Cette méthode est utilisée sur le système OA-ICOS et le gain en sensibilité de détection de notre spectromètre y est démontré. Cependant, la limite de détection atteinte par l'utilisation complémentaire de la WMS et de l'OA-ICOS est limitée par des variations d'amplitude résiduelle de l'intensité laser.

Le sixième chapitre permet de justifier l'utilisation d'une boucle de stabilisation de l'intensité du laser. Lorsque la longueur d'onde du laser sonde est modulée, des variations de son intensité sont susceptibles d'apporter un bruit de fond au signal de détection, c'est ce que l'on nomme Modulation d'Amplitude Résiduelle (RAM). Le fait de stabiliser la puissance du laser en amont du dispositif est un bon moyen de supprimer la RAM et d'ainsi améliorer la sensibilité du système développé.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale sur l'instrument développé et présenterons les perspectives de recherche qui permettront, d'une part d'améliorer notre système et d'autre part de l'utiliser pour des études sur la pollution atmosphérique.



# Les radicaux hydroxyles (OH) dans l'atmosphère

*L'atmosphère terrestre représente un important champ d'étude où les mécanismes de transport et de réaction des différents composés sont ciblés. Les mesures effectuées sur le terrain et en laboratoire permettent de grandes avancées dans la modélisation de notre atmosphère. Les enjeux de ces études portent sur une évaluation des tendances climatiques et de la surveillance de la qualité de l'air, facteurs impactant directement la population.*

*Le radical hydroxyle est un des oxydants majeurs de notre atmosphère. Il intervient dans les processus d'oxydation de nombreux composés, tels que le méthane ( $\text{CH}_4$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), ainsi que les Composés Organiques Volatils (COV) [?]. La réaction avec OH est un puits pour la majorité des polluants atmosphériques, ce qui en fait un "agent nettoyant" atmosphérique efficace.*

*Actuellement, les simulations atmosphériques prennent en compte de multiples réactions faisant intervenir OH. La connaissance des sources et puits de radicaux est un facteur clé pour une détermination correcte de la capacité oxydante de l'atmosphère et de la durée de vie de la plupart des espèces d'intérêt atmosphérique. Or, les mesures de terrain effectuées lors des différentes campagnes mettent en évidence une quantité de OH différente des prédictions. Cela s'explique par un manque d'identification au niveau des sources et puits de OH [?, ?, ?].*



## 1.1 Rôle des radicaux OH dans l'atmosphère

De nombreuses études tentent de caractériser les contributions des différentes sources de production des radicaux OH atmosphériques selon l'influence environnementale [?, ?]. Les modèles de simulations incluent les paramètres de pollution des environnements urbains et ruraux ainsi que l'influence des saisons et de l'ensoleillement (température de l'air, sens des vents, ...). Ainsi, ces études montrent une concentration globale comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  OH/cm<sup>3</sup>. L'ordre de grandeur de ces mesures a ensuite été confirmé en partie par des études de terrain [?, ?, ?].

Cependant, des campagnes plus poussées ont montré des variations importantes entre les concentrations mesurées et les prédictions des simulations [?, ?, ?, ?]. Typiquement, un écart entre la constante de réaction de OH obtenue par simulation est 2 fois supérieure à la constante obtenue par des mesures de terrain [?, ?]. Ce facteur est également mis en évidence par Forberich et al. [?] qui montre une sur-estimation de la concentration en OH avec le modèle utilisé. Ces écarts impliquent un manque de données sur des réactions impliquant le radical OH dans les processus atmosphériques (1.1).

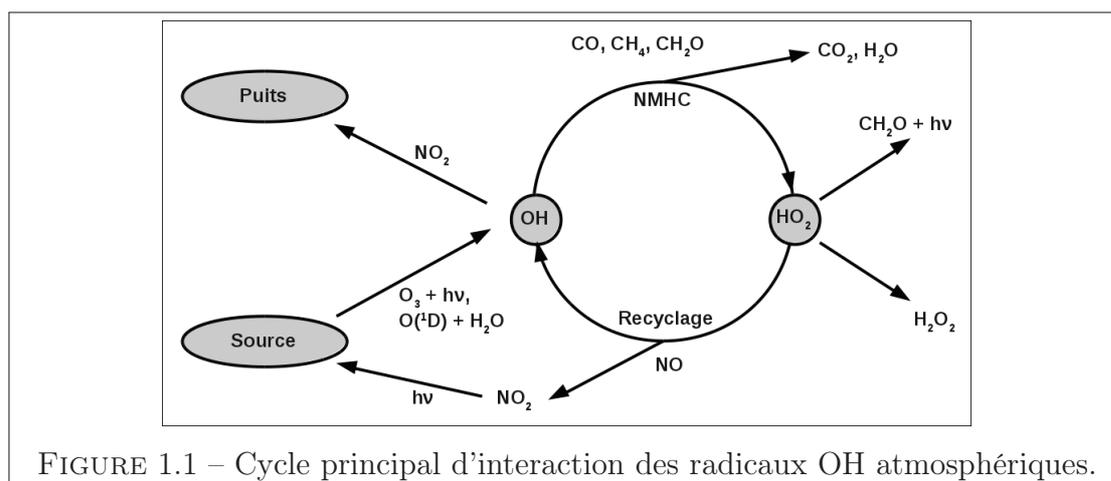


FIGURE 1.1 – Cycle principal d'interaction des radicaux OH atmosphériques.

### 1.1.1 Sources de OH

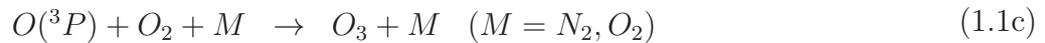
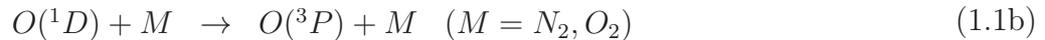
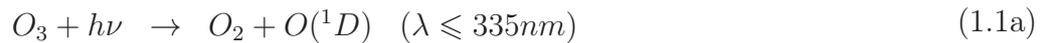
Le radical OH est produit dans l'atmosphère principalement par des processus photochimiques. On distingue les sources primaires et secondaires.

#### 1.1.1.1 Sources primaires

Les trois sources majeures de production de OH atmosphérique sont la photolyse de l'ozone  $O_3$  (équations 1.1), celle de l'acide nitreux HONO (équation 1.2)

et celle du formaldéhyde HCHO (équations 1.3). Ces composés forment ce qu'on appelle les sources primaires de OH.

La principale source de production de radicaux OH est la photolyse de l'ozone atmosphérique. Ce mécanisme se produit par irradiation U.V. en deçà de 335 nm (équations 1.1). L'ozone constitue un polluant atmosphérique secondaire qui est impliqué dans les phénomènes de réchauffement climatique [?, ?].

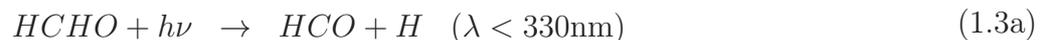


On distinguera ensuite la source par photolyse de l'acide nitreux (HONO) (équation 1.2) [?].



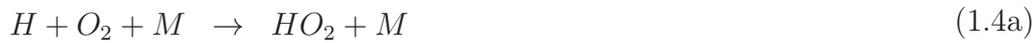
L'acide nitreux absorbe les rayonnements U.V. de 320 nm à 400 nm. Il se décompose alors en monoxyde d'azote (NO) et en OH avec un rendement proche de l'unité sur le domaine de longueurs d'onde précité. Il s'agit d'une source mineure de formation des radicaux OH durant la journée, mais celle-ci est importante en début de matinée quand les autres sources sont minoritaires (figure 1.2) et que les quantités de HONO sont les plus élevées après leur accumulation nocturne.

Enfin, la photolyse du formaldéhyde HCHO est la troisième source primaire de OH (équations 1.3). Le formaldéhyde, comme les autres aldéhydes, est issu des émissions directes (automobiles) ainsi que de l'oxydation de COV dans l'atmosphère. Il est photolysé entre 290 nm et 370 nm selon les processus suivants [?] :



Dans ces mécanismes photolytiques, la dissociation du formaldéhyde en HCO et H, constitue une source indirecte de formation de OH. En effet, par réaction

avec l'oxygène de l'air, deux radicaux HO<sub>2</sub> sont créés (équations 1.4) et peuvent ensuite réagir avec le monoxyde d'azote (NO) pour former à leur tour des radicaux OH (équation 1.5).



Ainsi, chaque molécule de HCHO produit deux radicaux OH par des réactions mettant en jeu des photons peu absorbés par l'atmosphère ( $\lambda < 330$  nm). Elles se produisent donc même lorsque le soleil est bas sur l'horizon ou que l'ensoleillement est faible.

#### 1.1.1.2 Sources secondaires

Les radicaux OH peuvent également être produits par des sources secondaires. L'oxydation atmosphérique des alcènes par l'ozone est une source secondaire de radicaux OH (équation 1.6) [?]. Les radicaux OH sont formés lors du réarrangement des biradicaux de crigege.



Les contributions des sources citées à la production de OH sont présentées dans la figure 1.2. Ces mesures ont été effectuées par spectroscopie à absorption différentielle (DOAS) par Alicke et al. [?] à Milan.

#### 1.1.2 Puits de OH

Les radicaux hydroxyles interviennent dans les processus de dégradation de nombreux polluants atmosphériques. Les radicaux OH sont des oxydants majeurs des COV (équation 1.7, où RH est un COV et R est un groupement alkyle) [?, ?].



Un des processus important de consommation des radicaux OH est l'oxydation du méthane :



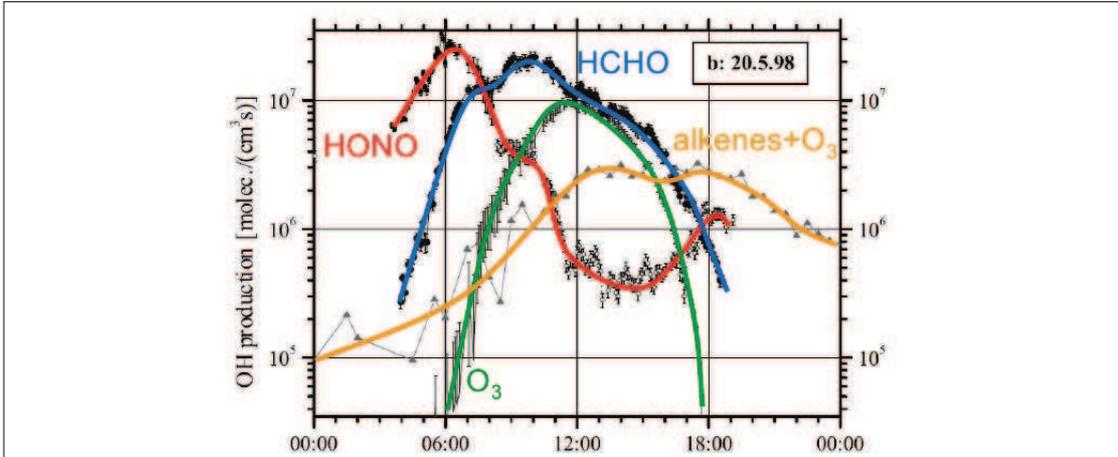
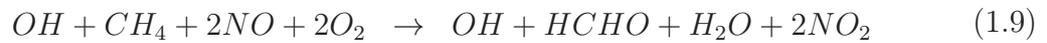


FIGURE 1.2 – Contributions des principaux processus de production de OH sur 24 h.

Répartition temporelle des amplitudes de contribution des principaux processus de production de radicaux OH atmosphériques lors d'une campagne de mesure réalisée par Alicke et al. [?] à Milan (Italie). Ces mesures ont été effectuées par DOAS le 20 Mai 1998.

La réaction 1.8 est la première étape de dégradation du  $\text{CH}_4$ . La réaction globale pour l'oxydation atmosphérique du  $\text{CH}_4$  est la suivante :



Elle conduit à la formation de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  et de formaldéhyde  $\text{HCHO}$ , dont l'importance a été montrée dans la section précédente. Les autres mécanismes réactionnels impliquant OH sont les réactions avec les oxydes d'azote (monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) et dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ )), équations 1.10 :



Bien que l'ozone soit une des sources primaires de production de OH, il est également susceptible de réagir avec ce dernier dans des conditions où les concentrations en NO sont faibles [?] :



Enfin, les radicaux OH peuvent de réagir avec le monoxyde de carbone (CO) pour former du CO<sub>2</sub> (équation 1.12) :



Cette réaction est, avec la dégradation du méthane (CH<sub>4</sub>) par OH, la plus consommatrice de radicaux OH atmosphériques.

## 1.2 Techniques spectroscopiques de détection des radicaux OH

Les radicaux OH sont, de par leur réactivité élevée avec de nombreux composés, étudiés dans différents domaines d'application. Outre dans l'atmosphère, des études sont également menées dans la combustion et les plasmas. Chaque problématique possède ses spécificités particulières, tant en terme de sensibilité de détection qu'en terme de contraintes d'application.

Deux techniques sont couramment utilisées pour la détection de OH dans les flammes et les plasmas. La première de ces techniques consiste en la détection de la fluorescence OH induite par laser (LIF). La seconde technique est basée sur l'utilisation de cavités optiques dans laquelle la flamme (ou le plasma) est placée pour être sondée spatialement [?]. Le temps de déclin d'un rayonnement laser couplé à la cavité permet d'obtenir l'information sur la concentration en radicaux OH [?]. C'est ce qu'on désigne par la Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS).

Pour les mesures de concentrations de OH atmosphériques, deux techniques sont actuellement déployées lors de campagne de mesure. La première consiste à une détection LIF sur l'air injecté à basse pression au sein d'une cellule. Le gaz subit une expansion soudaine à son entrée permettant d'augmenter la sensibilité de la détection. Elle est connue sous le nom de FAGE pour "Fluorescence Assay by Gaz Expansion". La seconde technique, appelée Spectroscopie Optique à Absorption Différentielle (DOAS), consiste à mesurer l'absorption intégrée d'un rayonnement optique sur une grande longueur d'interaction. L'augmentation de la longueur d'interaction est assurée par des passages multiples (réflexions du rayonnement au sein d'une cellule de type White pour augmenter le trajet optique).

Enfin, nous présenterons une technique visant une potentielle détection de OH aux concentrations atmosphériques : la Spectroscopie par Rotation Faraday. Elle permet de modifier l'absorptivité des molécules paramagnétiques comme OH par

effet Zeeman. Ainsi, les interférences des molécules non paramagnétiques sur la détection sont évitées.

### 1.2.1 Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)

La technique "cavity ring-down spectroscopy" (CRDS) repose sur l'utilisation d'une cavité optique. Un faisceau laser est couplé au résonateur et est régulièrement coupé. Le temps de déclin de l'intensité résiduelle au sein de la cavité est alors enregistré. Ce temps de déclin (ring-down), est directement lié aux espèces absorbantes dans la cavité et à leur concentration.

L'application CRDS en combustion permet une résolution spatiale de la distribution en OH dans une flamme ou plasma. Afin d'atteindre cet objectif, la détection est effectuée au rayon de ceinture<sup>1</sup> du faisceau intra-cavité (figure 1.3). La profondeur de champ (distance de Rayleigh) du rayon de ceinture définit le volume sondé de la flamme [?].

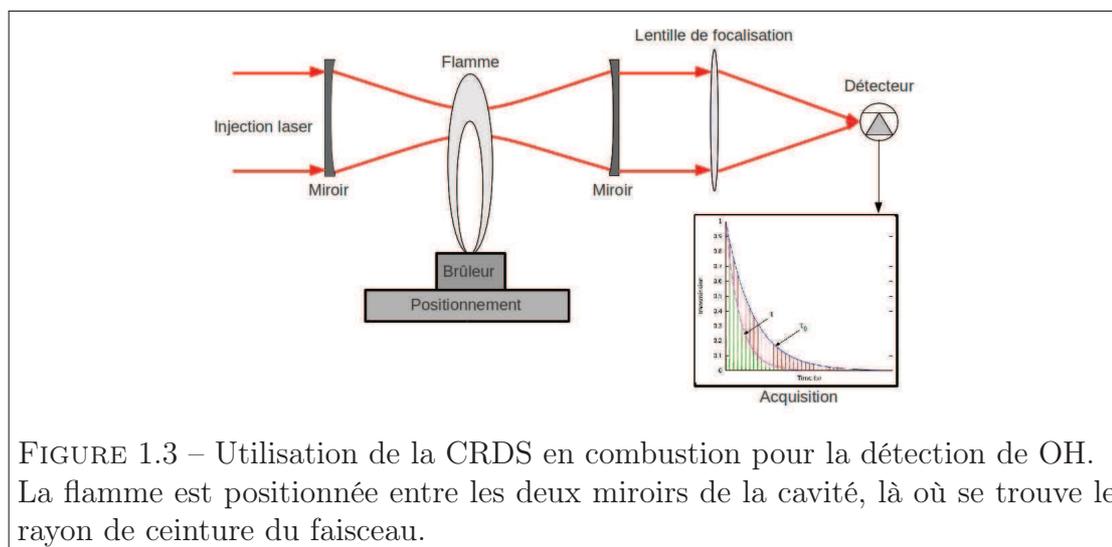


FIGURE 1.3 – Utilisation de la CRDS en combustion pour la détection de OH. La flamme est positionnée entre les deux miroirs de la cavité, là où se trouve le rayon de ceinture du faisceau.

Les systèmes CRDS utilisés dans l'étude des zones de réactivité des flammes ou des plasmas ont une sensibilité de l'ordre de  $10^{13}$  OH /  $\text{cm}^3$  [?, ?], voire  $\sim 10^{11}$  radicaux /  $\text{cm}^3$  dans le cas de la CW-CRDS développée par Guoli et al. [?] pour l'étude de plasmas et plus généralement  $\sim 10^{10}$  radicaux /  $\text{cm}^3$  [?]. Selon la qualité de la flamme ou du plasma (température, richesse, ...), il y a aussi des phénomènes de saturation qui peuvent survenir et gêner la détection. La saturation est due aux concentrations élevées des molécules absorbantes (OH, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ..). Ces

1. Le rayon de ceinture ou "waist" correspond à la valeur minimale de la largeur d'un faisceau gaussien atteinte durant sa propagation.

techniques possèdent deux avantages : leur compacité et l'accès à des mesures absolues des concentrations en radicaux OH.

### 1.2.2 Spectroscopie par Rotation Faraday (FRS)

La détection par FRS repose sur l'application d'un champ magnétique qui va affecter l'absorptivité des molécules paramagnétiques par effet Zeeman [?]. L'application d'un champ magnétique dans la même direction que la propagation laser induit un phénomène de Biréfringence Magnétique Circulaire (MCB) des molécules paramagnétiques du milieu [?, ?]. L'effet Faraday va générer deux lobes de polarisation circulaires dans la cavité dont les vitesses de propagation de phase seront différentes en raison du MCB. Cette différence de vitesse va induire une rotation du plan de polarisation du faisceau laser.

La rotation de la polarisation est proportionnelle à la quantité d'espèces paramagnétiques contenues dans le milieu. En modulant le champ magnétique et en étudiant le déphasage  $\varphi$  dû aux molécules paramagnétiques, on va pouvoir déterminer leurs concentrations (figure 1.4).

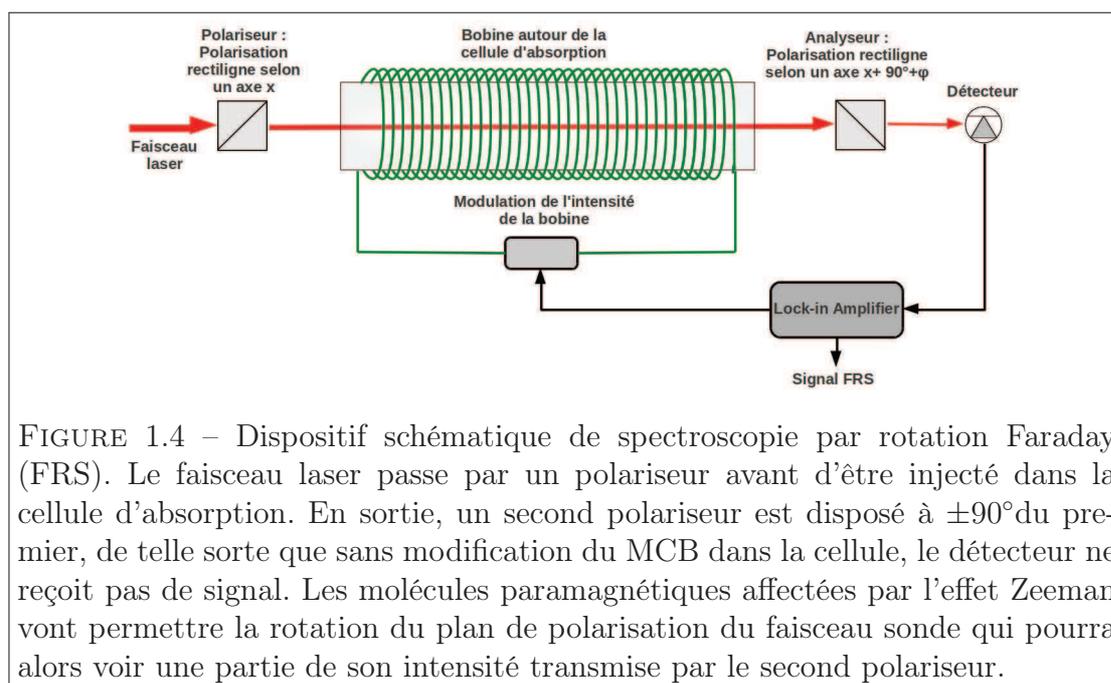


FIGURE 1.4 – Dispositif schématique de spectroscopie par rotation Faraday (FRS). Le faisceau laser passe par un polariseur avant d'être injecté dans la cellule d'absorption. En sortie, un second polariseur est disposé à  $\pm 90^\circ$  du premier, de telle sorte que sans modification du MCB dans la cellule, le détecteur ne reçoit pas de signal. Les molécules paramagnétiques affectées par l'effet Zeeman vont permettre la rotation du plan de polarisation du faisceau sonde qui pourra alors voir une partie de son intensité transmise par le second polariseur.

Cette technique permet une mesure absolue des concentrations de OH. Le véritable atout de cette technique est que les molécules diamagnétiques (telles que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), ne produisant pas d'effet de rotation Faraday, ne vont pas ou peu interférer sur la mesure. Un tel système opérant à  $2,8 \mu\text{m}$  permet une sensibilité

de détection de OH de  $8,2 \times 10^8$  radicaux /  $\text{cm}^3$  sur les transitions Q(1,5e) et Q(1,5f) ( $\sim 3568,5 \text{cm}^{-1}$ ) dans une cellule simple passage de 25 cm de long [?]. Cette technique est en développement et est potentiellement destinée aux études en milieu atmosphérique.

### 1.2.3 Fluorescence Induite par Laser (LIF) et Fluorescence sous Expansion Gazeuse (FAGE)

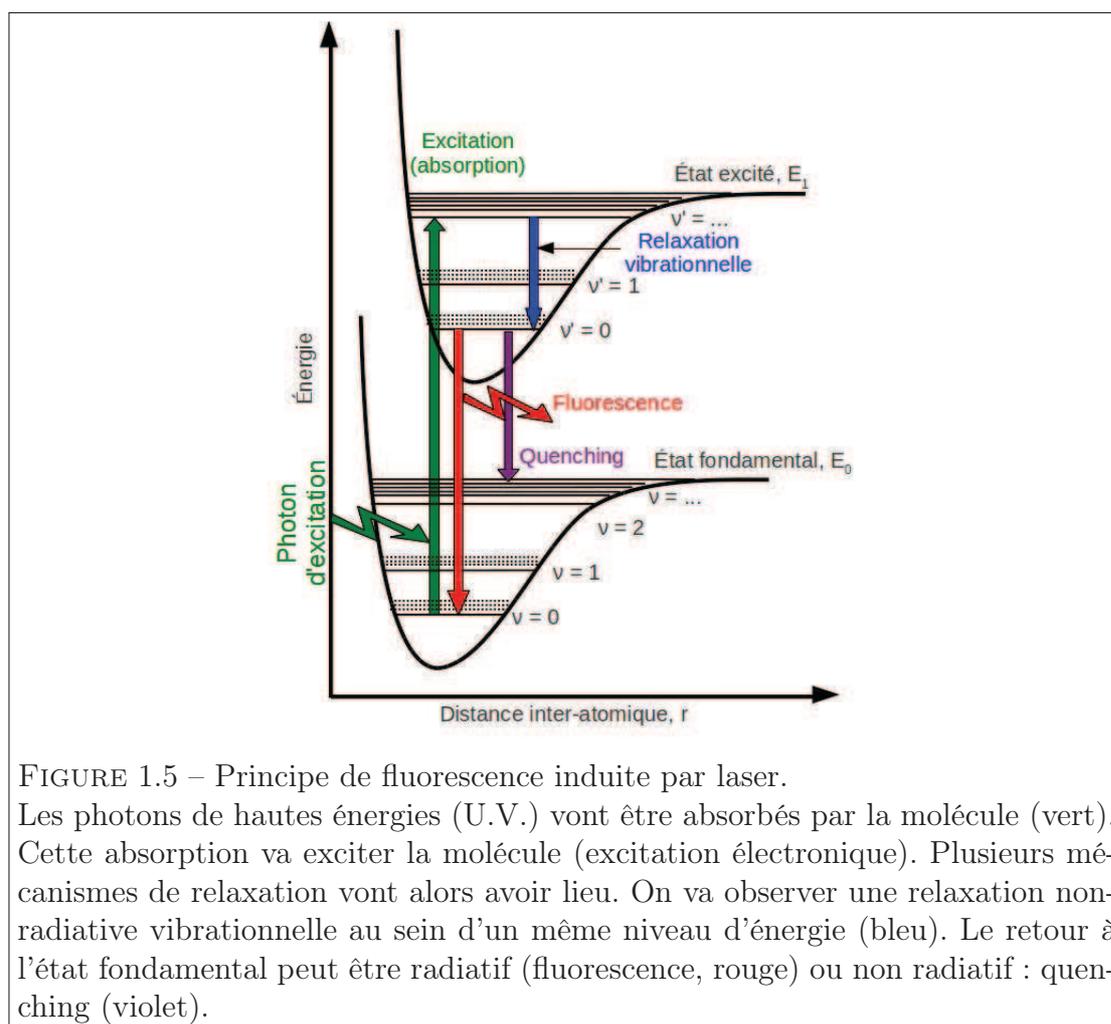
Le principe de la fluorescence induite par laser est d'exciter une molécule sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser dont la fréquence est accordée sur la fréquence d'une transition rovibronique de la molécule. Une fois excitée, la molécule va retourner à son état fondamental de différentes façons. La première est une désexcitation radiative (émission d'un ou de plusieurs photons) dont la fréquence correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques. Cette émission de lumière est appelée fluorescence (figure 1.5). La seconde est ce qu'on appelle le quenching. Il s'agit d'un transfert d'énergie non-radiative par collisions ou autres mécanismes (vibration).

Pour la détection de OH par LIF, la longueur d'onde d'excitation du laser se situe souvent sur les transitions rovibrationnelles  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  (A - X) dans le domaine UV à 283 nm (raie Q<sub>1</sub>(6) dans le système A-X (1-0)) et à 286 nm (raie P<sub>1</sub>(9) de la même transition). La détection de la relaxation par fluorescence se fait alors respectivement aux alentours de 310 nm (bandes A-X (0 - 0) et A-X (1 - 1)) et 314 nm (détection selon la bande (1 - 1)) [?].

Les techniques LIF permettent d'obtenir la concentration et la nature des composés constituant un écoulement. La LIF est largement utilisée pour la caractérisation des flammes en terme de composition et température. La technique LIF peut atteindre une sensibilité de l'ordre de  $5 \times 10^9$  OH /  $\text{cm}^3$  à 200 mbar [?].

Il y a deux longueurs d'onde possibles pour l'excitation des radicaux OH à 282 nm et 308 nm. L'utilisation de cette première longueur d'onde a le désavantage de photolyser l'ozone pour finalement créer des radicaux OH supplémentaires selon le mécanisme de l'équation 1.1. A 308 nm, la désexcitation radiative produit un photon de même énergie, obligeant à une détection à la même longueur d'onde que celle d'excitation. Le fait de travailler à de faibles pressions au sein de la cavité et d'effectuer une expansion du gaz injecté, permet de limiter les collisions (quenching) et d'augmenter le temps de vie de la fluorescence OH [?]. Cette technique est connue sous le nom de Fluorescence Assay by Gaz Expansion (FAGE) (figure 1.6).

La particularité de la technique FAGE consiste en l'injection de l'air à pression atmosphérique en flux continu au sein d'une cavité à basse pression [?]. Le gaz



subit une expansion lors de son injection dans la cavité pompée en continu afin de conserver une faible pression ( $\simeq$  mbar) au sein de la cavité. Le gaz est excité par des pulses laser à 308 nm. Les radicaux OH réémettent les photons de fluorescence à la même longueur d'onde (figure 1.7). La fluorescence voit sa durée de vie augmentée par l'expansion et la faible pression intra-cavité et est détectée perpendiculairement à l'écoulement. La détection se fait donc à une longueur d'onde identique à celle d'excitation.

La sensibilité de la technique de Fluorescence Assay by Gaz Expansion (FAGE) peut atteindre  $1 \times 10^5$  radicaux /  $\text{cm}^3$  [?].

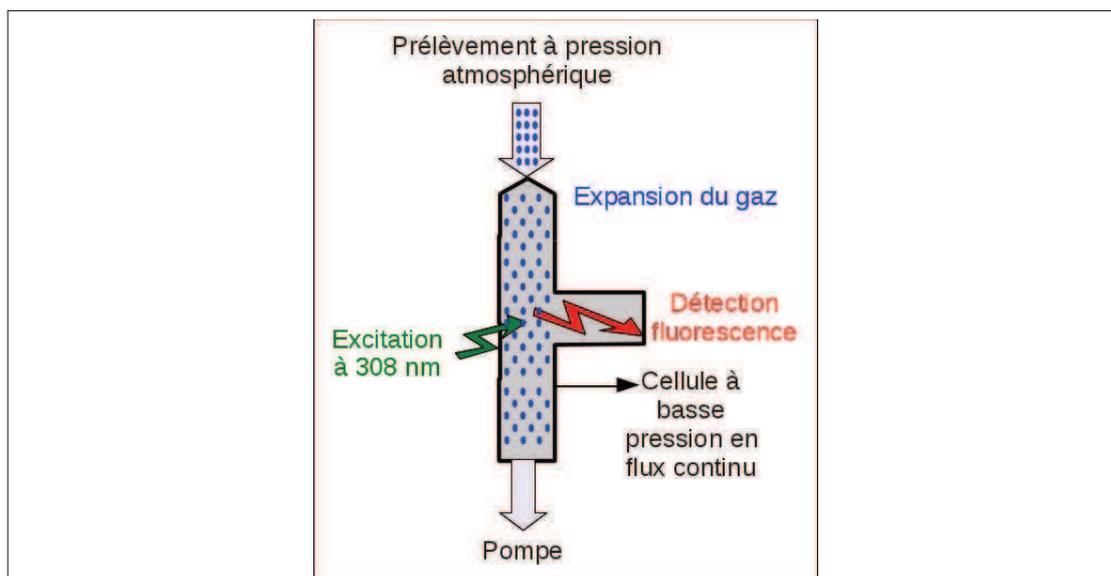


FIGURE 1.6 – Principe de la détection FAGE.

Le principe de fonctionnement de la technique FAGE repose sur celui de détection LIF sur un gaz à faible pression injecté en flux continu.

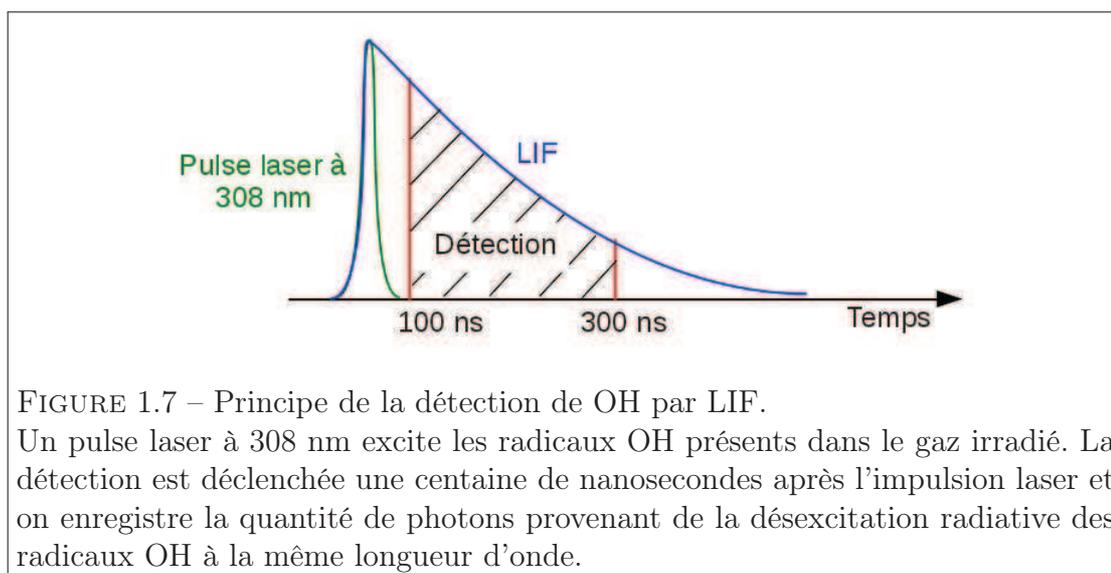


FIGURE 1.7 – Principe de la détection de OH par LIF.

Un pulse laser à 308 nm excite les radicaux OH présents dans le gaz irradié. La détection est déclenchée une centaine de nanosecondes après l'impulsion laser et on enregistre la quantité de photons provenant de la désexcitation radiative des radicaux OH à la même longueur d'onde.

### 1.2.4 Spectroscopie Optique à Absorption Différentielle (DOAS)

La technique DOAS ("Differential Optical Absorption Spectroscopy") consiste à étudier l'absorption intégrée d'un rayonnement optique sur un long trajet d'interaction, obtenu à l'aide de réflexions multiples. La détection des radicaux OH

est intégrée sur l'ensemble du parcours d'interaction [?].

Cette technique de mesure de OH a été employée pour une inter-comparaison avec la technique LIF par Dorn et al. [?] durant une campagne de mesure en atmosphère réelle ou *in-situ* montrant un accord entre les mesures de concentrations effectuées avec les deux instruments. Le dispositif consiste en une cellule multi-passage de type White de 38,5 m de longueur pour une longueur d'interaction supérieure à 2 km. La détection des radicaux OH s'effectue à 308 nm (transition  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) à pression atmosphérique [?].

Le détail du dispositif employé lors de cette campagne, décrit par Brandenburger et al. [?], est présenté sur la figure 1.8.

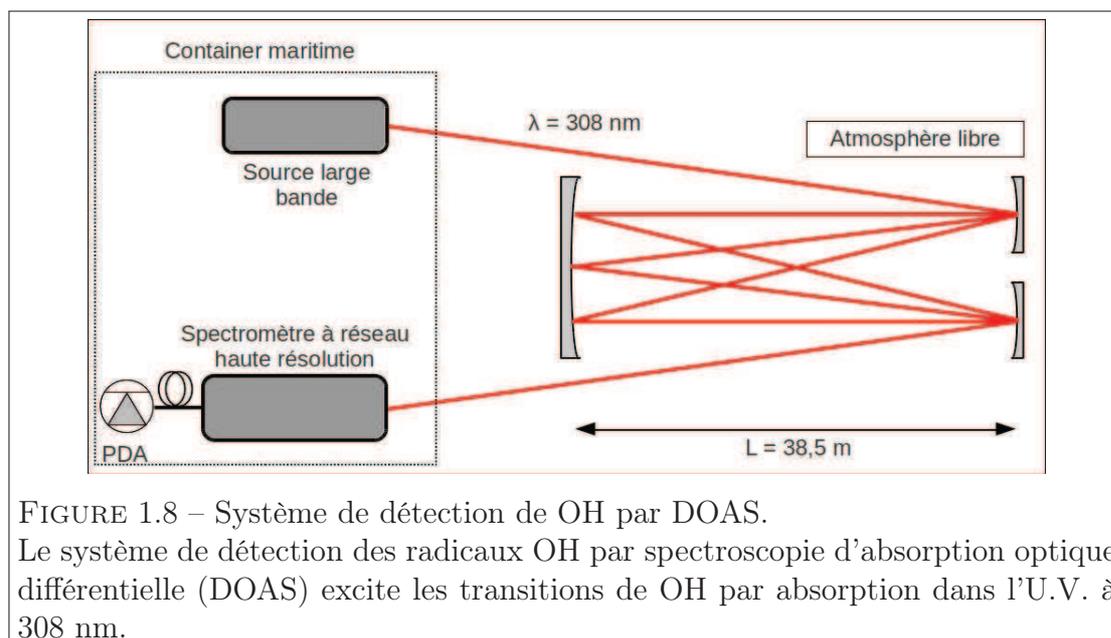


FIGURE 1.8 – Système de détection de OH par DOAS.

Le système de détection des radicaux OH par spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS) excite les transitions de OH par absorption dans l'U.V. à 308 nm.

Le système DOAS employé par Brandenburger et al. [?] permet d'atteindre une limite de détection de  $1,5 \times 10^6$  OH / cm<sup>3</sup>. Cependant, de par son encombrement et sa difficulté de mise en œuvre (positionnement des miroirs, influence de l'environnement sur l'alignement), les dispositifs DOAS conventionnels sont difficilement transportables et possèdent une faible résolution spatiale (mesure de concentrations intégrées sur le trajet optique).

### 1.2.5 Récapitulatif des techniques spectroscopiques de détection de OH.

Des méthodes spectroscopiques de détection directe des radicaux OH ont donc été développées pour répondre aux exigences des principaux domaines d'études

de OH correspondant à des gammes de concentrations différentes. Selon que l'on étudie la chimie atmosphérique ( $10^5 - 10^6$  radicaux /  $\text{cm}^3$ ), les plasmas ( $\simeq 10^{11}$  radicaux /  $\text{cm}^3$ ) ou la combustion ( $> 10^{15}$  radicaux /  $\text{cm}^3$ ), la sensibilité des instruments doit être adaptée car les contraintes de mesure sont très différentes. Les sensibilités et les caractéristiques des techniques précitées sont répertoriées dans le tableau 1.1.

Technique	Sensibilité (OH/ $\text{cm}^3$ )	Avantages	Inconvénients
CRDS pulsée [?]	$10^{13}$	Résolution spatiale et longueur d'interaction	Alignement de la cavité
CW - CRDS [?]	$10^{11}$	Résolution spatiale et longueur d'interaction	Alignement de la cavité
LIF [?]	$5 \cdot 10^9$	Fiabilité et robustesse	"Quenching"
FRS [?]	$8,2 \cdot 10^8$	Sélectivité, Résolution spatiale, mesure absolue, rapidité	Sensibilité
DOAS [?]	$1,5 \cdot 10^6$	Parcours d'interaction et mesure absolue de concentrations	Mesure intégrée sur le parcours, encombrement et réglage de la cavité
FAGE [?]	$10^5$	Résolution spatiale et sensibilité	Encombrement

TABLE 1.1 – Performances et qualités des techniques de détection OH répertoriées.

## 1.3 Conclusion

*Les deux seules méthodes spectroscopiques de mesure des concentrations de OH utilisées actuellement sont la DOAS et le FAGE.*

*La première, DOAS, développée dans les années 1980, permet une mesure absolue de la concentration en radicaux OH par absorption directe. Elle donne accès à une concentration en OH intégrée sur plusieurs kilomètres de trajet d'interaction. La mise en place de cette technique est tributaire des conditions météorologiques qui vont affecter la détection et la longueur d'absorption, en outre elle ne permet pas de dresser des profils spatiaux-temporels des concentrations mesurées.*

*La seconde technique, FAGE, fonctionne sur le principe de la fluorescence induite par laser sous faible pression après expansion du gaz prélevé. Elle permet d'atteindre la meilleure sensibilité de détection ainsi qu'une quantification de la concentration locale. Elle est néanmoins coûteuse et "lourde" à mettre en oeuvre.*

*A ce jour, il n'existe pas de système compact permettant une détection directe et en temps réel des radicaux OH. Un tel système permettrait d'effectuer des suivis spatiaux-temporels des concentrations en radicaux OH et ainsi de grandes avancées dans la prospection de la qualité de l'air et la compréhension des mécanismes de changement climatique. L'objectif de cette thèse est de développer un instrument susceptible de palier à ce manque.*



# Chapitre 2

## Détection de traces de gaz par spectroscopie d'absorption

*L'analyse spectroscopique d'un milieu gazeux permet d'identifier les éléments qui le constituent sans affecter son état. La spectroscopie d'absorption fait état des techniques d'analyse, par des moyens optiques. Un faisceau optique sonde le milieu à analyser et, selon les pertes dans son intensité transmise, il est possible d'accéder à l'identification des molécules rencontrées entre son émission et sa détection. Il est également possible d'obtenir une quantification des espèces présentes.*

*Dans ce chapitre, nous présenterons les principes de la spectroscopie d'absorption en phase gazeuse et son application à la détection et quantification de composés atmosphériques en faibles concentrations. En particulier, les techniques permettant d'augmenter la sensibilité d'un système de détection seront identifiées.*



## 2.1 Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption rend compte des techniques de détection et de caractérisation d'un milieu par l'étude de l'atténuation de l'intensité d'un rayonnement incident. Un faisceau se propageant au sein d'un échantillon est atténué de par son interaction avec les molécules, particules ou toute autre forme de matière qu'il rencontre.

### 2.1.1 Principe de la spectroscopie d'absorption

L'absorption est liée à la concentration de l'absorbant et à ses propriétés (pression, température, paramètres spectroscopiques). En effet, si l'on peut observer ce phénomène en utilisant différentes sources de rayonnement (des sources large bande, aux lasers à grande pureté spectrale), un composé ne réagira pas de la même manière pour toutes les fréquences (figure 2.1).

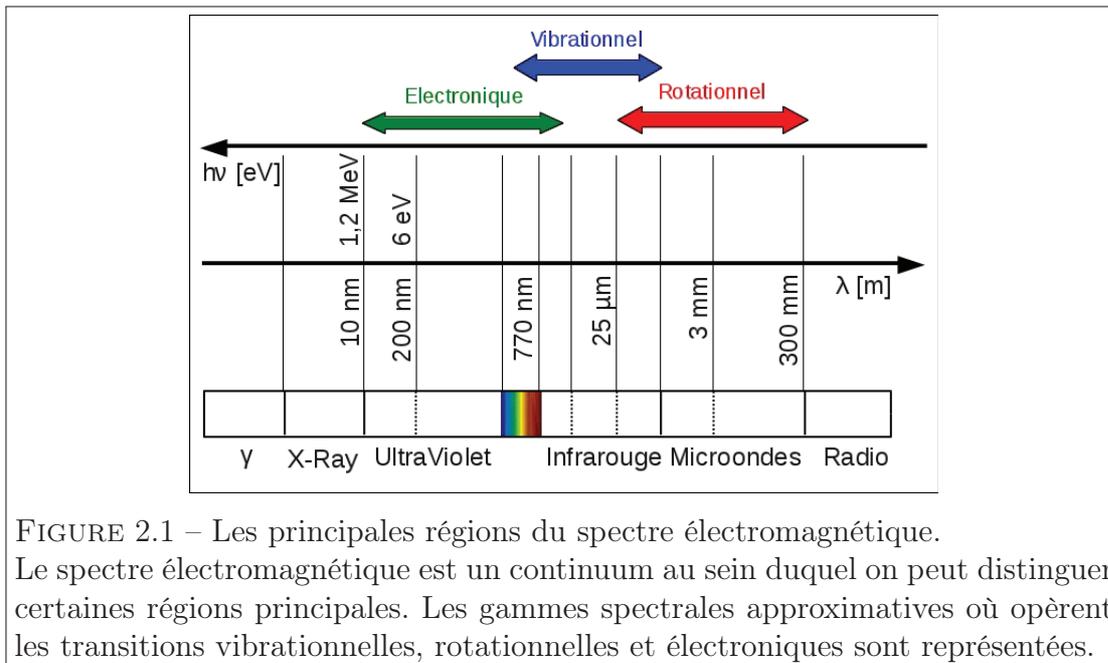


FIGURE 2.1 – Les principales régions du spectre électromagnétique.

Le spectre électromagnétique est un continuum au sein duquel on peut distinguer certaines régions principales. Les gammes spectrales approximatives où opèrent les transitions vibrationnelles, rotationnelles et électroniques sont représentées.

Un rayonnement électromagnétique à une fréquence  $\nu$  peut également se concevoir comme la propagation de photons d'énergie  $h\nu = hc/\lambda$ , avec  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière,  $\nu$  la fréquence et  $\lambda$  la longueur d'onde. Chaque composé atomique ou moléculaire ayant une répartition unique et discrète de ses états d'énergie, son exposition à une énergie peut conduire à l'absorption des photons incidents et se traduire par une transition d'un état  $i$  à un état  $j$  si  $h\nu = E_j - E_i$  (figure 2.2) [?].

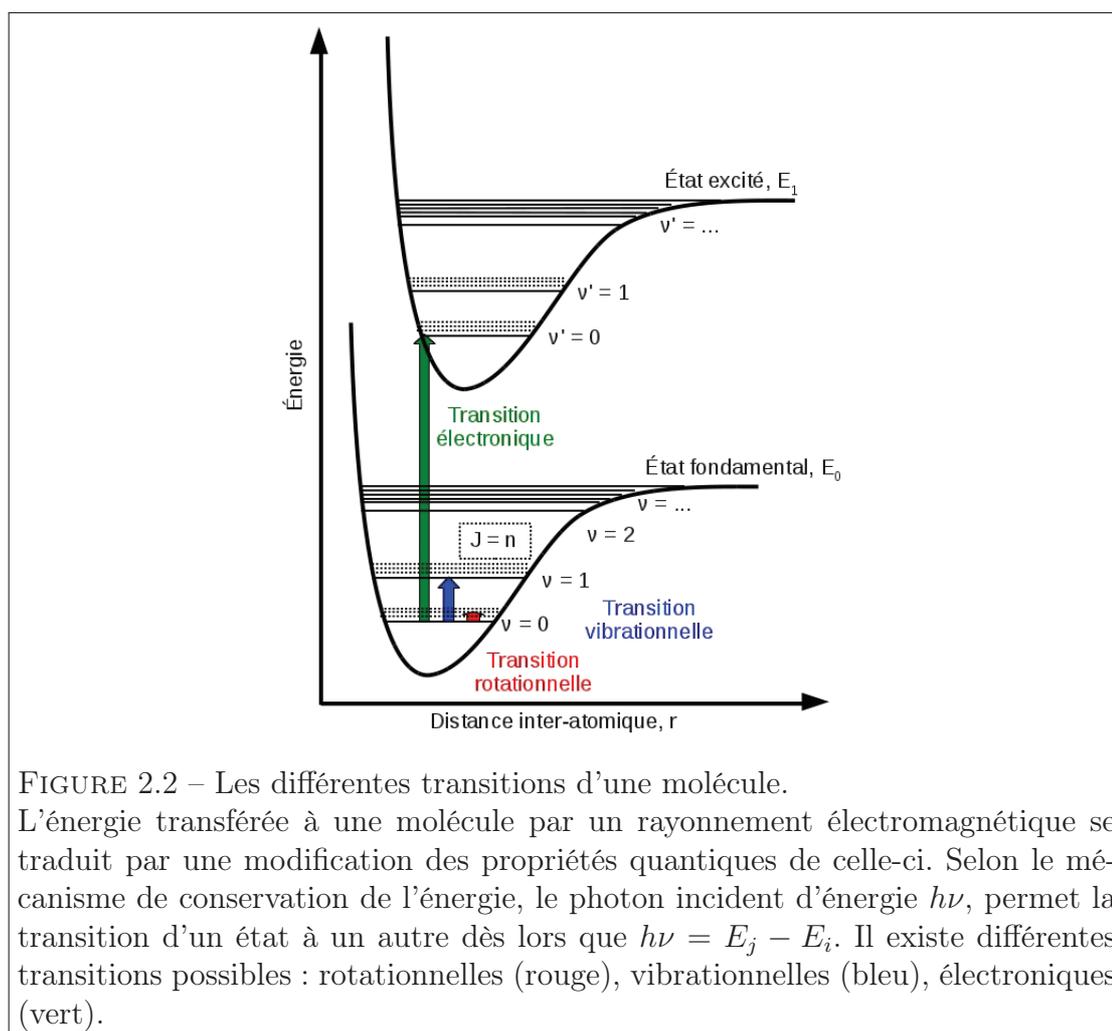


FIGURE 2.2 – Les différentes transitions d'une molécule.

L'énergie transférée à une molécule par un rayonnement électromagnétique se traduit par une modification des propriétés quantiques de celle-ci. Selon le mécanisme de conservation de l'énergie, le photon incident d'énergie  $h\nu$ , permet la transition d'un état à un autre dès lors que  $h\nu = E_j - E_i$ . Il existe différentes transitions possibles : rotationnelles (rouge), vibrationnelles (bleu), électroniques (vert).

### 2.1.2 Loi de Beer-Lambert

L'atténuation de l'intensité,  $I(\nu)$ , d'un rayonnement due à l'absorption à une fréquence  $\nu$  lors de son interaction avec un milieu composé de  $n$  molécules par  $\text{cm}^3$  uniformément réparties le long du parcours d'interaction  $L$ , s'exprime selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(\nu) = I_0(\nu) \times e^{-\alpha(\nu)L} = I_0(\nu) \times e^{-\sigma(\nu)nL}, \quad (2.1)$$

où  $I_0(\nu)$  est l'intensité du rayonnement incident à la fréquence  $\nu$  et  $\sigma(\nu)$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ) la section efficace d'absorption de la transition atomique ou moléculaire (figure 2.3).

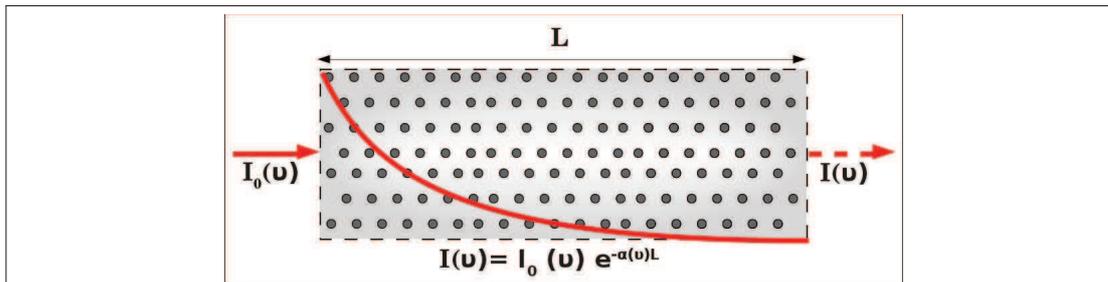


FIGURE 2.3 – Principe de la loi de Beer-Lambert.

Un rayonnement d'intensité  $I_0(\nu)$  se propageant au travers d'un milieu absorbant est exponentiellement atténué selon la loi de Beer-Lambert. Les pertes observées correspondent à un transfert de l'énergie des photons aux molécules et/ou atomes qu'ils rencontrent.

Le coefficient  $\alpha(\nu)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), qui apparaît dans l'atténuation exponentielle de la loi de BEER-LAMBERT, est le coefficient d'absorption du composé atomique ou moléculaire. La section efficace d'absorption d'un composé est exprimée de manière à intégrer l'influence de multiples paramètres expérimentaux [?] :

$$\sigma(\nu) = S \times \chi^{abs}(\nu), \quad (2.2)$$

où  $S$  ( $\text{cm.molecule}^{-1}$ ) est l'intensité de la transition à la fréquence  $\nu$  et  $\chi^{abs}(\nu)$  ( $\text{cm}$ ) le profil d'absorption normalisé en intensité, c'est à dire une fonction caractérisant les différentes contributions d'élargissement.

On remarque immédiatement l'intérêt des techniques de spectroscopie par absorption : si on connaît la composition d'un milieu et la concentration des espèces qui le constituent, il est possible de déterminer ses propriétés spectroscopiques par l'étude de l'atténuation de l'intensité d'un rayonnement choisi. Ces propriétés sont la position des transitions, leur intensité ainsi que les phénomènes qui vont impacter le profil d'absorption des composés (élargissement par l'air et sa dépendance à la température, influence de la pression de l'air sur la fréquence de la transition, auto-élargissement, coefficient d'Einstein, niveaux d'énergie concernés) [?].

Dans le cas inverse, si on cherche à déterminer la concentration d'un composé en particulier, on peut utiliser les bases de données regroupant ces propriétés (HITRAN [?], GEISA [?]) et y accéder, toujours en étudiant l'atténuation d'un rayonnement aux fréquences choisies au préalable.

## 2.2 Profils d'absorption

Lors de l'atténuation d'un rayonnement par son passage dans un milieu absorbant, des effets d'élargissement du profil d'absorption sont observés. La température et la pression du milieu étudié sont responsables de ce phénomène.

Les intérêts de l'ajustement du profil d'absorption d'une transition sont multiples. Il permet de déterminer la concentration du gaz étudié en comparaison à un profil d'absorption expérimental depuis les paramètres moléculaires accessibles dans les bases de données [?, ?]. L'ajustement par un profil spécifique permet également de calculer la largeur de raie et ainsi de prendre en compte les interférences pour garantir la meilleure sélectivité de l'instrument. Il s'agit dans ce cas de retrouver par ajustement la pression optimale du gaz à étudier pour limiter les interférences tout en augmentant la sensibilité du système.

### 2.2.1 Profil Lorentzien

Pour des pressions supérieures à 100 Torr, les transitions sont majoritairement élargies de façon homogène (élargissement collisionnel ou "naturel") et adoptent un profil Lorentzien. Un profil Lorentzien normalisé en intensité s'exprime comme suit :

$$\chi_L^{abs}(\nu) = \frac{1}{\pi} \times \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_L)^2}, \quad (2.3)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence centrale de la transition et  $\gamma_L$  la largeur à mi-hauteur du profil normalisé. La largeur à mi-hauteur  $\gamma_L$  de l'élargissement de la transition d'un composé "a" se détermine grâce aux coefficients d'auto élargissement,  $\gamma_{a-a}$  et d'élargissement par d'autres molécules "b",  $\gamma_{a-b}$ , tous deux dépendants de la température du milieu :

$$\gamma_L = \sum_b \gamma_{a-b}(T) \times P_b + \gamma_{a-a}(T) \times P_a \quad (2.4)$$

où  $P_a$  et  $P_b$ , sont respectivement les pressions partielles des composés "a" et "b" à la température  $T$ . Typiquement, à pression atmosphérique, les valeurs des largeurs Lorentziennes sont de l'ordre de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  [?].

### 2.2.2 Profil Gaussien

Pour les pressions inférieures à 10 Torr, l'élargissement se produit de façon inhomogène (élargissement Doppler) et se prête d'avantage à un profil de type Gaussien.

Le profil Gaussien normalisé s'exprime ainsi :

$$\chi_G^{abs}(\nu) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\gamma_D \sqrt{\pi}} \times e \left( -\ln 2 \times \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\gamma_D^2} \right), \quad (2.5)$$

où  $\gamma_D$ , la largeur Doppler à mi-hauteur, est donnée dans l'Eq. 2.6 :

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}}, \quad (2.6)$$

avec  $m(g)$ , la masse de la molécule.

Une façon plus commode d'exprimer la largeur Doppler est la suivante :

$$\gamma_D = \nu_0 \times \sqrt{\frac{2k_B T N_A \ln 2}{M c^2}} = 3,58 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (2.7)$$

où  $M$  est la masse molaire de la molécule, définie comme  $M = m N_A$ , avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$  mole<sup>-1</sup>). Le tableau 2.1 indique les largeurs Doppler à 1,43  $\mu m$ , 2,80  $\mu m$  et 20  $\mu m$  à température ambiante (292 K) de OH et H<sub>2</sub>O.

Molécule	$M$ (g/mole)	$\nu_D$ à 1,43 $\mu m$ (MHz)	$\nu_D$ à 2,80 $\mu m$ (MHz)	$\nu_D$ à 20 $\mu m$ (MHz)
OH	17	310	159	22
H <sub>2</sub> O	18	301	154	21

TABLE 2.1 – Exemples de largeurs Doppler pour OH et H<sub>2</sub>O à 292 K.

### 2.2.3 Profil de Voigt

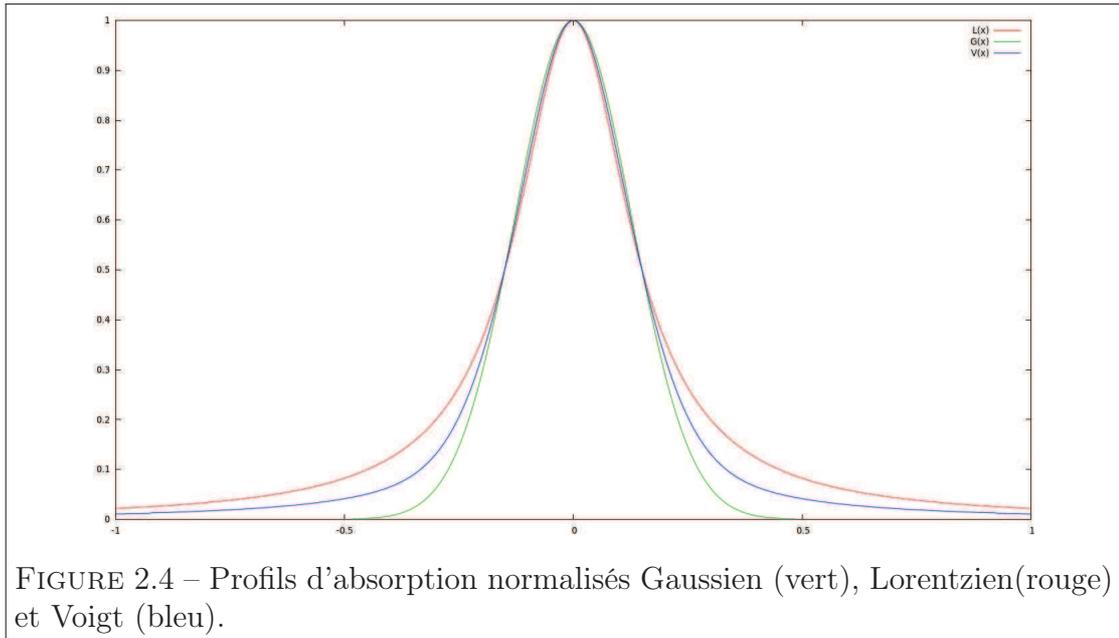
Il n'est pas rare de travailler dans des conditions où les différents types d'élargissement se produisent (pour des pressions comprises entre 10 et 100 Torr). C'est un profil de type Voigt qui tient compte des deux contributions à l'élargissement. Il est défini comme la convolution des deux précédents profils :

$$\chi_V^{abs}(\nu) = \chi_G^{abs}(\nu) * \chi_L^{abs}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_L^{abs}(\nu - \nu') \times \chi_G^{abs}(\nu') d\nu' \quad (2.8)$$

Aux basses pressions, l'agitation thermique prédomine. Ce qui se traduit par une forme Gaussienne typique de l'élargissement Doppler. A contrario, la pression

augmentant, les collisions entre molécules identiques (auto élargissement) et/ou différentes (élargissement collisionnel) prennent le dessus. Le profil tend alors vers une forme Lorentzienne.

Il n'existe pas de solution analytique à l'équation 2.8. Il faut donc réaliser une interpolation du profil de Voigt par analyse numérique [?]. Durant cette thèse, les spectres ont été étudiés avec les logiciels QtiPLOT et SciDAvis qui ont l'avantage d'être sous licence GNU (General Public License) (figure 2.4).



Les largeurs typiques des espèces atmosphériques pour des pressions correspondantes au régime de Voigt (entre 10 et 100 Torr) sont de l'ordre de  $5 \times 10^{-3}$  à  $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  [?].

## 2.3 Performances d'un instrument spectroscopique de détection

On caractérise un spectromètre par quatre critères fondamentaux.

Tout d'abord, il faut déterminer son absorption minimum détectable. C'est à dire la fluctuation d'intensité minimale qui peut être attribuée à une absorption. De ce paramètre peut être déduite la limite de détection du système (la plus faible concentration mesurable par l'appareil). Des fluctuations dans l'intensité du faisceau incident ainsi que d'autres sources de bruit (particulièrement d'origine électronique propre au système de détection) limitent la sensibilité du système.

Il est également important de déterminer la précision des mesures effectuées. La précision sur la connaissance de la pression et température du gaz, ainsi que les incertitudes sur la longueur effective d'interaction, est d'importance pour établir l'incertitude sur la mesure de concentrations. Cette incertitude dépend également fortement du Rapport Signal sur Bruit (SNR).

La sélectivité de la détection est également un critère de caractérisation du système développé. Elle définit la capacité de l'instrument à distinguer l'absorption due aux différentes molécules présentes dans le milieu sondé et qui possèdent des transitions dans la gamme de balayage de la longueur d'onde de la source du spectromètre. Il s'agit ici de connaître la résolution spectrale du spectromètre, sa couverture spectrale et de prévenir les interférences entre transitions voisines.

Pour terminer, la gamme de mesure d'un instrument va permettre de définir son domaine d'application. Cela correspond à la gamme de concentrations où la mesure peut être effectuée. Pour obtenir une large gamme de fonctionnement de l'appareil, on peut travailler sur des intensités de transitions plus ou moins intenses selon la concentration à mesurer. Les transitions moins intenses seront alors utiles à la mesure de fortes concentrations, tandis que les transitions de forte intensité seront dédiées à la détection de gaz à l'état de trace. Il est cependant difficile d'obtenir une gamme de fonctionnement élargie en raison de possibles interférences entre transitions.

### 2.3.1 Détermination de concentrations

Dans ce travail, le développement du spectromètre a pour objectif la mesure de concentrations. Cette donnée est accessible après traitement numérique de spectres d'absorption directe.

D'après l'équation 2.1, le coefficient d'absorption  $\alpha(\nu)$  peut s'obtenir par le rapport entre l'intensité des rayonnements incident et transmis à travers le milieu. La longueur d'interaction, la concentration du ou des absorbants ainsi que l'intensité de la transition observée à la fréquence  $\nu_0$  sont les paramètres qui permettent la détermination du coefficient  $\alpha(\nu)$  :

$$\alpha(\nu).L = \ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) = n.\sigma(\nu).L = n.S.\chi^{abs}(\nu - \nu_0).L \quad (2.9)$$

Il faut ensuite intégrer le signal sur les fréquences décrivant le profil d'absorption normalisé,  $\chi^{abs}(\nu - \nu_0)$  pour obtenir le nombre de molécules par unité de volume. On obtient ainsi l'aire de la raie,  $A$  :

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu).L.d\nu = n.S.L \quad (2.10a)$$

$$n = \frac{A}{S \times L} \quad (2.10b)$$

Afin de déterminer la concentration d'un composé, il est donc impératif de connaître la longueur d'interaction ainsi que l'intensité de la transition observée. La concentration en ppm,  $C$ , s'obtient à partir de l'aire de la raie,  $A$  et du nombre de molécules par  $\text{cm}^3$ ,  $n$  :

$$N_T = N_L \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{T}, \quad (2.11a)$$

$$C[\text{ppm}] = \frac{n}{N_T} = \frac{A}{S.L.N_T} \times 10^6, \quad (2.11b)$$

où  $N_L$  est le nombre de Loschmidt ( $2,68678.10^{19}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ ),  $P_0$  (1013.25 mbar) et  $T_0$  (273,15 K) sont les pression et température dans les conditions normales et  $P$  et  $T$  les pression et température du milieu étudié. La formulation de  $N_T$  découle de la loi des gaz parfaits et correspond donc à la quantité de molécules par unité de volume dans les conditions expérimentales.

Pour déterminer la concentration d'un absorbant par spectroscopie d'absorption, il est nécessaire de calibrer le système employé et de caractériser les effets qui peuvent intervenir dans la mesure de l'intensité transmise.

La calibration permet de déterminer l'incertitude sur la mesure effectuée. La difficulté lorsque l'on étudie des radicaux réside dans le fait qu'il n'existe pas de standard pour la calibration. Pour OH, il faudra donc produire les radicaux pour quantifier et valider notre système.

La caractérisation du signal transmis par le système est également cruciale. Le faisceau sonde peut subir d'autres pertes que celles dues à l'absorption du composé étudié. Il peut y avoir des phénomènes de diffusion (Mie, Rayleigh) et de diffraction (surtout lors de la propagation dans un milieu dit complexe tels que les aérosols).

### 2.3.2 Absorption minimale détectable

La sensibilité d'un instrument de spectroscopie est souvent définie par la concentration minimale qu'il peut détecter. L'absorption minimale détectable, en anglais MDA (Minimum Detectable Absorption en  $\text{Hz}^{-1/2}$ ), normalisée par la bande passante de la chaîne de détection est définie de façons différentes selon la technique employée [?]. L'enjeu est de rendre compte le plus justement possible des limitations d'une technique :

$$MDA = \left( \frac{\Delta P}{P} \right)_{n_{\text{spec}}} \times \sqrt{T_i} \quad \text{ou} \quad MDA = \left( \frac{\Delta P}{P} \right)_{n_{\text{spec}}} \times \frac{1}{\sqrt{BW}}, \quad (2.12)$$

où  $n_{\text{spec}}$  est le nombre de spectres moyennés,  $T_i$  le temps d'intégration ( $BW$  étant la bande passante) propre à l'acquisition et au balayage des  $n_{\text{spec}}$  spectres.  $\Delta P$  est la variation minimale en intensité mesurable par le système due à une absorption, tandis que  $P$  est l'intensité du signal. Il existe différentes possibilités dans la détermination de ce rapport.

On peut considérer  $\Delta P/P$  comme le rapport signal sur bruit (SNR) ou comme le résidu  $1\sigma$  (c'est à dire la déviation standard entre un spectre d'absorption et son ajustement à un profil d'absorption) . Il peut également être assimilé à la déviation standard de l'intensité de la ligne de base au cours du temps (bruit RMS, Root Mean Square) [?].

Il y a également deux différentes façons d'envisager le facteur  $T_i$  (ou  $BW$ ). Le choix dépend des caractéristiques de balayage du système selon que le balayage soit effectué en continu sur la raie ou pas à pas.

On peut considérer le temps réel de l'acquisition dans le premier cas et définir ainsi le  $MDA_{ps}$  "par balayage". Le temps d'intégration se rapporte dans ce cas à la durée réelle d'acquisition de  $n_{\text{spec}}$  spectres pour le moyennage :

$$MDA_{ps} = \left( \frac{\Delta P}{P} \right)_{n_{\text{spec}}} \times \sqrt{n_{\text{spec}}} \times \sqrt{T_{\text{scan}}}, \quad (2.13)$$

où  $T_{\text{scan}}$  est le temps pour le balayage d'un spectre.

Une autre définition permet de s'affranchir des caractéristiques techniques de l'acquisition et considère cette fois-ci le  $MDA_{pp}$  "par point" pour les techniques utilisant une détection synchrone. Cette notion considère les fluctuations d'un point sur une durée d'acquisition déterminée, plutôt que de considérer un balayage

complet du spectre durant ce même temps. La bande passante utilisée peut être celle du détecteur, de l'instrument (cavité) ou lié au taux d'échantillonnage et doit être choisie comme étant celle limitant les capacités du dispositif [?]:

$$MDA_{pp} = \left(\frac{\Delta P}{P}\right)_{n_{\text{spec}}} \times \frac{1}{\sqrt{BW}}. \quad (2.14)$$

### 2.3.3 Sensibilité d'absorption absolue

On introduit la sensibilité d'absorption en équivalent de bruit, en anglais "Noise Equivalent Absorption Sensitivity" (NEAS) ( $\text{cm}^{-1}/\sqrt{\text{Hz}}$ ) pour des techniques de spectroscopie utilisant des résonateurs comme moyen d'augmenter le trajet d'interaction et donc la sensibilité de la détection [?]. Il s'agit de normaliser l'absorption minimale détectable par la longueur d'interaction entre le faisceau et le milieu étudié,  $L_{\text{eff}}$ .

$$NEAS = \frac{MDA}{L_{\text{eff}}} \quad (2.15)$$

Ici, on normalise le MDA par la longueur d'interaction effective réalisée dans l'expérience. Il s'agit donc d'un paramètre permettant une comparaison de la sensibilité absolue des instruments. Pour un MDA équivalent ( $1,3 - 5,5 \times 10^{-5} \text{ Hz}^{-1/2}$ ), plus la longueur d'interaction est grande, meilleure est la sensibilité (de  $10^{-9} \text{ Hz}^{-1/2}$  à  $10^{-11} \text{ Hz}^{-1/2}$ ) comme l'indique le tableau 2.2.

Dans le cadre de notre étude, nous définirons le seuil de détection NEAS par balayage en utilisant le taux d'échantillonnage et la déviation standard du bruit comme facteurs limitant la sensibilité. Le taux d'échantillonnage correspond au nombre de points enregistrés par balayage,  $n_{\text{pts}}$ , multiplié par le nombre de balayages effectués durant une seconde,  $n_{\text{spec}}$  [?].

Le calcul du NEAS pour un système OA-ICOS permet de comparer les performances absolues du système développé à celles d'autres travaux dans ce domaine. Ainsi, Moyer et al. [?], dresse un comparatif non exhaustif des niveaux de NEAS atteints par certaines équipes avec une cavité OA-ICOS; celui-ci est résumé dans le tableau 2.2.

### 2.3.4 Variance d'Allan

La technique de moyennage du signal, souvent couplée à un balayage rapide de la fréquence laser sur les transitions de l'absorbant, est un moyen simple et efficace de réduire le bruit d'un spectre d'absorption [?]. En moyennant  $N$  spectres, le bruit blanc (indépendant de la fréquence) peut être réduit par un facteur de  $N^{1/2}$ . La

Ref.	$\lambda$ (nm)	$L_{\text{eff}}$ (m)	NEAS ( $\text{cm}^{-1} \times \text{Hz}^{-1/2}$ )	$\text{MDA}_{pp}$ ( $\text{Hz}^{-1/2}$ )
Engel et al. (2006)[?]	1565	27500	$2.7 \times 10^{-12}$	$7.4 \times 10^{-6}$
Baer et al. (2002)[?]	1565	4200	$3.1 \times 10^{-11}$	$1.3 \times 10^{-5}$
Zhao et al. (2007)[?]	1573	68	$5.0 \times 10^{-9}$	$3.4 \times 10^{-5}$
Kasyutich et al. (2006)[?]	1605	1400	$3.9 \times 10^{-10}$	$5.5 \times 10^{-5}$

TABLE 2.2 – NEAS du système OA-ICOS : situation comparée des performances de systèmes OA-ICOS présentés dans différents travaux.

figure 2.5 montre que le SNR augmente avec le nombre de spectres moyennés (le temps d'intégration).

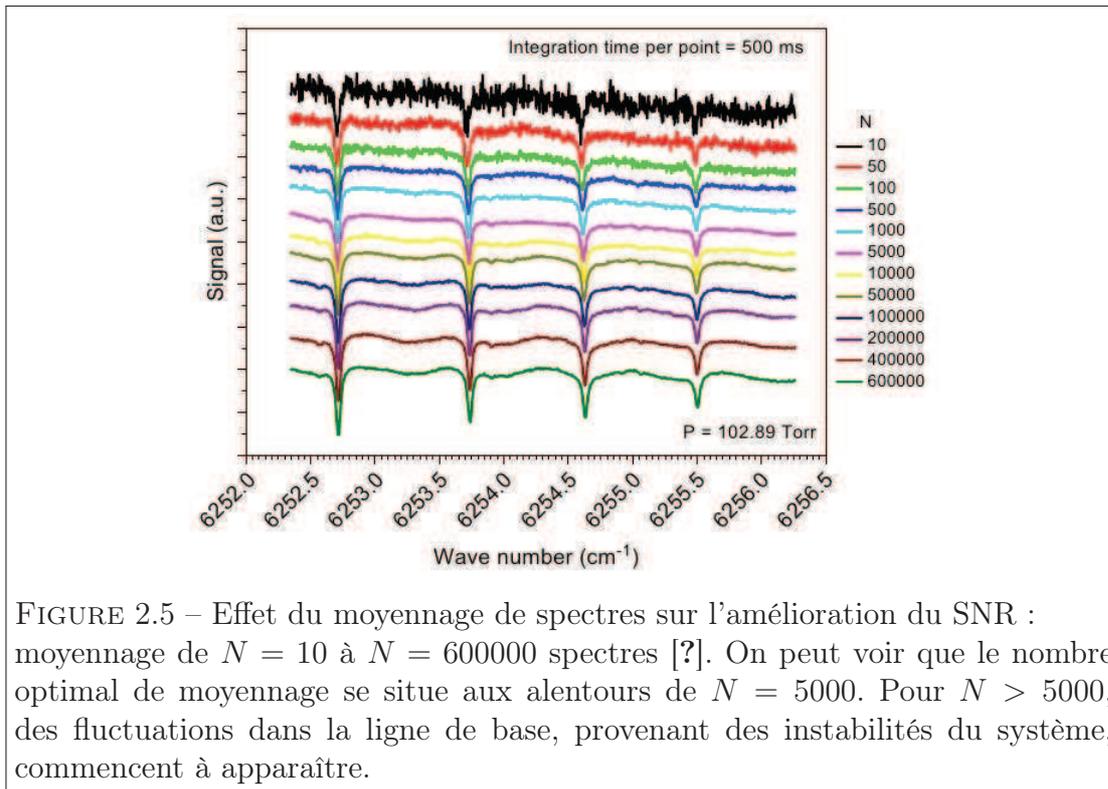


FIGURE 2.5 – Effet du moyennage de spectres sur l'amélioration du SNR : moyennage de  $N = 10$  à  $N = 600000$  spectres [?]. On peut voir que le nombre optimal de moyennage se situe aux alentours de  $N = 5000$ . Pour  $N > 5000$ , des fluctuations dans la ligne de base, provenant des instabilités du système, commencent à apparaître.

Il est important de noter que pour des temps d'intégration supérieurs à une valeur optimale, les instabilités du système vont prendre le dessus sur la réduction du bruit blanc obtenue par moyennage. Il est donc nécessaire de déterminer la

stabilité du système étudié afin d'optimiser le temps d'intégration du moyennage effectué. Une étude de type variance d'Allan permet cette caractérisation [?].

#### 2.3.4.1 Principe de la variance d'Allan

On considère un échantillon de  $N$  spectres, pour de grandes valeurs de  $N$  ( $10^4 - 10^5$ ), constituant une série temporelle de  $N$  valeurs de la concentration  $x_i$ ,  $i \in [0, N]$ . Un tel échantillon est représenté par la valeur moyenne des concentrations  $A$  et par le correcteur de Bessel de la déviation standard des concentrations,  $\sigma$ , définis tels que :

$$A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (2.16)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - A)^2. \quad (2.17)$$

On peut subdiviser la série de  $N$  éléments en  $M$  sous-groupes de  $k$  éléments, tels que  $k = N/M$ . Pour chacun de ces sous-groupes, on définit une moyenne,  $A_n$  et une variance  $\sigma_n^2$  :

$$A_n = \frac{1}{n} \sum_{l=1}^k x_{(n-l)k+l}, \quad (2.18)$$

$$\sigma_n^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^k (x_{(n-l)k+l} - A_n)^2, \quad (2.19)$$

où  $n$  représente l'indice référent au numéro du sous-groupe constitué de  $k$  éléments.

L'analyse d'un échantillon contenant un grand nombre d'éléments peut prendre beaucoup de temps. Il y a donc un intérêt certain à simplifier la méthode de calcul pour accéder au temps de moyennage, ou taille de sous-groupe, optimal. En reprenant la définition de la variance :

$$\sigma^2(M, T, \tau) = \frac{1}{M-1} \sum_{n=1}^M (A_n - A)^2, \quad (2.20)$$

où  $M$  est le nombre de sous-groupes,  $T$  est le temps entre le début de deux acquisitions successives et  $\tau$  le temps d'intégration. On peut alors écrire la relation de la variance de la moyenne,  $Var(A)$  comme suit :

$$Var(A) = \sigma^2/N = \sigma^2/Mk. \quad (2.21)$$

Pour un nombre fixé à 2 de sous-groupes ( $M = 2$  et  $k = N/2$ ), on peut alors écrire cette variance comme suit [?] :

$$Var(A, M = 2) = \frac{1}{2-1} \sum_{n=1}^2 (A_n - A)^2 = \frac{1}{2} [A_2 - A_1]^2 \equiv \sigma_A^2 = \sigma^2/2k, \quad (2.22)$$

où  $\sigma_A^2$  est connue sous le nom de variance d'Allan, introduite en 1966 par David W. Allan pour la caractérisation des standards de fréquence [?].

A ce stade, seul un seul point de la courbe de variance d'Allan est calculé.

### 2.3.4.2 Application de la variance d'Allan

Afin de mieux caractériser les performances du système, il faut ensuite étendre les définitions précédentes aux mesures de  $m$  sous-groupes de  $k$  valeurs indépendantes. L'obtention des sous-groupes  $m$  ne repose plus sur l'utilisation totale des  $N$  échantillons à disposition. En pratique, c'est le nombre d'éléments constitutifs des  $m$  sous-groupes qui est incrémenté à chaque nouveau calcul d'un point de la variance d'Allan et non l'incrémentement du nombre  $M$  de sous-groupes [?].

Pour mieux interpréter cette différence, on peut prendre l'exemple d'un échantillon de 100 valeurs indépendantes  $(x_1, x_2, \dots, x_{100})$  avec un temps  $T$  constant entre deux acquisitions.

La variance d'Allan classique considère une augmentation du nombre de sous-groupes  $M$ . Ainsi, pour  $M = 1$ , le groupe sera composé de 100 valeurs ; pour  $M = 2$ , nous disposerons de 2 sous-groupes de 50 valeurs chacun ; enfin, pour  $M = 3$ , nous disposerons de trois sous-groupes comportant 33 valeurs chacun. Cette méthode nous fournit trois points de la courbe de variance d'Allan pour les temps d'intégration  $\tau_1 = 100 \times T$ ,  $\tau_2 = 50 \times T$  et  $\tau_3 = 33 \times T$ .

Une telle étude ne permet pas une résolution temporelle suffisante pour déterminer le temps optimal de stabilité du système. Si par exemple, ce temps d'intégration se situe à  $\tau_{opt} = 75 \times T$ , l'information n'est pas accessible.

La méthode utilisée par Werle et al. [?] consiste alors à incrémenter (ou décrémenter) le temps d'intégration afin de parfaitement décrire les possibilités du moyennage. Ainsi, on considère dans un premier temps un temps d'intégration  $\tau_{1,100} = 100 \times T$ , soit, un seul sous-groupe  $m$  de 100 éléments. Le second point, est alors donné pour un temps d'intégration  $\tau_{1,99} = 99 \times T$ , soit un sous-groupe  $m$  constitué de 99 éléments. En continuant ainsi, nous obtenons 50 points pour la courbe de variance d'Allan avant d'atteindre le temps d'intégration  $\tau_{2,50} = 50 \times T$  qui correspond au second point du calcul classique décrit plus tôt.

Pour cela, on doit faire l'hypothèse d'un système ergodique pour faciliter la mise en œuvre expérimentale des enregistrements. Ainsi, au lieu d'enregistrer  $N$  spectres simultanément, on pourra travailler sur les moyennes et variances temporelles d'une série d'enregistrements consécutifs. On considérera également que le temps entre deux enregistrements est constant, égal à  $\Delta T$ . Ainsi, le temps d'intégration d'un sous-groupe de  $k$  éléments sera de  $\tau = k\Delta T$  [?].

$$\langle \sigma_A^2(k) \rangle_t = \frac{1}{2m} \sum_{s=1}^m [A_{s+1}(k) - A_s(k)]^2, \quad (2.23)$$

$$A_s(k) = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k x_{(s-1)k+l}. \quad (2.24)$$

Le calcul de  $\langle \sigma_A^2(k) \rangle_t$  est basé sur la formulation exprimée en 2.22. On peut alors tracer graphiquement la variance d'Allan en fonction du temps d'intégration,  $\tau$ , avec des échelles log / log. La figure 2.6 représente une courbe d'Allan classique.

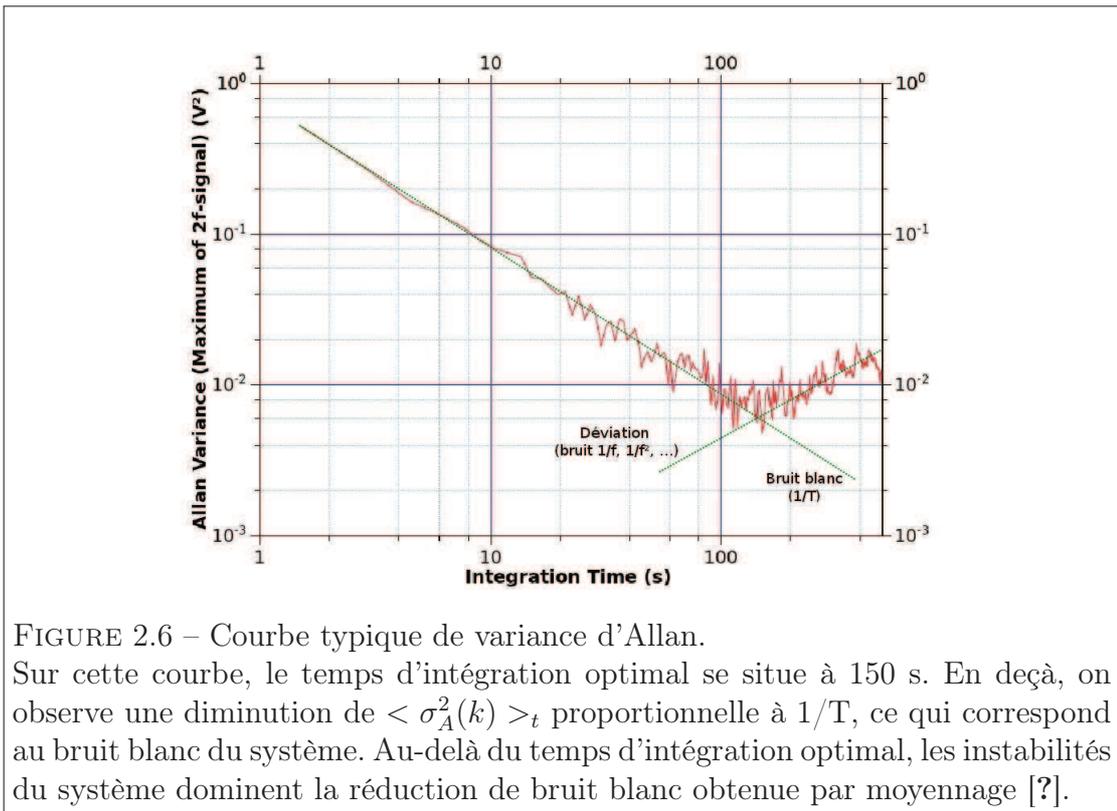


FIGURE 2.6 – Courbe typique de variance d'Allan.

Sur cette courbe, le temps d'intégration optimal se situe à 150 s. En deçà, on observe une diminution de  $\langle \sigma_A^2(k) \rangle_t$  proportionnelle à  $1/T$ , ce qui correspond au bruit blanc du système. Au-delà du temps d'intégration optimal, les instabilités du système dominent la réduction de bruit blanc obtenue par moyennage [?].

## 2.4 Conclusion

*La détection d'espèces moléculaires au sein d'un milieu gazeux est assurée par l'utilisation d'un rayonnement électro-magnétique. La loi de Beer-Lambert permet l'identification et la quantification du gaz sondé.*

*Le développement d'un spectromètre repose en premier lieu sur le choix des transitions qui seront exploitées pour répondre aux attentes en terme de sensibilité, de sélectivité et de gamme de mesure. Pour la détection de gaz à l'état de trace, il est nécessaire de prévoir une intensité de transition élevée qui subisse le moins d'interférences possibles.*

*Pour permettre l'étude d'espèces dont les concentrations sont faibles, il faut ensuite augmenter la longueur d'interaction entre le faisceau et le milieu absorbant [?]. Ceci peut être réalisé par l'utilisation de cavités optiques [?].*

*Il faut aussi minimiser le bruit dans la détection. Pour cela, de nombreux spectres pourront être moyennés et des techniques [?] de modulation et de stabilisation d'intensité employées. En augmentant la longueur d'interaction et en diminuant le bruit de la détection, la sensibilité du système sera donc améliorée.*



## Spectroscopie d'absorption en cavité optique "Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy" (CEAS)

*Un des moyens efficaces pour améliorer la sensibilité de la détection de gaz à l'état de trace est l'augmentation du trajet d'interaction rayonnement-matière. L'utilisation de cavités optiques permet d'augmenter cette longueur effective d'absorption en piégeant les photons qui effectuent alors un grand nombre d'allers-retours au sein du milieu sondé. Les cavités les plus répandues sont constituées de deux miroirs à haute réflectivité et sont communément appelées cavités à haute finesse [?].*

*La principale difficulté liée à l'emploi d'une cavité à haute finesse est le couplage du faisceau laser incident au sein de la cavité [?]. Il est en effet important de confiner le rayonnement au sein de la cavité en satisfaisant certaines conditions garantissant un minimum de pertes autres que celles dues à l'absorption par le milieu à analyser.*



## 3.1 Faisceaux Gaussiens

La propagation d'un faisceau laser au sein d'une cavité optique ne peut se restreindre à une conception d'optique géométrique. La définition du faisceau gaussien fait état de la propagation d'un champ de type électromagnétique aux propriétés géométriques particulières. C'est cette conception qui permet d'appréhender les phénomènes de résonance qui ont lieu au sein des cavités.

### 3.1.1 Équation de propagation

Un faisceau laser se propage à la façon d'une onde électromagnétique et répond à ce titre aux équations de Maxwell. L'équation du champ électrique  $\vec{E}$  se propageant dans un milieu homogène s'écrit de la façon suivante :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\delta^2}{\delta t^2} \vec{E} = \vec{0} \quad (3.1)$$

où  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide ( $2,998 \times 10^8$  m / s) et  $t$  le temps. Le champ électrique s'écrit alors sous la forme qui suit :

$$\vec{E}(x, y, z, t, k) = \psi(x, y, z, k) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{u} - \omega t)} \cdot \vec{u}, \quad (3.2)$$

où  $\psi(x, y, z)$  est l'enveloppe de l'onde<sup>1</sup> se propageant selon le vecteur  $\vec{u}$ . Il s'agit d'une fonction complexe représentant une variation faible entre un faisceau Gaussien et une onde plane. Cela se traduit par une distribution non uniforme de l'intensité. Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est défini de telle sorte que  $|\vec{k}| = k = 2\pi/\lambda$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde. Dans l'approximation paraxiale, l'enveloppe d'une onde se propageant selon l'axe optique  $z$  répond alors à l'équation de propagation ci-dessous :

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} - 2ik \frac{\delta \psi}{\delta z} = 0 \quad (3.3)$$

L'approximation paraxiale rend compte des dimensions du faisceau et de sa fréquence. On se trouve dans le cadre de l'approximation paraxiale dès lors que l'on peut considérer les variations transverses de l'enveloppe du champ comme grandes face aux dimensions du faisceau dans le plan orthogonal à la direction de propagation et que les distances caractéristiques de la propagation sont grandes face à la longueur d'onde.

Mathématiquement, pour un faisceau se propageant selon  $\vec{z}$ , ces approximations s'écrivent de la sorte :

$$\left| \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} \right| \ll \left| 2|\vec{k}| \frac{\delta^2 \psi}{\delta z} \right| \quad \text{et} \quad \left| \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} \right| \ll \left| \frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} \right|, \left| \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} \right| \quad (3.4)$$

---

1. On remarquera que l'on considère l'enveloppe comme indépendante du temps.

D'un point de vue beaucoup plus pratique, cela s'exprime par le fait qu'un faisceau laser voit son intensité concentrée le long de l'axe optique. C'est de là que vient la notion de source cohérente [?].

### 3.1.2 Modes de propagation

La résolution de l'équation de propagation 3.3 possède une solution simple, correspondant à ce que l'on appellera le mode de propagation fondamental  $TEM_{(0,0)}$  (Transverse Electro Magnétique) [?]. L'enveloppe peut s'écrire de manière générale de la façon suivante :

$$\psi(r, q, z) = \exp \left\{ -j \left( P(z) + \frac{k}{2q(z)} r^2 \right) \right\}, \quad (3.5)$$

où

$$r^2 = x^2 + y^2, \quad (3.6)$$

et :

$$\frac{\delta P(z)}{\delta z} = -\frac{j}{q(z)}. \quad (3.7)$$

$P(z)$  est un paramètre complexe représentant le déphasage associé à la propagation d'un faisceau et  $q(z)$  est un complexe décrivant la variation de l'intensité du faisceau selon la distance  $r$  de l'axe optique et la courbure du front d'onde. Le paramètre complexe du faisceau s'écrit au niveau du waist,  $q_0$ , de manière purement imaginaire. A une distance  $z$ , il s'écrit :

$$q(z) = q_0 + z = j \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} + z, \quad (3.8)$$

et est relié au rayon de courbure du faisceau,  $R(z)$  et à la dimension transversale du faisceau,  $\omega(z)$ , par la relation :

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - j \frac{\lambda}{\pi \omega(z)^2}. \quad (3.9)$$

où  $\omega(z)$  est la taille transversale du mode qui évolue lors de sa propagation le long de l'axe optique. Le terme  $R(z)$  rend compte du rayon de courbure du front d'onde.

Avec les équations 3.8 et 3.9, il vient :

$$\begin{aligned} \omega(z) &= \omega_0 \sqrt{1 + \left( \frac{z}{Z_R} \right)^2}, \\ R(z) &= z \left( 1 + \left( \frac{Z_R}{z} \right)^2 \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

avec :

$$Z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}, \quad (3.11)$$

où  $Z_R$  est la distance de Rayleigh ou profondeur de champ du waist, dont la dimension transverse est notée  $\omega_0$ . Le waist correspond au rayon le plus faible du faisceau, là où le front d'onde est plan, comme le montre la figure 3.1.

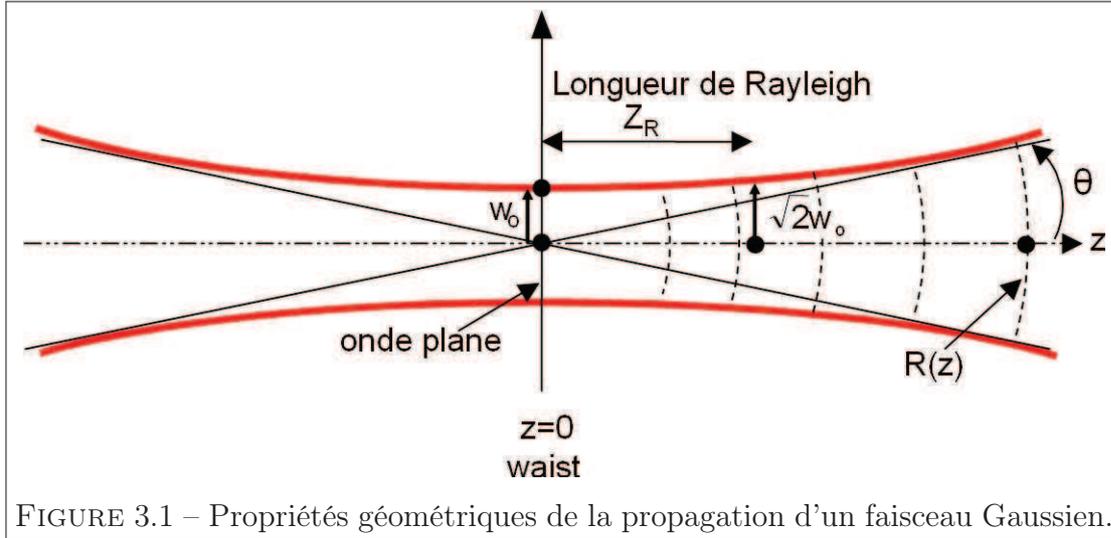


FIGURE 3.1 – Propriétés géométriques de la propagation d'un faisceau Gaussien.

Dans un système à géométrie rectangulaire ce sont les modes de Hermite-Gauss qui répondent à la propagation des modes propres de l'équation 3.3. L'expression généralisée en coordonnées cartésiennes de l'enveloppe pour les modes  $TEM_{(m,n)}$  est la suivante :

$$\psi_{m,n}(x, y, z) = H_m \left( \frac{x\sqrt{2}}{\omega(z)} \right) \times H_n \left( \frac{y\sqrt{2}}{\omega(z)} \right) \times \exp \left\{ -j \left( P(z) + \frac{k(x^2 + y^2)}{2q(z)} + \phi \right) \right\}, \quad (3.12)$$

Les termes  $H_m(x)$  correspondent aux polynômes de Hermite sous leur forme physicienne. Les premiers ordres des polynômes de Hermite s'écrivent de la façon suivante :

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \end{aligned} \quad (3.13)$$

L'ensemble des modes de propagation d'un faisceau forme une base selon laquelle tout faisceau peut être décrit.

Dans le cas d'un système dont la géométrie est cylindrique, les modes se décomposent selon les modes de Laguerre-Gauss. L'enveloppe d'un faisceau exprimée en coordonnées cylindriques pour les modes  $\text{TEM}_{(l,p)}$  se décrit de la façon suivante :

$$\psi_{l,p}(r, z) = \left( \frac{r\sqrt{2}}{\omega(z)} \right)^l \times L_p^l \left( \frac{2r^2}{\omega(z)^2} \right) \times \exp \left\{ -j \left( P(z) + \frac{kr^2}{2q(z)} + l\phi \right) \right\}. \quad (3.14)$$

La géométrie du système définit donc la structure de propagation transverse de l'onde électromagnétique.

Le mode  $\text{TEM}_{(0,0)}$  est celui présentant la meilleure cohérence spatiale comme l'indique la figure 3.2.

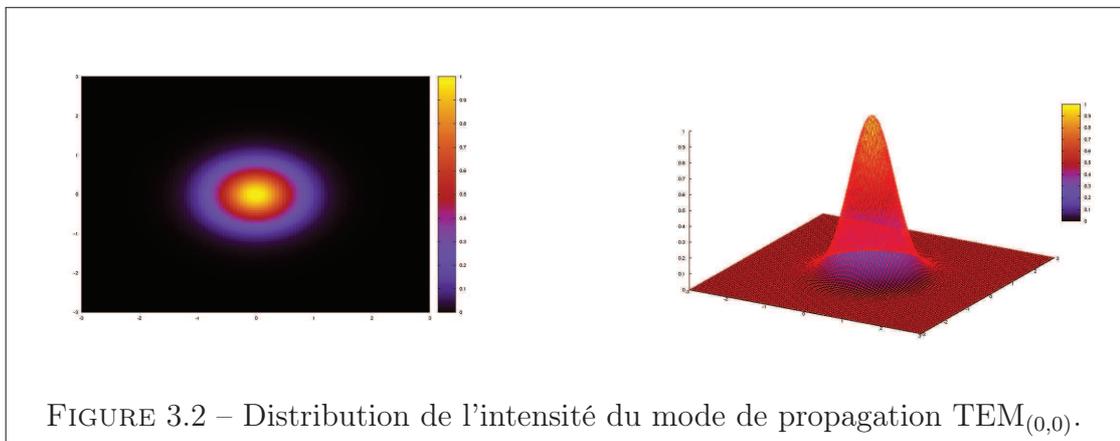


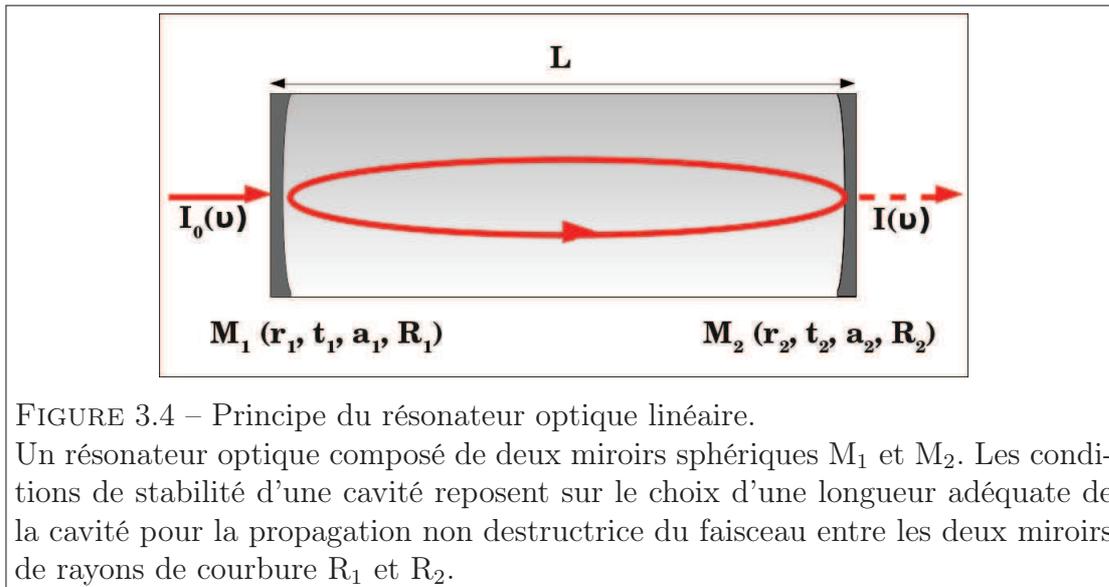
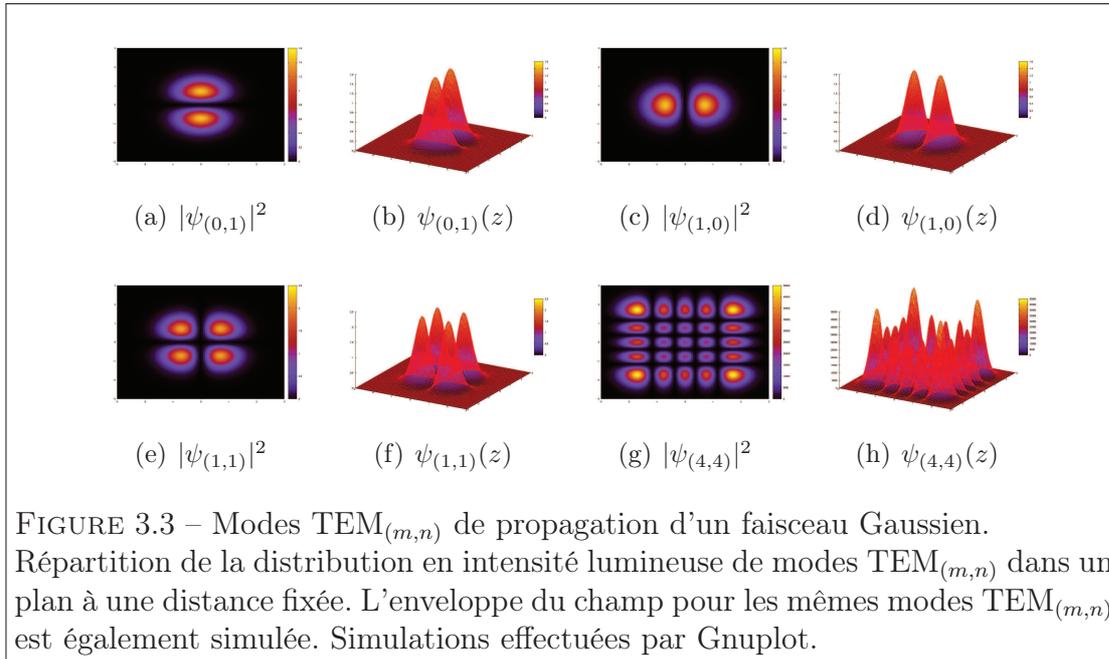
FIGURE 3.2 – Distribution de l'intensité du mode de propagation  $\text{TEM}_{(0,0)}$ .

Si les modes  $\text{TEM}_{(m,n)}$  peuvent atteindre des ordres théoriquement infinis, il faut constater que l'apparition de modes d'ordres élevés est limitée par les dimensions physiques du système. Aussi, l'apparition de modes transverses d'ordres supérieurs constitue une répartition plus large de l'énergie du faisceau (figure 3.3).

## 3.2 Résonateurs optiques

Les premières cavités optiques étudiées sont celles de Fabry-Perot. Deux miroirs plans sont utilisés pour former le résonateur. Dans un souci d'amélioration des performances, notamment en terme de résolution spectrale, l'interféromètre de Fabry-Perot est modifié dès 1961 par D. A. Jackson [?] grâce à la mise en place de miroirs sphériques.

La propagation du faisceau au sein du résonateur doit répondre à des critères de stabilité pour que la résonance ait lieu (figure 3.4).



### 3.2.1 Conditions de stabilité

Le profil de propagation d'un faisceau laser est le plus souvent de forme Gaussienne. Dès lors, afin d'assurer une propagation confinée qui excitera les modes longitudinaux de la cavité, l'architecture de la cavité doit être adaptée au couplage d'un tel profil. C'est ce que l'on désigne par les conditions de stabilité d'un

résonateur optique [?, ?].

Une cavité composée de deux miroirs de rayons de courbures  $R_1$  et  $R_2$  séparés par une longueur  $L$  sera dite stable si elle répond aux conditions suivantes :

$$0 < g_1 \times g_2 < 1, \quad (3.15)$$

où  $g_{1,2} = (1 - L/R_{1,2})$ . Il existe différentes configurations de cavités qui permettent de vérifier la condition de l'équation 3.15 qui sont représentées dans la figure 3.5.

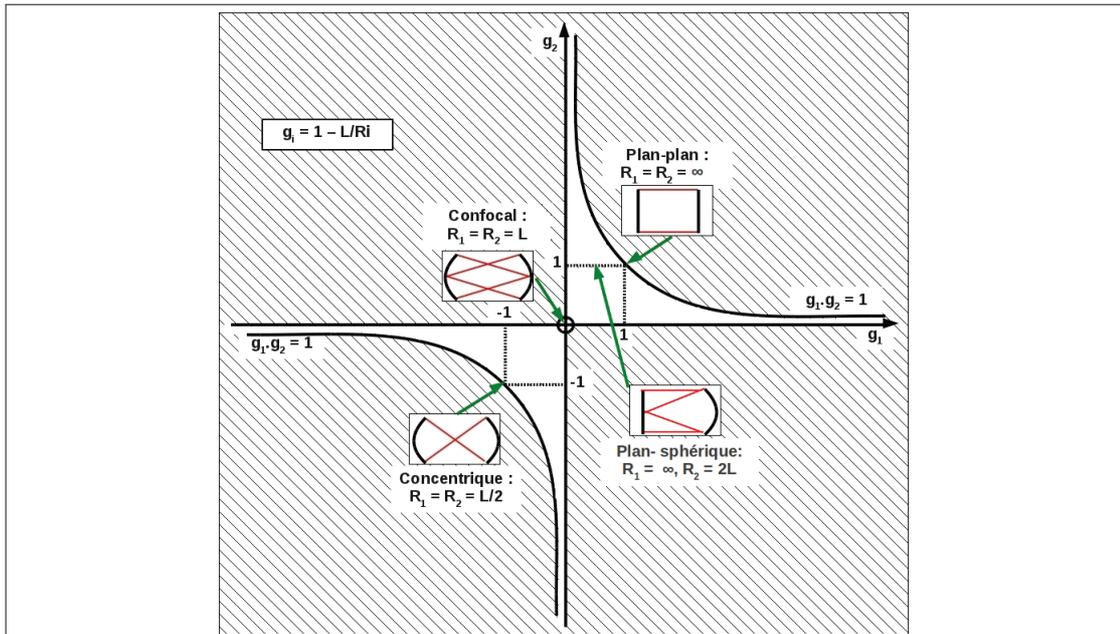


FIGURE 3.5 – Stabilité d'une cavité optique linéaire.

Un résonateur optique composé de deux miroirs de rayons de courbure  $R_1$  et  $R_2$ . La cavité est instable dans les zones hachurées et stable pour  $0 \leq g_1 \times g_2 \leq 1$  (zones non hachurées) [?].

### 3.2.2 Propagation d'un faisceau dans une cavité optique

La propagation d'un faisceau Gaussien au sein d'un résonateur optique haute finesse dépend de la géométrie de la cavité et des propriétés spécifiques aux miroirs utilisés que sont les coefficients de réflectivité  $r_{1,2}$ , de transmission  $t_{1,2}$  et de pertes  $a_{1,2}$ , définis en considération de la loi de conservation de l'énergie de telle sorte que :

$$r_{1,2} + t_{1,2} + a_{1,2} = 1. \quad (3.16)$$

Une cavité haute finesse utilise des miroirs de haute réflectivité. Ainsi, les coefficients de réflectivité des deux miroirs sont proches de l'unité tandis que les coefficients de pertes et de transmission sont, eux, proches de zéro (souvent de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$ ).

Le principe de base de propagation du champ électrique dans une cavité Fabry-Pérot est d'exprimer la valeur du champ en réflexion et sortie à chaque passage intra-cavité (figure 3.6). Une réflexion s'écrit comme une atténuation de coefficient  $\sqrt{r_{1,2}}$  et une transmission s'exprime par une atténuation de facteur  $\sqrt{1 - r_{1,2}}$ .

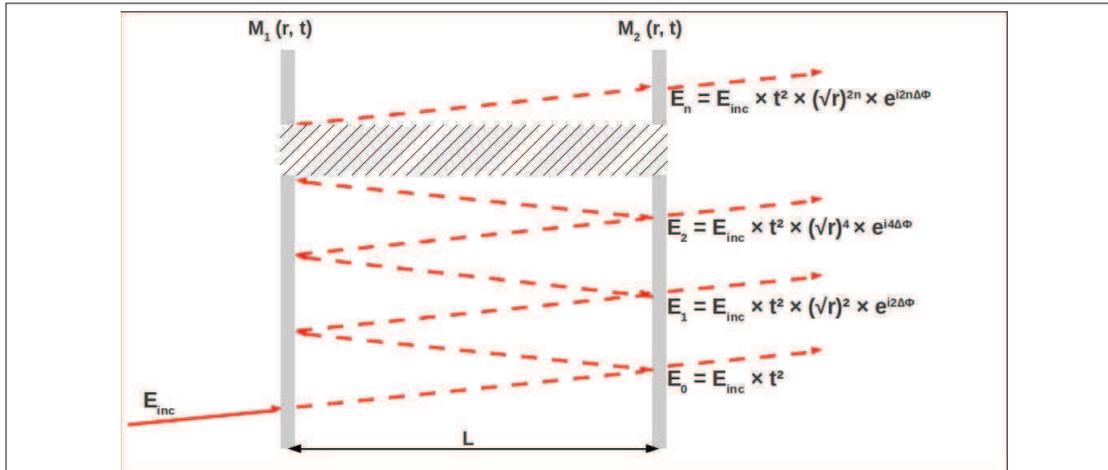


FIGURE 3.6 – Transmission dans un résonateur Fabry-Pérot.

Transmission d'un champ électromagnétique par un résonateur Fabry-Pérot composé de deux miroirs plans de réflectivité  $r$  et de coefficient de transmission  $t$ . Le champ acquiert un déphasage de  $\Delta\Phi$  à chaque aller-retour au sein de la cavité.

Considérons une cavité Fabry-Pérot composée de deux miroirs plans de réflectivités égales,  $r_1 = r_2 = r$ . Le champ incident,  $E_{\text{inc}}$ , entre dans la cavité et se propage entre les deux miroirs. Le champ s'échappant en sortie de la cavité à chaque passage sera noté  $E_n$ , où  $n$  correspondra au nombre d'aller-retours effectués au sein du résonateur. Ici nous ne nous intéresserons pas à la partie du champ directement réfléchi et s'échappant par l'entrée de la cavité,  $E_n^r$  [?, ?].

$$\begin{aligned}
 E_0 &= E_{\text{inc}} \times (\sqrt{1-r})^2 \\
 E_1 &= E_{\text{inc}} \times (\sqrt{1-r})^2 \times (\sqrt{r})^2 \times e^{i2\Delta\phi} \\
 E_2 &= E_{\text{inc}} \times (\sqrt{1-r})^2 \times (\sqrt{r})^4 \times e^{i4\Delta\phi} \\
 &\dots \\
 E_n &= E_{\text{inc}} \times (\sqrt{1-r})^2 \times (\sqrt{r})^{2n} \times e^{i2n\Delta\phi}
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

Le terme  $\Delta\phi$  représente le déphasage qui se produit à chaque aller-retour. La résonance a lieu lorsque ce déphasage est un multiple de  $\pi$ .

Si on reprend le principe énoncé dans l'expression des champs transmis à chaque aller-retour dans la cavité (équations 3.17) et qu'on l'applique à l'intensité transmise,  $I_n^t = E_n \times E_n^*$ , on obtient l'intensité totale transmise,  $I_t$  :

$$\begin{aligned}
 I_1^t &= I_0.T^2.e^{-N.\sigma(\lambda)L} \\
 I_2^t &= I_0.T^2.R^2.e^{-N.\sigma(\lambda).3L} \\
 I_3^t &= I_0.T^2.R^4.e^{-N.\sigma(\lambda).5L} \\
 &\dots \\
 I_n^t &= I_0.T^2.R^{(2n-2)}.e^{-N.\sigma(\lambda).(2n-1)L}
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Comme expliqué en 3.2.3, chaque mode  $TEM_{(m,n)}$  voit un déphasage différent. La condition de résonance pour les modes d'ordres supérieurs est remplie lorsque la relation suivante est vérifiée [?] :

$$kL - 2(m + n + 1) \tan^{-1}(\lambda L / 2\pi\omega_0^2) = \pi(q + 1). \tag{3.19}$$

Le paramètre  $q$  caractérise les modes longitudinaux de propagation du faisceau au sein de la cavité. Lorsque la fréquence de résonance du mode fondamental,  $\nu_0$ , s'exprime comme suit :

$$\nu_0 = \frac{c}{2L}, \tag{3.20}$$

on peut déterminer la fréquence de résonance des modes d'ordres supérieurs d'après l'équation 3.19 :

$$\nu_{(m,n;q)} = \frac{c}{2L} \times \left( q + (m + n + 1) \times \frac{\cos^{-1}(1 - L/r)}{\pi} \right). \tag{3.21}$$

Cela signifie que l'on peut virtuellement obtenir un continuum constitué de la superposition de plusieurs peignes de transmission dans le domaine fréquentiel. En réalité, des mécanismes de sélection de modes et la dimension finie des miroirs de la cavité limitent l'apparition des modes transverses d'ordres supérieurs dont les dimensions transverses sont plus élevées [?]. De plus, les amplitudes des spectres de résonance ne seront pas les mêmes en raison de mécanismes de sélection de modes.

### 3.2.3 Phase des modes de propagation

La phase de l'onde,  $\phi$ , est la même sur le front d'onde quel que soit l'ordre des modes de propagation [?, ?]. Cependant, le déphasage est fonction de l'ordre des

modes. Pour les modes  $\text{TEM}_{(m,n)}$  de Hermite-Gauss, en géométrie rectangulaire, il s'écrit comme suit :

$$\phi(m, n; z) = (m + n + 1) \tan^{-1}(\lambda z / \pi \omega_0^2). \quad (3.22)$$

De même, pour un système à géométrie cylindrique, le déphasage s'écrit en fonction de l'ordre des modes  $\text{TEM}_{(l,p)}$  de Laguerre-Gauss :

$$\phi(m, n; z) = (2p + l + 1) \tan^{-1}(\lambda z / \pi \omega_0^2). \quad (3.23)$$

La notion de phase est très importante pour appréhender la propagation et la transmission d'un faisceau gaussien par une cavité optique. Comme expliqué en section 3.2.2, le déphasage acquis par un mode lors de ses allers-retours au sein d'une cavité optique détermine leur fréquence de résonance particulière.

Ainsi, si l'on se place hors de l'axe ou que l'adaptation de mode n'est pas parfaite, on observe un peigne de modes  $\text{TEM}_{(m,n)}$  espacés en fréquence de la résonance centrale du mode fondamental. Ce phénomène est décrit dans la section 3.3.2 traitant d'un couplage du faisceau laser hors de l'axe du résonateur.

### 3.2.4 Finesse d'une cavité

La finesse  $F$  d'une cavité est définie comme le rapport entre l'intervalle spectral libre,  $\nu_{\text{FSR}} = \nu_0$ , et la largeur à mi-hauteur des modes de transmission de la cavité,  $\Gamma$ , comme reporté dans la figure 3.7. Ainsi, plus le coefficient de réflectivité  $r$  des miroirs de la cavité est proche de l'unité, plus la finesse est élevée [?, ?] :

$$F = \frac{\nu_{\text{FSR}}}{\Gamma} = \frac{\pi \sqrt{r}}{1 - r} \quad (3.24)$$

Plus la finesse d'une cavité est élevée, plus ses performances seront grandes. En effet, une augmentation de ce paramètre traduit une augmentation des allers-retours de la lumière intra-cavité et l'intensité intra-cavité sera donc d'autant plus grande. D'autre part, la largeur des modes de transmission s'affinant, la résolution de l'instrument sera également meilleure (figure 3.7).

### 3.2.5 Adaptation de mode

Lorsqu'un rayonnement est injecté dans une cavité il se décompose selon les modes  $\text{TEM}_{(m,n)}$  qui forment une base. La propagation d'un mode particulier est définie par un coefficient de couplage spatial,  $\epsilon_{m,n}$ . Ce coefficient correspond à l'intégrale de recouvrement transverse du champ incident,  $E_{\text{inc}}$ , avec le mode  $\text{TEM}_{(m,n)}$  considéré,  $E_{m,n}$  [?, ?] :

$$\epsilon_{m,n} = \int \int E_{\text{inc}}(x, y, z) \cdot E_{m,n}^*(x, y, z) \cdot dx \cdot dy. \quad (3.25)$$

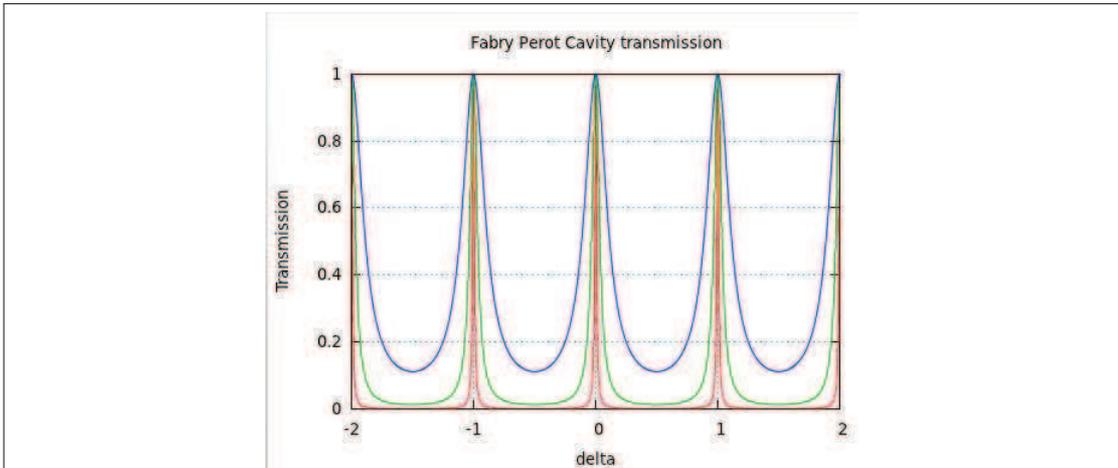


FIGURE 3.7 – Finesse d'une cavité Fabry-Pérot.

Transmission d'une cavité optique pour différentes réflectivités des miroirs (80% en bleu, 90 % en vert et 95 % en rouge). Une haute réflectivité implique une haute finesse de la cavité. C'est à dire que le rapport entre l'intervalle spectral libre et la largeur des modes de transmission est plus élevé.

L'intégrale de recouvrement entre champ incident et modes transverses est dépendant de l'injection du faisceau laser en rapport à l'axe optique de la cavité. Pour définir le couplage du faisceau dans la cavité ainsi que la propagation du faisceau dans un résonateur, on s'appuie sur le formalisme de l'optique géométrique matricielle. L'objectif est de déterminer la transformation du paramètre complexe du faisceau incident,  $q$ , en tenant compte des éléments se trouvant sur son trajet :

$$q' = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \times q \quad (3.26)$$

Un faisceau laser sera correctement couplé dans une cavité s'il s'adapte efficacement à la géométrie spatiale longitudinale du mode  $TEM_{(0,0)}$  du résonateur. Pour satisfaire cette condition, le faisceau doit s'adapter aux caractéristiques physiques de la cavité que sont sa longueur et les rayons de courbures des miroirs sphériques qui la constituent. Pour un résonateur sphérique, cela implique que le paramètre  $R(z)$ , le rayon de courbure du front d'onde défini dans l'équation 3.10, doit coïncider avec la courbure des miroirs sphériques lors de la réflexion. La figure 3.8 présente le profil de propagation d'un faisceau Gaussien dans une cavité.

Pour définir la matrice de transformation totale du système, il convient d'exprimer les différents éléments rencontrés par le faisceau lors de sa propagation.

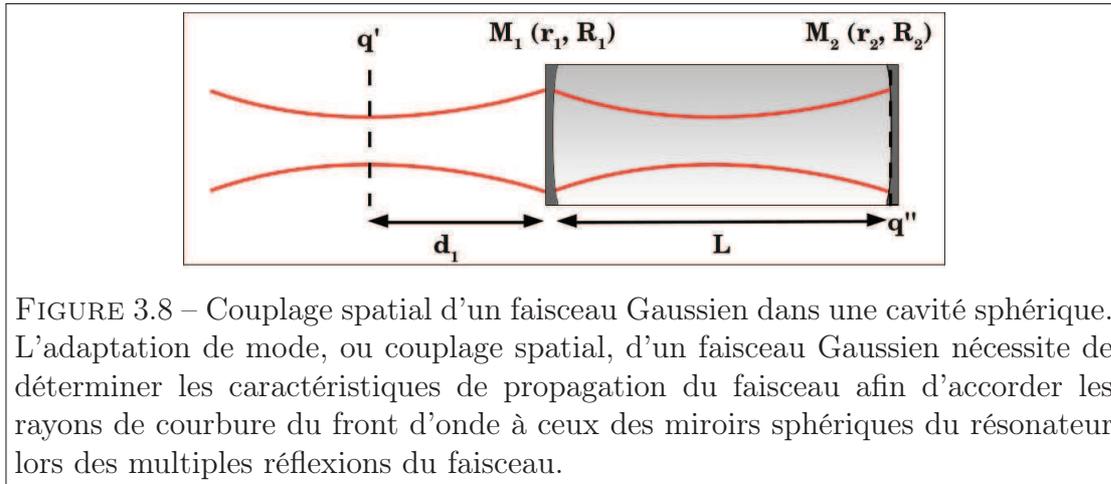


FIGURE 3.8 – Couplage spatial d'un faisceau Gaussien dans une cavité sphérique. L'adaptation de mode, ou couplage spatial, d'un faisceau Gaussien nécessite de déterminer les caractéristiques de propagation du faisceau afin d'accorder les rayons de courbure du front d'onde à ceux des miroirs sphériques du résonateur lors des multiples réflexions du faisceau.

Ainsi, on écrira la matrice correspondant à une propagation en espace libre sur une distance  $d$  de la manière suivante [?] :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.27)$$

tandis que la matrice correspondant au passage par une lentille de focale  $f'$  s'écrira ainsi :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1/f' & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.28)$$

Avec les deux matrices précédentes, il est possible de décrire la transformation du paramètre complexe  $q(z)$  du faisceau Gaussien lors de sa propagation dans un résonateur. La matrice de transformation du système s'écrit comme une multiplication des différents éléments de la propagation dans l'ordre inverse de leur apparition :

$$q'' = \begin{bmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -2n/R_1 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times q' \quad (3.29)$$

La résolution de cette équation dépend de la connaissance des propriétés de propagation du faisceau laser, c'est à dire de l'expression de  $q(z)$  en propagation libre. On doit également définir la condition limite qui impose que  $q''$  corresponde à la courbure du miroir  $M_2$ .

Afin de réaliser correctement le couplage spatial d'un faisceau à un résonateur spécifique, il n'est pas rare de devoir modifier la géométrie de celui-ci par l'utilisation de lentilles. Il suffit alors de rajouter l'élément matriciel correspondant dans l'équation 3.29. L'optimisation des paramètres de couplage est cruciale pour permettre au faisceau d'être transmis dans les meilleures conditions par la cavité à haute finesse [?, ?, ?, ?].

Lorsque le faisceau est couplé à une cavité, l'intensité laser sera transmise sur les modes longitudinaux du résonateur (figure 3.9). La difficulté du couplage réside dans le fait que la largeur laser,  $\nu_{\text{Laser}}$ , est souvent bien plus importante que la largeur à mi-hauteur des modes longitudinaux de la cavité,  $\Gamma$ , qui est fonction de la finesse du résonateur (section 3.2.4).

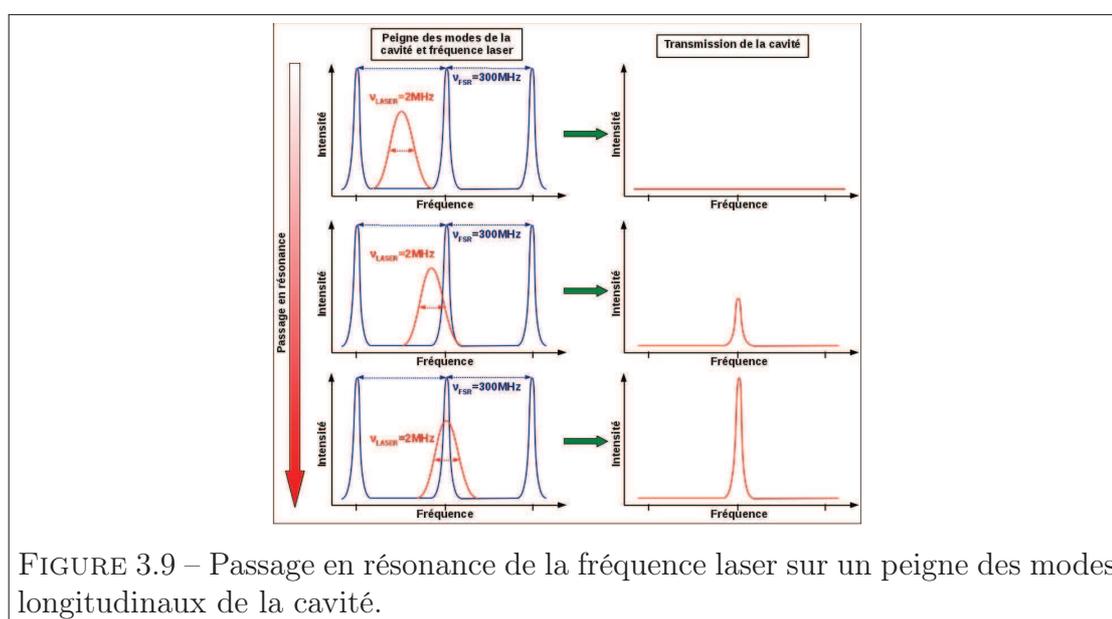


FIGURE 3.9 – Passage en résonance de la fréquence laser sur un peigne des modes longitudinaux de la cavité.

L'optimisation du couplage du faisceau à la cavité consiste donc à faire coïncider la fréquence centrale du laser avec les pics de transmission de la cavité en modifiant la longueur de la cavité grâce à un dispositif piézoélectrique.

### 3.3 Spectroscopie d'absorption en cavité optique

L'utilisation d'une cavité optique permet d'effectuer un grand nombre de passage au sein d'un échantillon. En augmentant la longueur d'interaction rayonnement / matière, la capacité à pouvoir détecter une molécule particulière à l'état de trace est donc améliorée [?].

On regroupe les techniques de spectroscopie utilisant un tel résonateur optique sous le terme générique de CEAS, pour Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy [?].

Les premières cavités optiques étudiées sont celles de Fabry-Perot (FP). Deux miroirs plans sont utilisés pour former le résonateur. Dans un souci d'amélioration des performances, notamment en terme de résolution spectrale, l'interféromètre de Fabry-Perot est modifié dès 1961 par D. A. Jackson [?] grâce à la mise en place de miroirs sphériques. Parallèlement, Kastler en 1962 [?] met en évidence la relation entre l'absorption atomique au sein d'un interféromètre FP et une absorption sur un long parcours optique. Les bases de la CEAS sont posées. Il faudra cependant attendre douze années pour que ce même Kastler mette en évidence le rôle des pertes intrinsèques de la cavité, dont celles induites par les miroirs, et l'atténuation exponentielle de l'intensité d'un pulse lumineux en sortie de cavité [?].

Jusqu'alors, la qualité des revêtements des miroirs étaient encore quelconques et une caractérisation simple était possible. L'apparition de nouvelles techniques de revêtement diélectrique dans les années 1980 a bouleversé cette technologie [?]. Les techniques classiques ne permettaient plus de déterminer avec précision la réflectivité des miroirs obtenus. C'est ici que les travaux précédents sur les cavités optiques prirent d'avantage d'intérêt. Herbelin et al. (1980), dans une première étude sur la modification de phase, expliquait comment retrouver la réflectivité des miroirs de la cavité à partir du déphasage du faisceau occasionné par son passage au sein d'une cavité optique [?]. Puis enfin, quatre années plus tard, une méthode de détermination de la réflectivité des miroirs par utilisation du temps de décroissance de la cavité est publiée par Anderson et al. (1984) [?]. Avec l'ajout d'un laser pulsé pour ces études par l'équipe de Jabr et Crawford, en 1985, on voit apparaître le terme de Cavity Ring Down [?].

En 1988 avec les premiers travaux de O'Keefe et Deacon [?], c'est la naissance de la CRDS actuelle. Le schéma expérimental est simplifié grâce à l'utilisation des sources laser pulsées. Plus important, le résonateur est dédié à la mesure de transitions<sup>2</sup>. Lorsque le faisceau gaussien est couplé dans l'axe de la cavité de manière à ce que le front d'onde coïncide avec la surface du miroir arrière, le repli du faisceau sur lui même est non-destructif et seul le mode fondamental TEM<sub>(0,0)</sub> est transmis à intervalle régulier  $t_{ar} = 2L/c$ . A chaque aller-retour, l'intensité  $I_t^n$

---

2. transitions interdites  $b^1\Sigma_g \rightarrow \chi^3\Sigma_g$  de l'oxygène moléculaire autour de 630 nm.

en sortie de cavité est diminuée à cause des pertes par réflexion et transmission par les miroirs de réflectivité  $r$ .

Si l'on regarde les phénomènes successivement, en notant  $t_0$  le moment où la source est coupée, on obtient les expressions de l'intensité transmise après chaque aller-retour :

$$\begin{aligned}
 I_t^0(t_0, \nu) &= I_{\text{inc}}(\nu)(1-r)^2 \\
 I_t^1(t_0 + t_{\text{ar}}, \nu) &= I_{\text{inc}}(\nu)(1-r)^2 r^2 \\
 I_t^2(t_0 + 2 \times t_{\text{ar}}, \nu) &= I_{\text{inc}}(\nu)(1-r)^2 r^4 \\
 &\dots \\
 I_t^n(t_0 + n \times t_{\text{ar}}, \nu) &= I_{\text{inc}}(\nu)(1-r)^2 r^{2n} \\
 I_t^n(t_0 + n \times t_{\text{ar}}, \nu) &= I'_{\text{inc}}(\nu) \times e^{2n \times \ln r}
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

La bande passante des détecteurs ne permet pas d'enregistrer ces événements de façon discrète mais donne plutôt accès à l'enveloppe de l'atténuation. Cette enveloppe s'écrit comme une exponentielle décroissante comme  $r$  est proche de l'unité [?, ?, ?] :

$$\ln r \simeq -(1-r) \tag{3.31a}$$

$$n = \frac{t}{t_{\text{ar}}} = \frac{t \times c}{2L} \tag{3.31b}$$

$$I_t(t, \nu) = I_{\text{inc}} \times e^{-t/\tau_0} \tag{3.31c}$$

où  $\tau_0$  est le temps de "ring down", ou temps de déclin, de la cavité sans gaz. Ce temps de relaxation est défini en fonction des paramètres physiques de la cavité que sont sa longueur  $L$  et la réflectivité  $r$  des miroirs qui la composent :

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-r)}. \tag{3.32}$$

Lorsqu'un milieu absorbant remplit la cavité, il est nécessaire de reprendre le raisonnement précédent en tenant compte des atténuations du rayonnement lors de son interaction avec les molécules qu'il rencontre. D'après les équations 2.1 et

3.30, il vient :

$$\begin{aligned}
 I_t^0(t_0, \nu) &= I_{\text{inc}}(\nu)(1-r)^2 e^{-\alpha(\nu)L} \\
 I_t^1(t_0 + t_{\text{ar}}, \nu) &= I_{\text{inc}}(\nu)(1-r)^2 r^2 e^{-\alpha(\nu)3L} \\
 I_t^2(t_0 + 2 \times t_{\text{ar}}, \nu) &= I_{\text{inc}}(\nu)(1-r)^2 r^4 e^{-\alpha(\nu)5L} \\
 &\dots \\
 I_t^n(t_0 + n \times t_{\text{ar}}, \nu) &= I_{\text{inc}}(\nu)(1-r)^2 r^{2n} e^{-\alpha(\nu)(2n+1)L}
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

De la même manière que pour l'expression 3.32 de l'atténuation de l'intensité dans le temps pour une cavité vide, on peut exprimer l'évolution de l'intensité du rayonnement se propageant au sein d'un résonateur rempli d'un milieu absorbant comme une atténuation exponentielle de temps de relaxation  $\tau$  (figure 3.10) :

$$I_t(t, \nu) = I_{\text{inc}} \times e^{-t/\tau}. \tag{3.34}$$

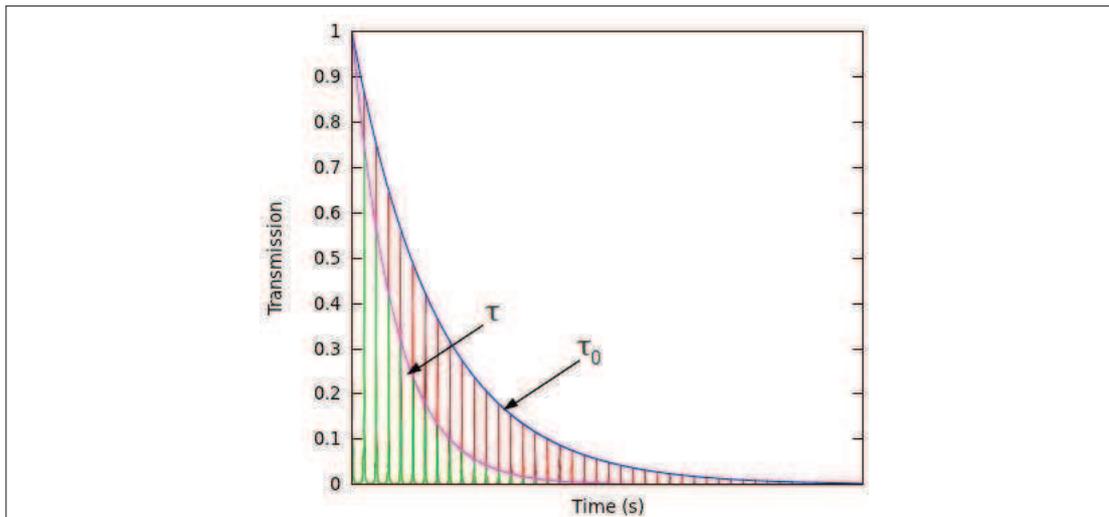


FIGURE 3.10 – Décroissance CRDS avec (vert) et sans (rouge) milieu absorbant. Les photons, qui constituent le rayonnement couplé à une cavité optique, effectuent de multiples allers-retours entre les miroirs du résonateur. A chacun de leurs passages on observe une intensité transmise qui est progressivement atténuée dans le temps en raison des pertes au niveau des miroirs et par interaction avec le milieu absorbant.

Le temps de relaxation s'exprime selon les paramètres physiques de la cavité et le coefficient d'absorption du milieu à travers duquel le rayonnement à la fréquence

$\nu$  se propage :

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1 - r + \alpha(\nu)L)}, \quad (3.35)$$

où  $\alpha(\nu)$  est le coefficient d'absorption défini d'après les relations 2.1 et 2.2.

### 3.3.1 "Integrated Cavity Output Spectroscopy" (ICOS)

#### 3.3.1.1 Origines de l'ICOS

Les techniques CRDS, employées à partir des années 1980 pour la caractérisation de la réflectivité de miroirs, puis plus tard à la détection d'absorbants, ont conduit à de nombreux dérivés. Dans ces techniques, le temps de vie des photons intra-cavité est directement lié aux pertes de la cavité. On peut déterminer l'intensité d'absorption d'une espèce présente dans le résonateur en soustrayant les pertes intrinsèques à la cavité (ligne de base) obtenues lorsque le laser n'est pas en résonance avec une transition. Ces techniques permettent d'atteindre de grandes sensibilités bien qu'elles ne s'appuient pas sur des études de modification d'intensité dans le signal transmis comme le font les techniques d'absorption directe, cela leur permet donc d'être insensibles aux fluctuations de l'intensité de la source. C'est en effet la résolution temporelle du signal qui permet d'obtenir ces informations.

A la fin des années 1990, O'Keefe a démontré la possibilité d'obtenir une sensibilité équivalente à la CRDS en s'appuyant sur l'atténuation de l'intensité dans des cavités haute finesse comme celle utilisées en CRDS [?]. En effet l'approche ICOS consiste à intégrer l'intensité en sortie d'une cavité optique et à observer les variations d'amplitude. L'utilisation d'une source continue permet d'utiliser une longueur d'interaction importante, théoriquement infinie au sein de la cavité, en balayant de manière continue la fréquence laser autour des transitions à étudier. On peut alors observer une variation d'amplitude importante dans le signal transmis par la cavité lorsque la fréquence de la source correspond à celle d'une transition du milieu absorbant. Cette technique permet également la détection de faibles concentrations, comme c'est le cas de gaz à l'état de trace.

#### 3.3.1.2 Signal ICOS

La technique ICOS requiert un couplage optimal du faisceau laser à la cavité. Si ce couplage permet une meilleure sensibilité pour la mesure de ringdown en CRDS, il est absolument crucial pour la détection de variation d'amplitude dans le signal ICOS. En effet, contrairement à la CRDS, l'ICOS est particulièrement sensible aux fluctuations d'amplitude dans la transmission, ce sera le facteur limitant la

sensibilité du système. Les fluctuations de l'alignement impliquant des variations de l'amplitude transmise sont directement converties en bruit dans le signal à la sortie de la cavité.

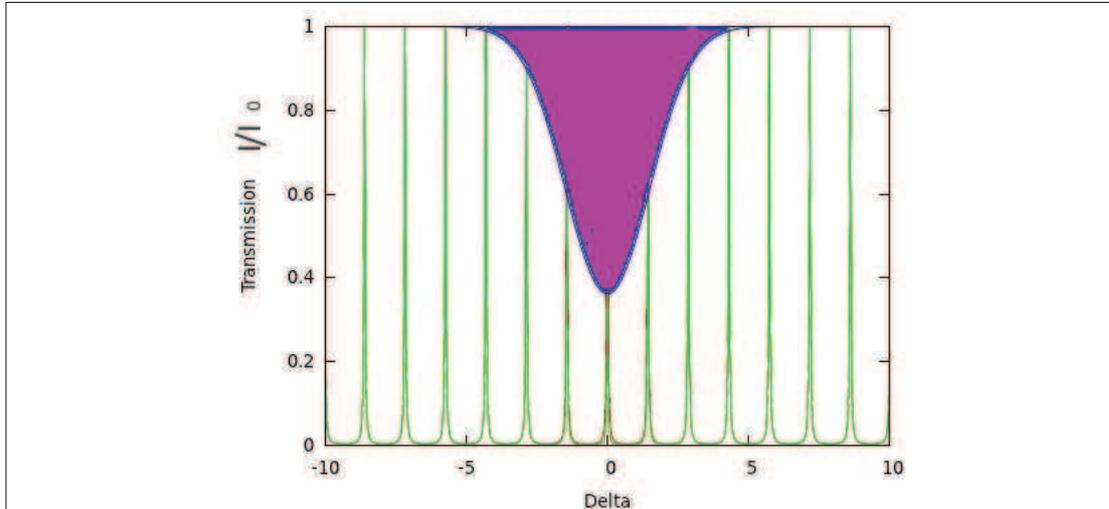


FIGURE 3.11 – Signal d'absorption ICOS sur les modes de transmission du résonateur.

En ICOS, le balayage rapide de la fréquence laser permet de générer un continuum de modes transverses sur lequel l'absorption du rayonnement par une molécule se traduira comme une diminution de l'intensité transmise. Cette technique permet l'obtention d'un spectre très rapidement ( $\ll 1s$ ) mais avec un signal sur bruit médiocre en raison des diverses variations dans l'intensité du laser et des modes de la cavité.

La technique ICOS consiste en un balayage continu de la fréquence laser au travers des transitions de l'absorbant. Le signal obtenu correspond à une transmission intégrée de chaque mode de la cavité obtenu après chaque aller-retour. De ce fait, on ne peut générer qu'une excitation non uniforme des modes transverses de la cavité. Ce phénomène provient des fluctuations de la fréquence laser, donc de l'intensité sur la transmission de modes fins, et également de la faible intensité du signal transmis.

Cependant, s'affranchir de l'électronique de contrôle du couplage allège de manière significative le dispositif expérimental. De plus, pour remédier au mauvais rapport de signal sur bruit, il est possible de moyenner plusieurs spectres et ainsi atteindre le même ordre de grandeur de sensibilité qu'avec les techniques CRDS. Le fait de balayer la fréquence laser en continu permet de réaliser cette opération facilement avec un court temps de réponse.

Le signal ICOS s'écrit comme la somme infinie, ou l'intégrale, de l'intensité

transmise par la cavité à chaque aller-retour dans le résonateur. En présence d'un milieu absorbant, cette intensité sera exponentiellement atténuée comme décrit par la loi de Beer-Lambert en 2.1. En reprenant les formulations de l'équation 3.33 et en sommant toutes les contributions nous obtenons l'intensité totale transmise par la cavité,  $I_t$ , en négligeant l'extinction par diffraction :

$$I_t(\alpha, \nu) = \sum_{n=0}^{\infty} I_t^n(\alpha, \nu), \quad (3.36)$$

$$I_t(\alpha, \nu) = I_{\text{inc}}(\nu) \times (1 - r)^2 \times e^{-\alpha(\nu)L} \times \sum_{n=0}^{\infty} (r e^{-\alpha(\nu)L})^{2n} \quad (3.37)$$

Cette somme infinie correspond à une série convergente dès lors que  $r \approx 1$  et que l'on se trouve en présence de faibles absorptions :

$$I_t(\alpha, \nu) = I_{\text{inc}}(\nu) \times (1 - r)^2 \times e^{-\alpha(\nu)L} \times \frac{1}{(1 - r e^{-\alpha(\nu)L})} \quad (3.38)$$

Dans la technique ICOS, il est nécessaire de calibrer le système afin de déterminer la finesse de la cavité. L'expression classique utilisée en ICOS est, comme pour les techniques basées sur l'absorption directe, définie comme le rapport entre le signal transmis sans absorbant  $I_t(0, \nu)$ , appelé ligne de base, sur le signal absorbé  $I_t(\alpha, \nu)$  :

$$\frac{I_t(0, \nu) - I_{\text{offset}}}{I_t(\alpha, \nu) - I_{\text{offset}}} = 1 + \frac{\alpha(\nu)L}{1 - r} \quad (3.39)$$

L'intensité  $I_{\text{offset}}$  correspond à la partie du rayonnement qui est transmise par la cavité sans pour autant participer à l'absorption. Il existe deux principales sources d'offset. L'une d'elle est directement liée à la qualité de la source. En effet, le rayonnement de la source n'a pas toujours une bonne pureté spectrale et peut contenir des photons à des fréquences éloignées de la fréquence centrale d'émission en quantité suffisante pour être détectés en sortie de cavité.

Cette contribution, connue sous le nom de ASE<sup>3</sup>, peut exciter des modes de transmission de la cavité ou des miroirs et ainsi être transmise par le dispositif. Un moyen d'estimer cette contribution est de désaligner le miroir de sortie de la cavité pour rompre la résonance des fréquences centrales tout en conservant la transmission d'un offset dû à l'ASE. L'autre contribution consiste en la transmission directe hors résonance de certains modes de propagation transverse du faisceau incident. Ces contributions ont été mises en évidence par V.L. Kasyutich en 2006 [?].

---

3. Amplified Spontaneous Emission

### 3.3.1.3 Dispositif ICOS

Le schéma expérimental ICOS typique utilise une cavité optique linéaire composée de deux miroirs à haute réflectivité. L'objectif est de balayer en continu la fréquence laser sur un peigne de modes de transmission  $TEM_{(0,0)}$  sur lesquelles l'atténuation d'amplitude sera extraite 3.12.

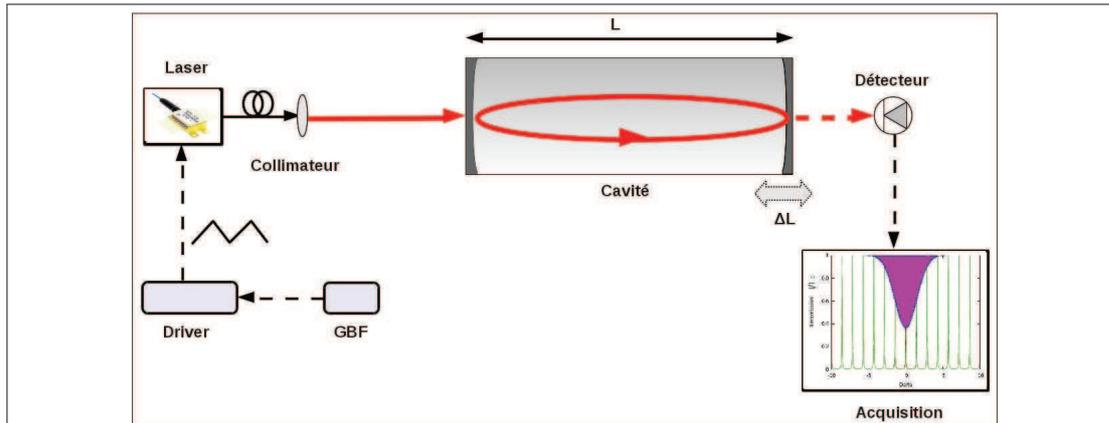


FIGURE 3.12 – Schéma classique de dispositif ICOS.

Dans le dispositif ICOS, la fréquence laser est balayée en continu générant un continuum de modes de résonance sur lesquels l'absorption apparaîtra directement sous la forme d'une diminution de l'intensité transmise. Ce fonctionnement est cependant très affecté par les fluctuations dans l'amplitude de l'intensité laser et dans le couplage des modes transverses. Le moyennage de plusieurs spectres permet toutefois de remédier à ce problème. La sensibilité du système est alors comparable à celle des techniques CW-CRDS.

On peut également conserver un dispositif piézoélectrique sur le miroir de sortie de cavité pour l'alignement de la cavité. Le balayage rapide de la longueur de la cavité permettra la génération d'un peigne de modes de résonance. Lorsque le couplage du faisceau dans l'axe de la cavité est atteint, on observe le mode fondamental  $TEM_{(0,0)}$  uniquement. Une fois l'alignement achevé, la fréquence laser est à son tour balayée. Il est donc possible d'enregistrer très rapidement un grand nombre de spectres, afin de les moyennner et ainsi améliorer le rapport signal sur bruit. En effet, les fluctuations dans l'intensité du mode fondamental lors du balayage de longueurs d'ondes du rayonnement est source d'un niveau de bruit conséquent, la cavité convertissant toute fluctuation de fréquence en fluctuation d'amplitude.

### 3.3.2 Couplage hors d'axe : OA-ICOS

#### 3.3.2.1 Origines de l'OA-ICOS

L'approche Off Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS) est basée sur l'utilisation d'une cavité optique haute finesse afin d'effectuer un trajet optique pouvant atteindre plusieurs kilomètres. L'augmentation du trajet optique intra-cavité permet d'améliorer la sensibilité du système pour atteindre des valeurs semblables à celles de la CRDS [?, ?].

En OA-ICOS, le couplage hors de l'axe de la cavité a l'avantage de nécessiter un réglage optique plus simple que dans les systèmes ICOS où l'excitation du mode fondamental  $TEM_{(0,0)}$  est difficile à conserver lors du balayage de la fréquence du laser et des instabilités mécaniques du système qui perturbent le couplage spatial du faisceau à la cavité.

C'est pour cette raison que la technique OA-ICOS a généré un réel engouement. Elle permet une détection sensible pour des mesures de terrain avec un alignement optique robuste [?].

Ainsi couplée, la cavité se comportera comme une cellule multi-passage, ou cellule de White, pour laquelle on enregistre les variations d'amplitude à chaque aller-retour. Les premiers alignements hors de l'axe ont été réalisés par Herriott en 1964 [?]. Dans ces travaux, il met en évidence la possibilité de générer des modes en groupes uniformément espacés en dehors de l'axe optique.

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir exciter des modes de transmission qui renforcent le peigne de transmission habituellement créé dans un système ICOS traditionnel en un quasi-continuum. Grâce à ce continuum, le système est donc moins perturbé par les instabilités mécaniques de la cavité, les faibles variations de longueur de cavité permettant toujours une excitation de modes d'ordres élevés [?].

#### 3.3.2.2 Signal OA-ICOS

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'injection du faisceau laser dans l'axe de la cavité conjugué au balayage continu de la fréquence laser, ne permet pas une excitation uniforme en intensité du mode de transmission de la cavité qui a une longueur fixe. Or, ces fluctuations, qui se traduisent par du bruit dans la ligne de base du signal transmis, limitent la sensibilité du dispositif.

Le signal OA-ICOS consiste également en une intégration de l'intensité du faisceau transmis après chaque aller-retour. L'expression de l'intensité totale transmise par la cavité est donc la même que celle donnée pour la technique ICOS en section 3.3.1.2.

Dans ces conditions, le laser entre en résonance avec les modes dégénérés de ces groupes successifs. Les pertes au niveau des miroirs étant constantes au niveau

du balayage, cela a pour conséquence d'obtenir un signal uniforme en transmission (figure 3.13).

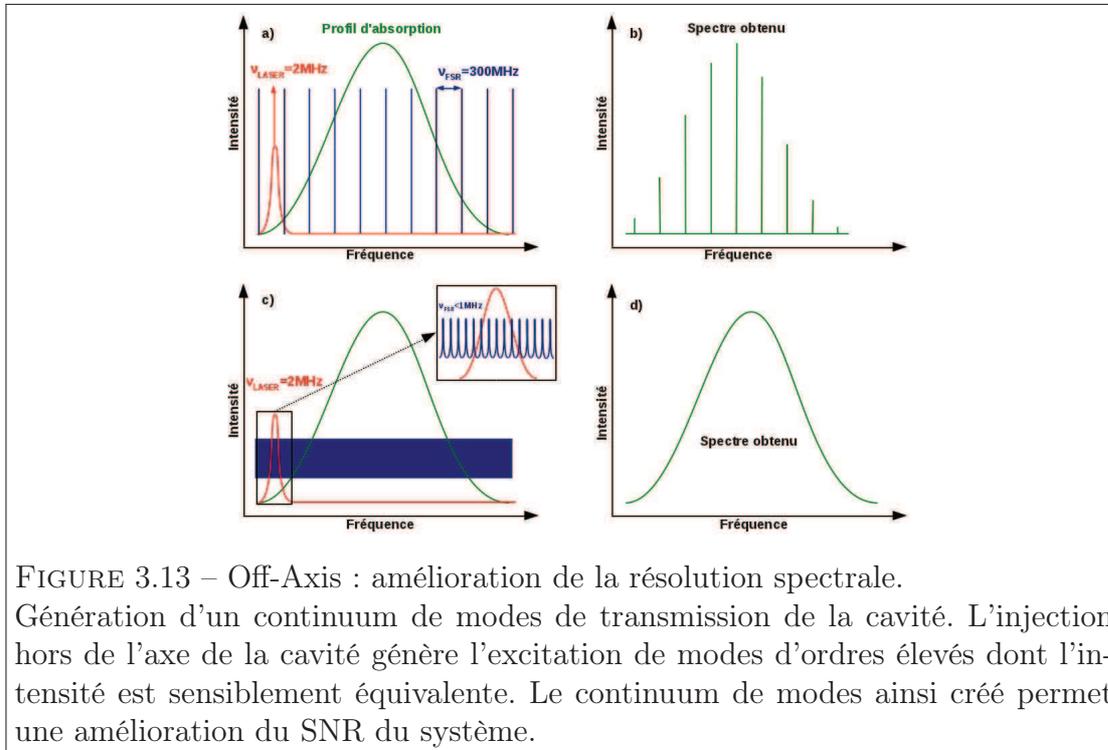


FIGURE 3.13 – Off-Axis : amélioration de la résolution spectrale.

Génération d'un continuum de modes de transmission de la cavité. L'injection hors de l'axe de la cavité génère l'excitation de modes d'ordres élevés dont l'intensité est sensiblement équivalente. Le continuum de modes ainsi créé permet une amélioration du SNR du système.

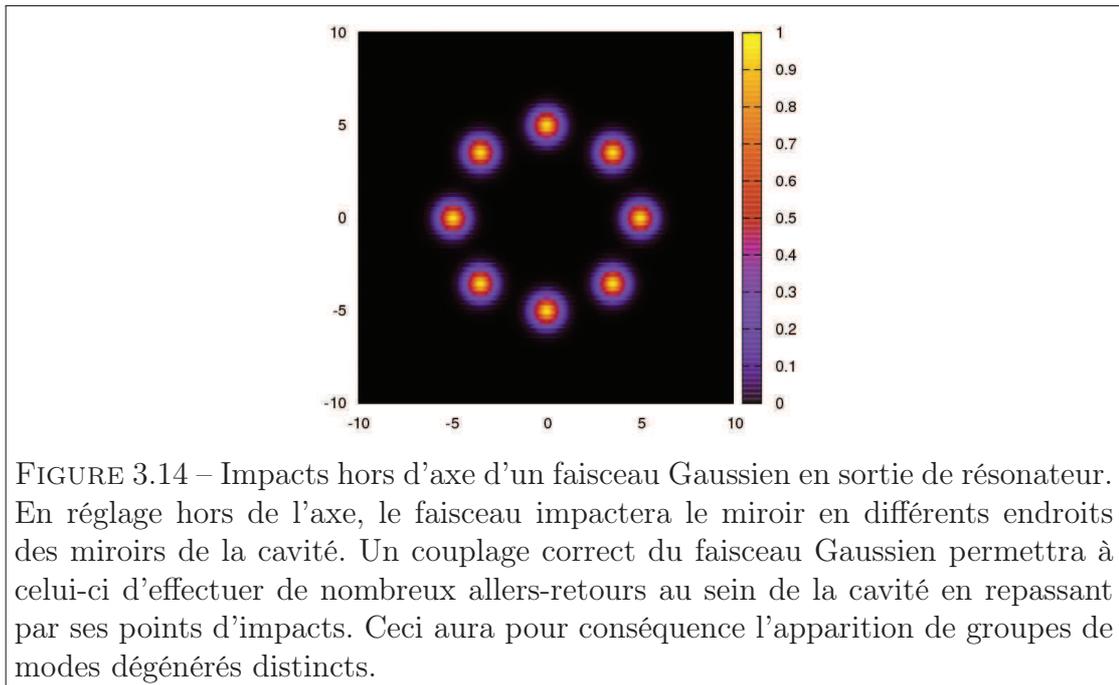
### 3.3.2.3 Dispositif OA-ICOS

Le dispositif traditionnel OA-ICOS est similaire à celui des applications ICOS. Le schéma expérimental typique utilisant une cavité optique linéaire composée de deux miroirs à haute réflectivité est donc conservé (figure 3.12).

Lors de l'injection du faisceau hors de l'axe d'une cavité constituée de miroirs sphériques, on va chercher à maximiser le nombre d'impacts sans recouvrement pour obtenir une longueur d'interaction conséquente en limitant les interférences (figure 3.14) [?].

Pour pouvoir optimiser le parcours intra-cavité en étant hors de l'axe, il est souvent nécessaire d'utiliser des miroirs sphériques de grandes tailles ( $\sim 2$  pouces) permettant d'augmenter le nombre d'impacts possibles sans interférences entre eux.

Ainsi, de plus petites variations dans l'amplitude du signal, dues aux absorptions du milieu, peuvent être détectées malgré une faible intensité transmise. En effet, après de nombreux allers-retours dans la cavité, un recouvrement des impacts



peut commencer à se produire [?]. Plus les miroirs ont un diamètre important, plus tard ce phénomène se produit.

## 3.4 Conclusion

*L'utilisation de cavités optiques haute finesse permet d'augmenter la longueur d'interaction entre le faisceau sonde et le milieu jusqu'à plusieurs kilomètres et ainsi la détermination des concentrations d'espèces à l'état de trace. Il existe deux techniques majeures de détection de gaz par utilisation de tels résonateurs.*

*La première de ces techniques consiste à comparer le temps de vie des photons injectés au sein de la cavité en son axe selon qu'elle contienne ou non un absorbant. Cette technique, nommée CRDS, permet une mesure absolue de concentrations sans calibration et une immunité aux fluctuations dans l'intensité laser. Elle nécessite un verrouillage de la cavité sur la fréquence laser afin de couper l'émission au passage en résonance.*

*La seconde technique, OA-ICOS, se différencie de la CRDS par le balayage continu de la fréquence laser au travers des transitions de l'absorbant plutôt qu'un balayage pas à pas avec extinction de la source pour chaque fréquence. Le signal ICOS consiste en une somme infinie des variations dans l'amplitude transmise par la cavité à chaque aller-retour du faisceau entre les miroirs de la cavité. L'obtention d'un spectre se fait alors rapidement. Cependant, les fluctuations dans l'excitation des modes de transmission nécessite de nombreux moyennages pour pouvoir améliorer la sensibilité [?, ?]. La technique OA-ICOS, consiste à coupler le faisceau laser hors de l'axe de la cavité optique. Il est alors possible de générer un peigne de modes de transmission plus dense qu'en couplant le faisceau dans l'axe de la cavité. L'intensité presque constante des modes transmis permet un gain important de SNR en comparaison à la technique ICOS. Le couplage hors de l'axe de la cavité a l'avantage de nécessiter un réglage optique plus simple que dans les systèmes CRDS où l'excitation du mode fondamental  $TEM_{(0,0)}$  requière une électronique de verrouillage de la longueur de la cavité sur la fréquence du laser.*

*C'est pour cette raison que la technique OA-ICOS est avantageuse et permet une détection sensible pour des mesures de terrain avec un alignement optique robuste [?].*



## Développement d'un système OA-ICOS pour la détection de radicaux OH

*L'utilisation d'une cavité haute finesse permet d'atteindre des longueurs effectives d'interaction supérieures au kilomètre. D'après la loi de Beer-Lambert, en augmentant cette longueur, la sensibilité d'un système spectroscopique de détection est améliorée. Dans ce chapitre, nous détaillerons la mise en place d'un dispositif OA-ICOS, présenté en section 3.3.2. Cette technique repose sur l'emploi d'une cavité haute finesse à laquelle est couplé, hors de l'axe optique, le faisceau du laser sonde.*

*Cette technique nécessite cependant une calibration du système (détermination de la longueur effective d'interaction) car elle ne permet d'accéder qu'à une mesure relative des concentrations en absorbant. Pour tester les capacités de notre système à détecter des radicaux OH, nous avons généré les radicaux par décharge micro-onde sur de la vapeur d'eau pure. Puisqu'il n'existe pas de référence commerciale pour les radicaux OH en raison de leur court temps de vie ( $< 1$  sec), nous avons effectué la calibration sur des transitions  $H_2O$  proches des transitions OH visées.*

*Le dispositif OA-ICOS développé a pour objectif la détection directe des radicaux hydroxyles (OH). Ces radicaux, de par leur forte réactivité, possèdent un temps de vie inférieur à la seconde et des concentrations variables selon les applications (de  $10^{15}$  OH /  $cm^3$  pour la combustion à  $10^5$  OH /  $cm^3$  pour une atmosphère non polluée, cf. section 1.1).*

*L'intensité de l'absorption est difficile à extraire du bruit de fond très important. Cela est dû à une faible intensité du signal transmis par la cavité en raison de la haute réflectivité des miroirs utilisés [?]. En augmentant le nombre de spectres moyennés, on peut obtenir une nette amélioration du rapport signal sur bruit.*



## 4.1 Choix d'une transition et production de OH

Afin de pouvoir réaliser l'objectif d'une détection de radicaux OH, il est nécessaire, en plus du développement d'une technique haute sensibilité non destructive, de déterminer soigneusement une ou plusieurs transitions exploitables où l'interférence d'autres espèces n'est pas préjudiciable.

L'utilisation des raies moléculaires ou bandes d'absorption avec une forte intensité d'absorption est un moyen efficace pour améliorer de façon significative la sensibilité d'un système spectroscopique. De manière générale, les régions U.V. - visible et les gammes spectrales situées dans l'infrarouge sont d'une grande importance. Dans l'infrarouge moyen (2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ), la quasi-totalité des molécules présentent des intensités d'absorption très élevées provenant de transitions ro-vibrationnelles spécifiques. Ces fortes intensités permettent une détection sensible de nombreux polluants et molécules d'intérêt atmosphérique par spectroscopie d'absorption.

Par conséquent, le choix de la région d'absorption (qui dépend bien sûr de la disponibilité en sources lumineuses) peut permettre d'obtenir une très bonne sensibilité de détection.

### 4.1.1 Détermination des transitions de OH exploitables

Le choix des transitions exploitables doit répondre aux contraintes matérielles et de mesures. Dans ce travail, le choix des transitions vibrationnelles dans l'infrarouge proche se justifie par la présence de transitions intenses afin de pouvoir effectuer des mesures sensibles. Les applications atmosphériques obligent à considérer tout particulièrement les interférences des transitions OH avec les transitions  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ , espèces abondantes dans l'atmosphère.

Une fois la région spectrale déterminée, on doit chercher le matériel idoine nécessaire. Le premier des éléments à considérer est la disponibilité de sources laser compactes possédant de bonnes caractéristiques d'émission (puissance, couverture spectrale et largeur spectrale). Dans un second temps, il faut considérer les différents éléments optiques susceptibles d'être utilisés dans le montage expérimental. Les capacités de traitement des surfaces de miroirs pour former une cavité optique de haute finesse est un facteur clé selon que l'on recherche une haute réflectivité et un coût raisonnable.

La région spectrale d'intérêt se détermine par la présence de transitions exploitables. A ce titre, on a accès aux bases de données spectroscopiques, telle que HITRAN [?], où l'on peut repérer les fréquences et intensités des transitions moléculaires les plus connues. Ces données sont importantes pour vérifier la détectabilité de la molécule ciblée, ainsi que les interférences possibles avec des transitions voisines.

La figure 4.1 présente les transitions dans l'infrarouge des radicaux OH en vert, CO<sub>2</sub> en rouge et H<sub>2</sub>O en noir. On remarque qu'il existe deux zones où les transitions OH sont intenses (vers 1,5  $\mu\text{m}$  et entre 2,5 et 3,5  $\mu\text{m}$ ). La deuxième de ces régions présente également de nombreuses transitions H<sub>2</sub>O de fortes intensités. De plus, les sources disponibles dans cette région (infrarouge moyen) sont rares et peu puissantes. Il y a donc un grand intérêt à sonder les transitions OH dans le proche infrarouge vers 1,5  $\mu\text{m}$ .

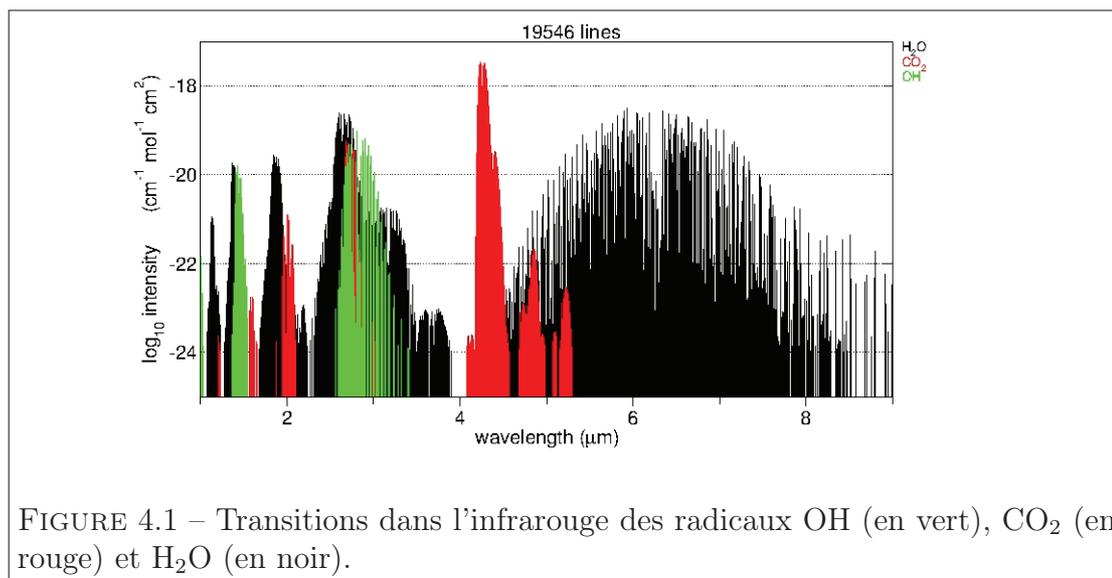


FIGURE 4.1 – Transitions dans l'infrarouge des radicaux OH (en vert), CO<sub>2</sub> (en rouge) et H<sub>2</sub>O (en noir).

Parmi les transitions OH disponibles dans cette plage de fréquence, les transitions situées aux alentours de 6965 cm<sup>-1</sup> ont été retenues (figure 4.2). Leurs intensités, de l'ordre 10<sup>-21</sup> cm<sup>-1</sup>/(molecule × cm<sup>-2</sup>), ainsi que la présence de transitions H<sub>2</sub>O proches d'intensités plus faibles en font des candidates naturelles. Ces dernières, sans pour autant interférer aux pressions de travail envisagées, seront utiles pour la calibration du système (section 4.3.1).

Notre étude s'est portée sur la transition OH Q(2,5f) à 6965,1931 cm<sup>-1</sup> d'une intensité de 6,462 × 10<sup>-21</sup> cm<sup>-1</sup>/molécules.cm<sup>-2</sup>.

#### 4.1.2 Génération de radicaux OH

La production de radicaux OH a pour intérêt de pouvoir tester les performances du système OA-ICOS développé. Il n'existe pas de source de référence commerciale de OH comme cela peut être le cas de gaz plus courants (CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ...). Nous devons donc produire une grande quantité de OH afin de pouvoir déterminer les performances du système.

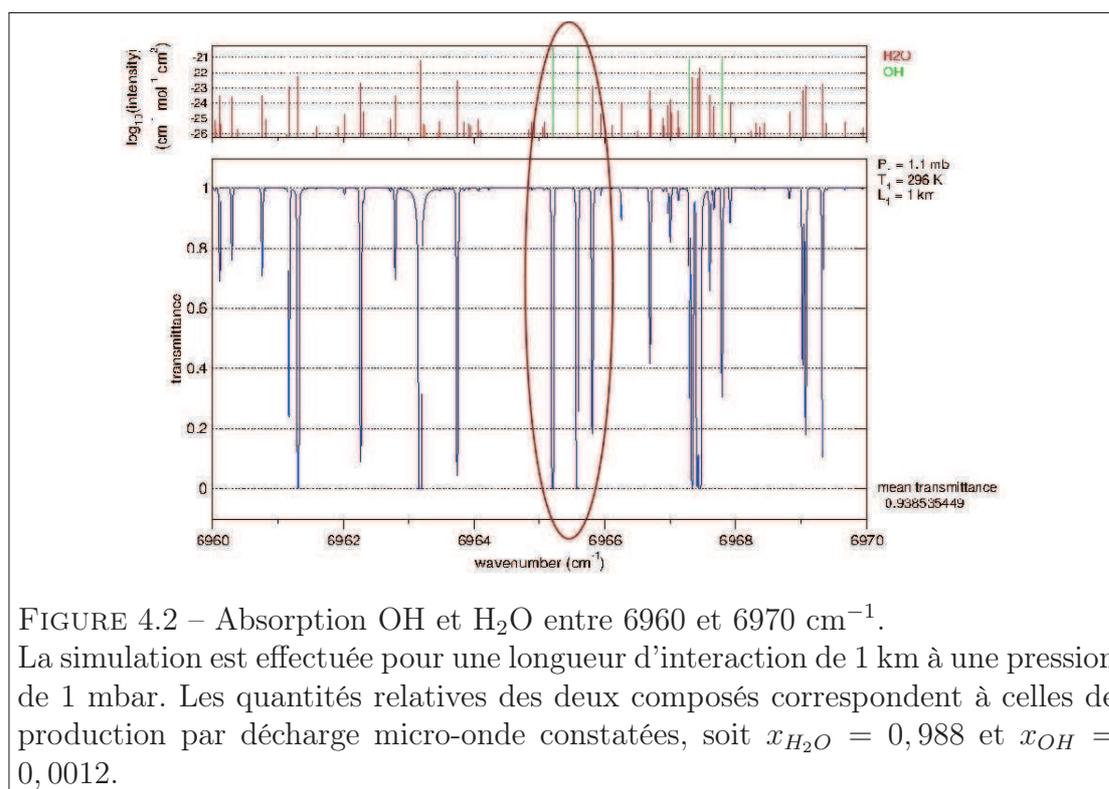


FIGURE 4.2 – Absorption OH et  $\text{H}_2\text{O}$  entre 6960 et 6970  $\text{cm}^{-1}$ .

La simulation est effectuée pour une longueur d'interaction de 1 km à une pression de 1 mbar. Les quantités relatives des deux composés correspondent à celles de production par décharge micro-onde constatées, soit  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,988$  et  $x_{\text{OH}} = 0,0012$ .

Il existe plusieurs méthodes pour produire des radicaux OH selon que l'on utilise un processus chimique avec catalyseur ou la photolyse [?].

Dans notre cas, la génération des radicaux hydroxyles est produite par dissociation des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  par décharge micro-onde à 2,45 GHz. La dissociation est le fruit de deux mécanismes distincts qui ont lieu dans le plasma. Le premier est l'impact électronique qui permet d'arracher un atome d'hydrogène à  $\text{H}_2\text{O}$  [?, ?] :



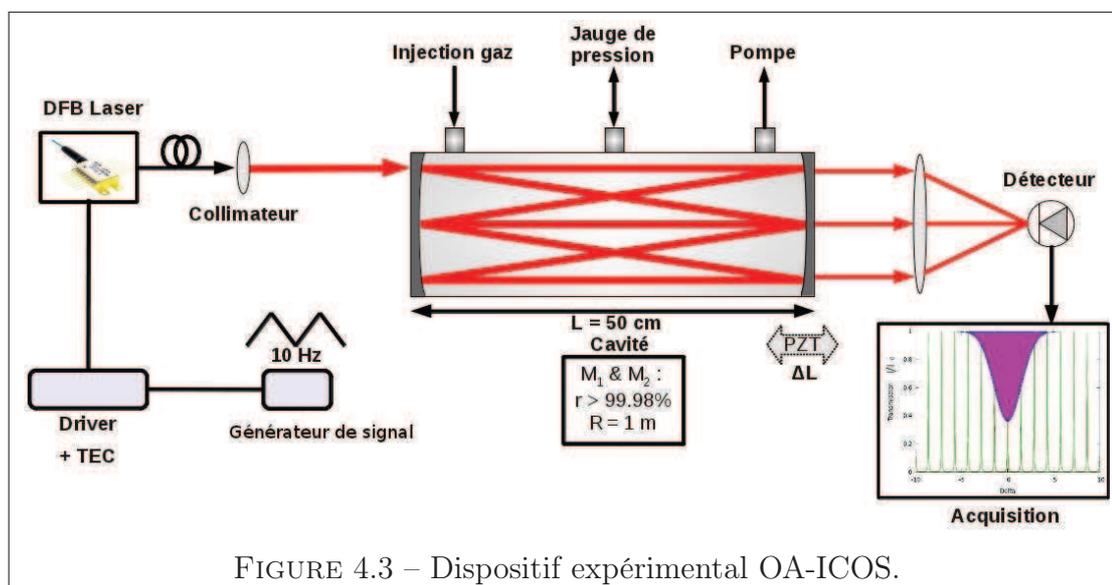
Le second mécanisme se produit pour de fortes puissances de décharge conduisant à la dissociation thermique des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  :



## 4.2 Dispositif OA-ICOS

Le dispositif expérimental de l'expérience OA-ICOS repose sur trois parties principales que sont la source, la cavité et la détection. La détermination des

transitions OH utilisées pour la spectroscopie conditionne le choix des optiques et de la source laser. En prévision du développement d'un système compact, le choix des divers éléments est également tributaire des contraintes d'encombrement et de la facilité de mise œuvre.



Le schéma OA-ICOS reste simple. Il est constitué d'une diode DFB<sup>1</sup> fibrée qui est contrôlée en courant et en température grâce à un driver ITC510 de Thorlabs. La fibre de la diode laser est connectée à un collimateur d'une distance focale de 30 cm afin de coupler le faisceau hors de l'axe de la cavité ICOS.

Durant cette thèse, deux géométries de cavités ont été utilisées. La longueur physique de 50 cm séparant les miroirs est cependant la même dans les deux configurations qui seront présentées en section 4.2.2.

Les faisceaux transmis par la cavité sont focalisés par une lentille de focale 5 cm sur un détecteur à photodiode InGaAs DET10C (Thorlabs) non amplifié. Le signal est ensuite transmis à l'interface d'acquisition, qu'il s'agisse d'un oscilloscope ou d'une carte d'acquisition reliée à un ordinateur.

#### 4.2.1 Source laser

Le choix de la source laser est crucial dans le développement de systèmes de mesure. La source employée doit répondre aux contraintes de compacité de l'expérience ainsi qu'aux qualités de faisceau nécessaires à l'utilisation de cavités optiques

1. Distributed FeedBack

et à la modulation de longueur d'onde ou de fréquence. Bien évidemment, la longueur d'onde de travail doit correspondre aux transitions exploitables mises en évidence dans la partie précédente.

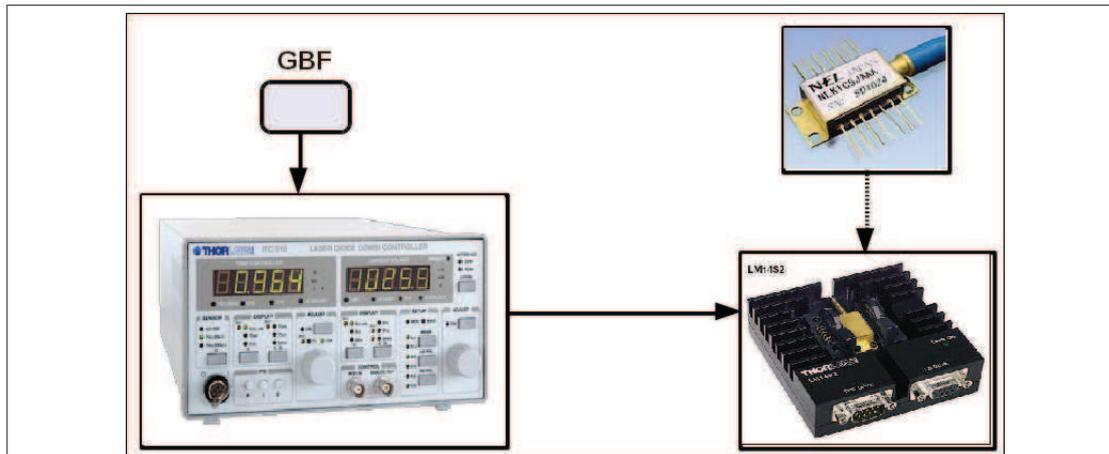


FIGURE 4.4 – Système de contrôle de la diode laser.

La diode laser fibrée est directement connectée à un support 14 pin de Thorlabs. Le driver est connecté au support afin de contrôler le courant fourni à la diode ainsi que la température par la résistance de l'élément TEC du laser. Un générateur de fonction permet de moduler l'intensité du laser par l'intermédiaire du driver, ainsi un balayage de la longueur d'onde d'émission du laser est effectuée à 10 Hz.

La source laser utilisée est une diode DFB fibrée NLK1E5GAAA de NTT Electronics de type "*butterfly*". La longueur d'onde centrale d'émission se situe à 1435,25 nm pour une largeur spectrale typique de 2 MHz. La fréquence laser est accordable sur 5 nm par contrôle de l'intensité et de la température de la diode. La diode est contrôlée en ce sens par le driver ITC510 de Thorlabs par le biais du support LM14S2. On peut ainsi régler la résistance de l'élément TEC<sup>2</sup>, c'est à dire la température de fonctionnement de la diode, ainsi que l'intensité du courant alimentant la diode pour accorder la longueur d'onde d'émission et la balayer.

#### 4.2.1.1 Profil de propagation du faisceau

La diode laser fibrée est directement connectée à un collimateur. Le profil de propagation du faisceau a été établi en utilisant la méthode de la lame de rasoir [?]. Cette méthode consiste à mesurer l'intensité laser à différentes distances du collimateur alors que le faisceau est progressivement masqué par une lame fine,

2. Thermo Electric Controller

de type lame de rasoir afin d'éviter une diffraction inégale, positionnée sur une platine de translation à résolution micrométrique (figure 4.5).

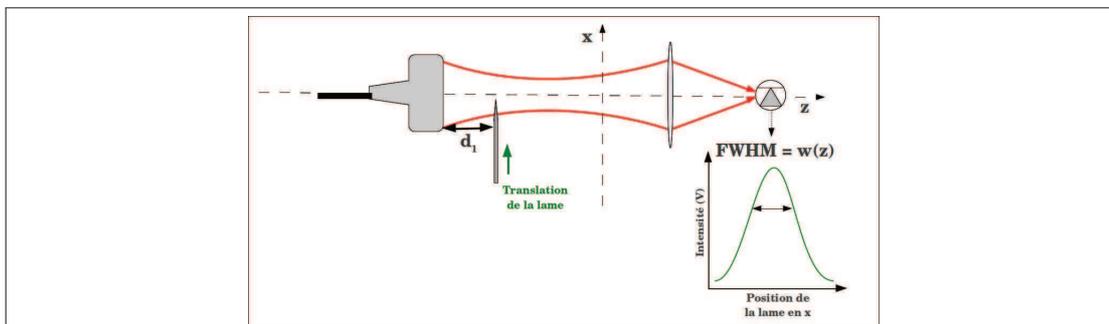


FIGURE 4.5 – Méthode de la lame de rasoir pour établir le profil de propagation d'un faisceau Gaussien.

On effectue donc des mesures à différentes positions le long de l'axe optique,  $z$ , et on obtient la dimension transverse du faisceau,  $w(z)$ , pour chacune de ces positions (figure 4.6).

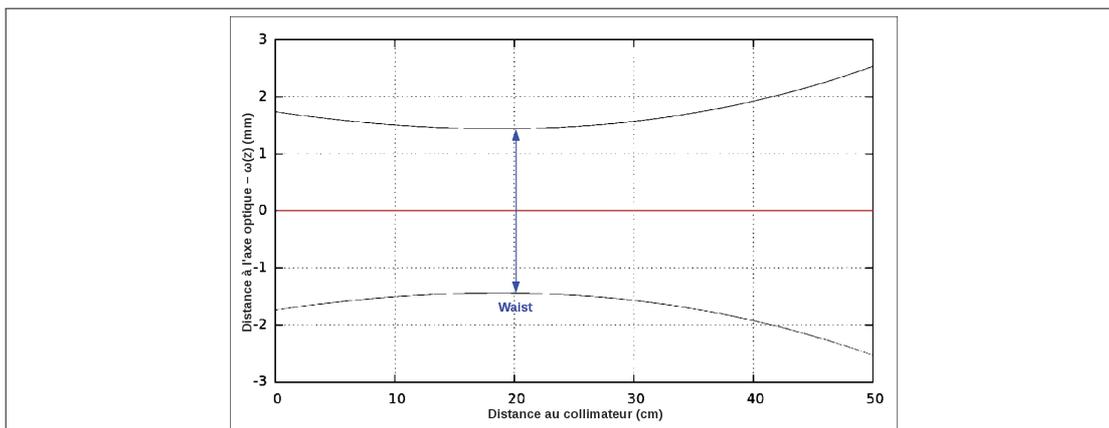


FIGURE 4.6 – Évolution de la propagation du faisceau laser en sortie de collimateur.

La position du waist est ainsi estimée se trouver à 20 cm du collimateur.

#### 4.2.1.2 Évolution de l'émission laser

L'étude de l'évolution de la puissance et de la longueur d'onde d'émission laser a été effectuée en utilisant un analyseur de spectre. Pour cela, la résistance du module TEC et l'intensité fournie à la diode ont été scannées avec soin (figure 4.7). Ceci permet une première estimation de la fréquence d'émission laser. Une parfaite

correspondance entre la variation d'intensité et la fréquence n'est cependant pas de mise selon les conditions expérimentales.

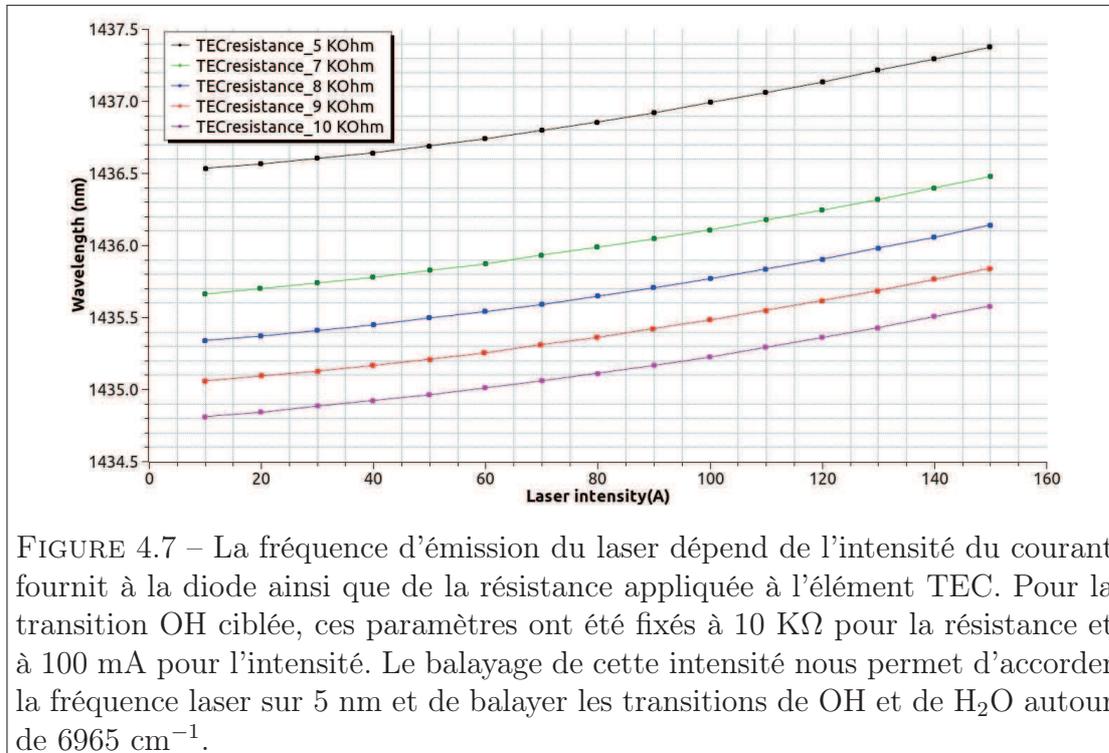
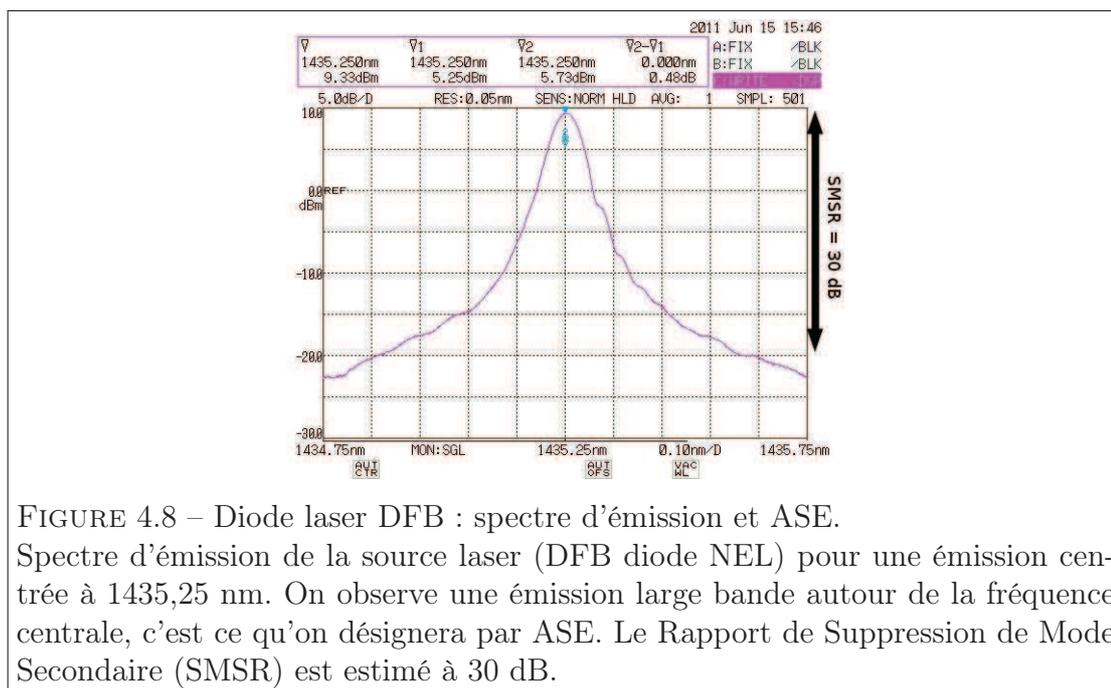


FIGURE 4.7 – La fréquence d'émission du laser dépend de l'intensité du courant fournit à la diode ainsi que de la résistance appliquée à l'élément TEC. Pour la transition OH ciblée, ces paramètres ont été fixés à 10 K $\Omega$  pour la résistance et à 100 mA pour l'intensité. Le balayage de cette intensité nous permet d'accorder la fréquence laser sur 5 nm et de balayer les transitions de OH et de H<sub>2</sub>O autour de 6965 cm<sup>-1</sup>.

### 4.2.1.3 Emission Spontanée Amplifiée (ASE)

La composante ASE d'une source laser correspond aux photons émis spontanément sur l'ensemble de la courbe de gain du milieu amplificateur (figure 4.8). Si cette émission spontanée reste de faible intensité, il s'agit toutefois de fréquences non souhaitées participant au "background" large bande du signal. Le détecteur en sortie de cavité intégrant l'intensité totale interprétera donc l'ASE comme un "offset". Dans le cas particulier de la spectroscopie d'absorption, l'ASE ne participant pas à l'absorption, il est donc important d'en déterminer la contribution dans le signal en sortie de cavité.



## 4.2.2 Cavité optique

La cavité optique est l'élément clé du dispositif développé dans ce travail. Comme présenté dans la section 3.2, les paramètres décisifs qui détermineront la sensibilité de l'instrument sont la réflectivité des miroirs qui constituent la cavité ainsi que la longueur de la cavité en accord avec la relation 3.15 sur la stabilité d'un résonateur.

### 4.2.2.1 Cellule

La cellule utilisée est un tube inox de 50 cm de longueur et de 3 cm de diamètre dont les parois intérieures possèdent un revêtement en quartz afin de limiter les interactions avec les composés injectés (Los Gatos Research, CRDS cavity). Les miroirs sont disposés de part et d'autre de la cellule sur des supports pourvus de vis de réglage tripode. Un des support est équipé de vis PZT afin de permettre le balayage micrométrique de la longueur de la cavité.

### 4.2.2.2 Miroirs

Nous avons utilisé deux miroirs sphériques de 1 pouce de diamètre et de rayon de courbure 1 m pour une géométrie sphérique de la cavité.

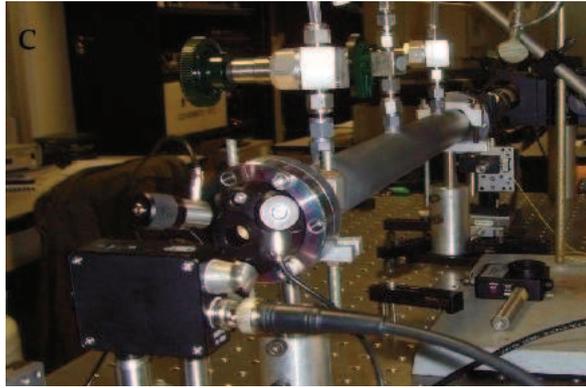


FIGURE 4.9 – Photo de la cavité utilisée pour l'OA-ICOS.

Les miroirs doivent être protégés et régulièrement nettoyés pour éviter la pollution par les poussières et autres molécules. Il est également conseillé de protéger les miroirs par un faible flux de gaz neutre (azote) pour éviter tout dépôt sur leur surface (figure 4.10). L'altération de la surface des miroirs entraîne une perte de signal conséquente. Or, la faible amplitude du faisceau en sortie de cavité ne doit pas souffrir de pertes additionnelles pour atteindre une meilleure sensibilité de la technique employée.

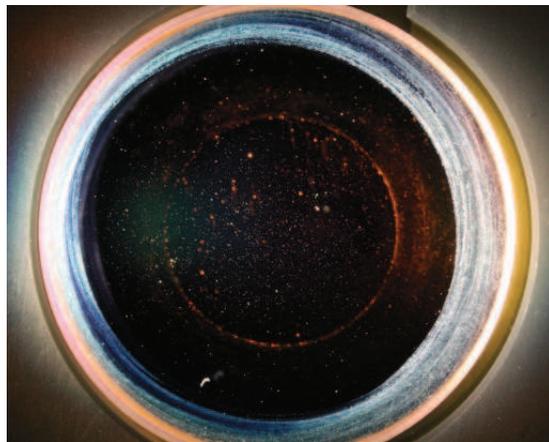
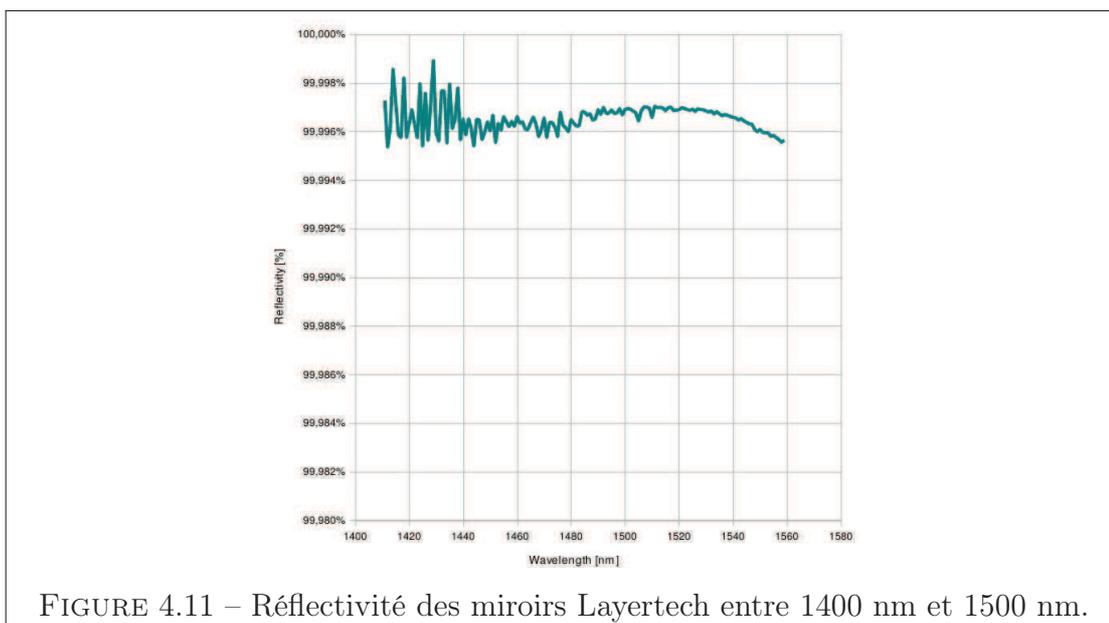


FIGURE 4.10 – Résultat d'une inspection visuelle par microscopie d'un miroir dont la surface a été endommagée par des poussières de quartz.

Le nettoyage des miroirs peut se faire par l'application d'éthanol pur sur un papier optique disposé sur la surface. La réflectivité des miroirs, supérieure à 99,996 % à 1435 nm, a été mesurée par la méthode CRDS par le fournisseur Layertech (figure 4.11) après le nettoyage des surfaces par ultrasons.



#### 4.2.2.3 Finesse et Intervalle Spectral Libre (FSR)

La cavité utilisée possède un intervalle spectral libre  $\nu_{\text{FSR}} \simeq 300$  MHz pour une longueur de cavité de 50 cm. La réflectivité théorique des miroirs donne une finesse de  $F \simeq 78500$ . Cependant, si le FSR peut effectivement être mesuré facilement, il n'en est pas de même pour la finesse de la cavité.

La réflectivité des miroirs peut varier dans le temps, à cause de la pollution notamment. De plus, un mauvais alignement de la cavité peut également dégrader la finesse, dans le sens où celle-ci est basée sur un réglage théoriquement parfait. Afin de déterminer la finesse d'une cavité, il faut donc préalablement calibrer le système et en déduire la réflectivité effective des miroirs, donc le nombre d'allers-retours effectué par le faisceau dans la cavité.

### 4.2.3 Détection et acquisition du signal OA-ICOS

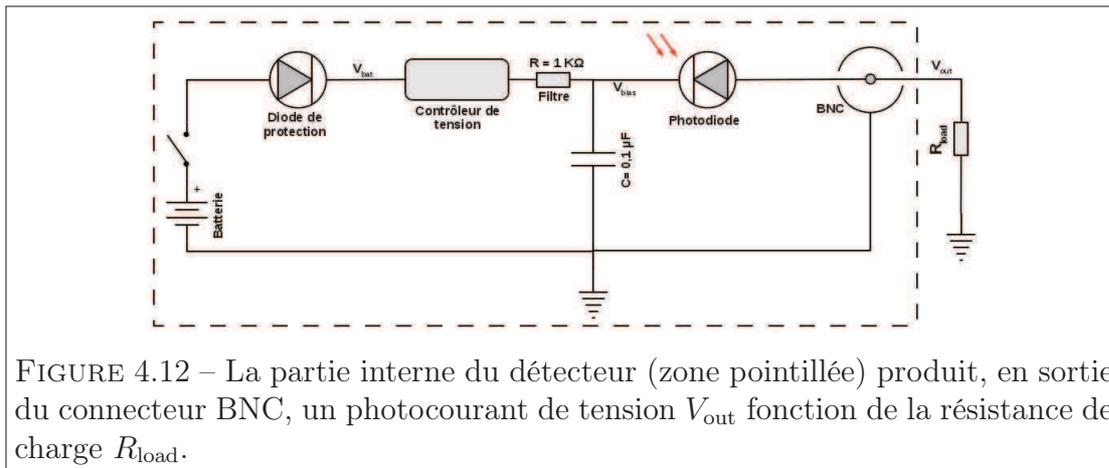
Dans tout système de métrologie, la partie détection et acquisition est la plus importante. Dans notre cas, nous devons opter pour une détection sensible dans le proche infrarouge et avec un temps de réponse capable de détecter les variations dans l'intensité des modes transmis par la cavité.

#### 4.2.3.1 Détecteur

Les performances d'un photodétecteur sont caractérisés par plusieurs paramètres intrinsèques que sont la bande passante,  $f_{\text{BW}}$ , la réponse spectrale,  $\mathcal{R}(\lambda)$

(la sensibilité de la réponse à une longueur d'onde donnée  $[A/W]$ ) et le NEP<sup>3</sup> (la puissance minimum détectable pour une intégration d'une seconde  $[W/\sqrt{Hz}]$ ).

En sortie de cavité, le faisceau transmis est focalisé sur la surface sensible du détecteur (Thorlabs DET10C). Lorsque les photons impactent la surface sensible du photodétecteur, le courant généré est proportionnel à la puissance incidente. Le courant de sortie étant de faible intensité ( $\mu A$ ) il est nécessaire de passer par un circuit amplificateur. Dans notre cas, le photocourant est directement récupéré en sortie de la diode.



Afin de pouvoir visualiser la tension correspondante il est donc nécessaire de coupler la sortie à une résistance de charge,  $R_{load}$ . La valeur de la tension en sortie,  $V_{out}$  est fonction de la puissance du faisceau incident,  $P$ , de la réponse spectrale,  $\mathcal{R}(\lambda)$ , et de la résistance de charge,  $R_{load}$  avec :

$$V_{out} = P \times R_{load} \times \mathcal{R}(\lambda). \quad (4.3)$$

En augmentant la résistance de charge on peut donc détecter de faibles intensités de photocourant. Cependant, la bande passante du détecteur (donc son temps de réponse,  $t_r = 0,35/f_{BW}$ ) s'en trouvent également impactés :

$$f_{BW} = \frac{1}{2\pi C_j \mathcal{R}_{load}}, \quad (4.4)$$

où  $C_j$  (F) est la capacité de la diode.

Les caractéristiques du détecteur sont données dans le tableau 4.1.

3. NEP : Noise Equivalent Power.

Détecteur	-	InGaAs
Surface sensible	-	0,8 mm <sup>2</sup>
Bande spectrale	$\Delta$	700 nm - 1800 nm
Pic de sensibilité	$\lambda_p$	1550 nm
Réponse spectrale (à 1500 nm)	$\mathcal{R}(\lambda)$	0,95 A/W (typ.)
Capacité de la photodiode	$C_j$	40 pF
Temps de réponse	$t_r$	10 ns (min.)
NEP (1550 nm)	NEP	$2,45 \times 10^{-14} W/\sqrt{Hz}$
Tension de sortie	$V_{out}$	0 à 5 V

TABLE 4.1 – Caractéristiques électriques du photodétecteur DET10C de Thorlabs (données constructeur).

#### 4.2.3.2 Acquisition

La photodiode opère à une bande passante lui permettant de détecter les fluctuations rapides de l'intensité d'un signal, comme c'est le cas pour les modes de transmission de la cavité. Le système d'acquisition, caractérisé par son taux d'échantillonnage et sa vitesse de processeur, doit permettre l'enregistrement de ces fluctuations.

Nous avons principalement utilisé un oscilloscope Lecroy WaveSurfer 104 MXs-A. Le système d'acquisition est donc caractérisé par sa bande passante,  $f_{BW}$  et son taux d'échantillonnage,  $\tau_s$ . Un autre paramètre important, surtout pour les études de stabilité par variance d'Allan, est la vitesse d'écriture en mémoire. Cette dernière justifie souvent l'utilisation d'une carte d'acquisition reliée à un ordinateur.

L'oscilloscope utilisé possède une bande passante à 500 MHz pour une impédance d'entrée à 1 M $\Omega$  et un taux d'échantillonnage jusqu'à 5 GS/s avec 10 Mpts/canal. Dans les conditions expérimentales, avec un balayage de la longueur d'onde à 10 Hz, nous pouvons donc enregistrer 100 000 points par seconde, soit 10 spectres de 10000 points chacun. Nous utiliserons ces caractéristiques pour le calcul du NEAS (équation 2.15).

Cet appareil nous permet une visualisation directe du spectre pour les réglages du système et de récupérer les données sur support amovible afin de procéder aux traitements et analyses sur ordinateur (figure 4.13).

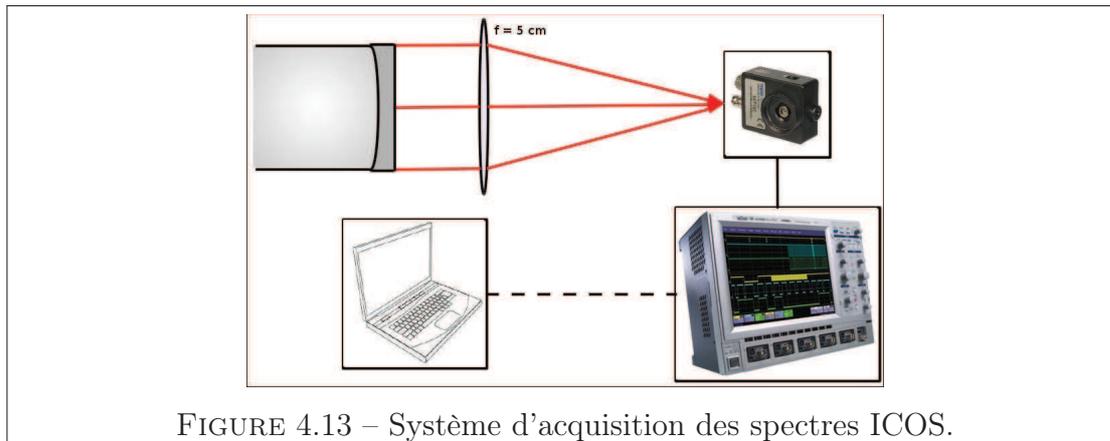


FIGURE 4.13 – Système d’acquisition des spectres ICOS.

#### 4.2.4 Mise en place du dispositif

Le réglage du système OA-ICOS nécessite trois étapes. La première étape consiste à régler le parallélisme des deux miroirs à l’aide d’un laser He-Ne. La seconde étape est l’injection du faisceau de la diode laser DFB dans l’axe de la cavité afin d’exciter les modes  $\text{TEM}_{(0,0)}$ . Elle permet d’affiner le positionnement des miroirs. Enfin, la dernière étape consiste à passer progressivement à une injection hors de l’axe de la cavité en observant l’évolution du signal OA-ICOS.

##### 4.2.4.1 Réglage de la cavité

Le réglage de la cavité est déterminant pour la mise en œuvre de techniques CEAS. La première étape consiste à positionner les miroirs de façon à ce qu’ils soient parfaitement parallèles. Afin d’effectuer ce pré-réglage, on dispose d’un laser He-Ne émettant à 633 nm, dans le visible. On s’assure que le faisceau passe bien au centre de la cavité avant de placer le miroir de sortie dans son support. A ce stade, on doit impacter le miroir en son centre et orthogonalement. Pour le vérifier, on repère les réflexions occasionnées par les deux faces du miroir : elles doivent se superposer sur le retour du faisceau et ainsi former une première figure d’interférence, composée de cercles concentriques tantôt lumineux, tantôt sombres, classique d’un Fabry-Pérot (le Fabry-Pérot est constitué ici des deux surfaces du miroir).

Une fois le miroir arrière correctement positionné, on place le miroir d’entrée dans son support et on répète l’opération précédente pour superposer les réflexions sur ses deux faces. On arrive alors à un réglage grossier où les multiples réflexions sur les faces avant et arrière des deux miroirs se superposent. Pour arriver à un système d’interférence en sortie de cavité suivant parfaitement une figure de Bessel,

on peut être amené à affiner le réglage de l'orientation des deux miroirs (figure 4.14).

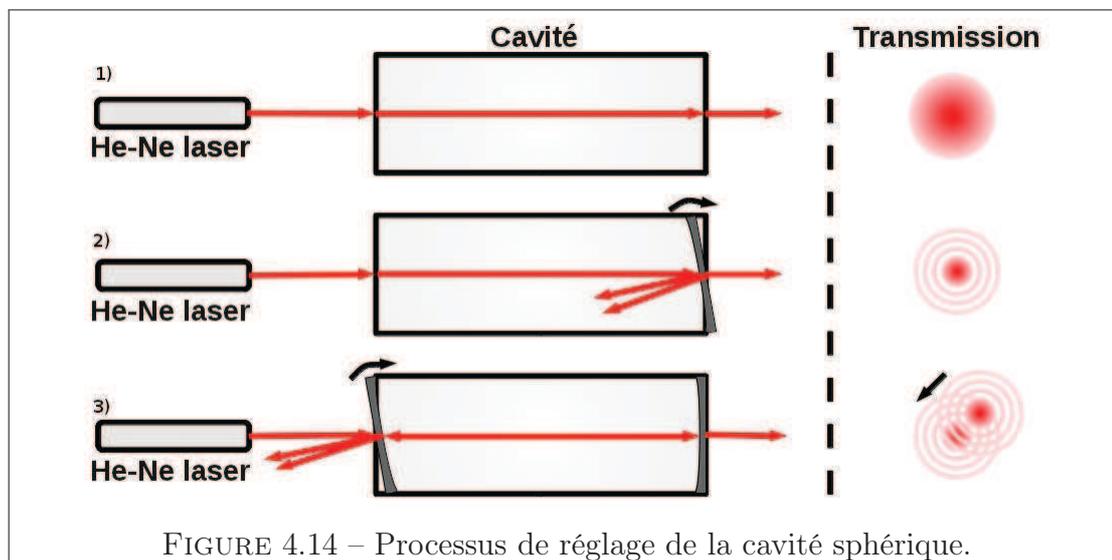


FIGURE 4.14 – Processus de réglage de la cavité sphérique.

#### 4.2.4.2 Couplage du faisceau laser

Une fois la cavité parfaitement alignée, on met en place le collimateur fibré connecté à la diode DFB. Le couplage du faisceau dans l'axe de la cavité est repéré en sortie de cavité par la détection des modes de transmission. On a pour cela la possibilité entre balayer la longueur de la cavité sur un intervalle spectral libre (ou davantage) et balayer la fréquence laser sur une faible amplitude.

Dans notre cas, nous envoyons un signal triangulaire de  $1\text{ V}_{pp}$  à  $10\text{ Hz}$  sur le contrôleur des vis piézoélectriques de façon à déplacer le miroir sans affecter l'alignement de ce dernier. Ceci nous permet de scanner la longueur de la cavité sur environ deux  $\nu_{\text{FSR}}$  à une fréquence  $\nu_{\text{laser}}$  fixe. On observe alors l'intensité transmise, composée d'un niveau continu (contribution de l'ASE et d'une partie du faisceau directement transmise sans être couplée) et des modes  $\text{TEM}_{(m,n)}$ .

La première remarque à faire est de constater l'instabilité mécanique du système. Si le signal visualisé sur l'oscilloscope est correctement triggé sur la rampe du générateur de fonction, on observe toutefois une forte fluctuation de l'intensité des modes dans le temps ainsi qu'une dérive lente de la position du miroir arrière à la longueur de résonance.

L'approche du réglage dans l'axe se visualise nettement lorsque l'on arrive à minimiser, puis à supprimer les modes transverses d'ordre supérieur et à maximiser les seuls modes  $\text{TEM}_{(0,0)}$ . On observe toutefois des modes d'ordres supérieurs à des intensités négligeables comme le montre la figure 4.15.

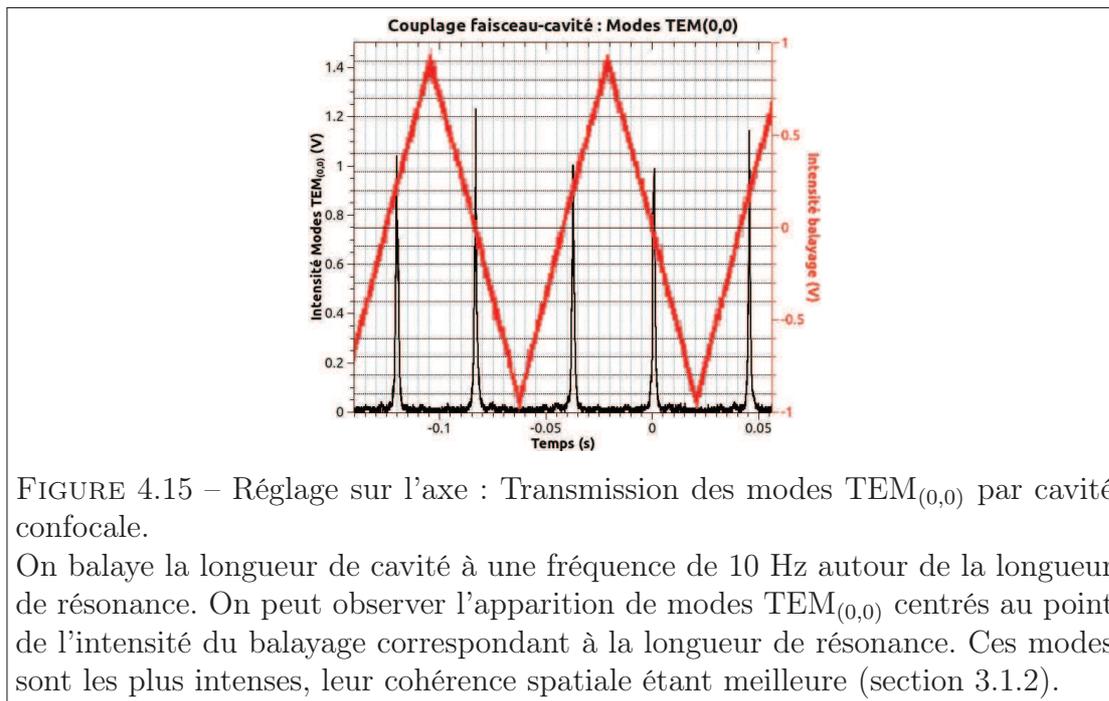


FIGURE 4.15 – Réglage sur l'axe : Transmission des modes  $TEM_{(0,0)}$  par cavité confocale.

On balaye la longueur de cavité à une fréquence de 10 Hz autour de la longueur de résonance. On peut observer l'apparition de modes  $TEM_{(0,0)}$  centrés au point de l'intensité du balayage correspondant à la longueur de résonance. Ces modes sont les plus intenses, leur cohérence spatiale étant meilleure (section 3.1.2).

#### 4.2.4.3 Passage en "off-axis"

Le faisceau laser est progressivement décalé de l'axe de la cavité. On observe l'apparition de modes d'ordres supérieurs conformément aux explications données par Herriot et Kogelnik [?, ?] décrites dans la section 3.3.2. L'intensité de ces modes est moindre mais les fluctuations dans leurs intensités sont moins importantes (figure 4.16). Cela est dû au passage en résonance de la fréquence laser sur un peigne plus dense de modes de cavité.

En se mettant suffisamment hors de l'axe, on va progressivement exciter des modes d'ordres élevés et réduire le SNR du signal ICOS. L'équilibre consiste à optimiser l'injection hors d'axe pour se trouver en condition ré-entrante [?] et augmenter ainsi la longueur de parcours intra-cavité. On balaye la fréquence laser à une fréquence de 10 Hz pour visualiser trois transitions  $H_2O$ . Plus on s'éloigne de l'axe, plus l'intensité du signal et le niveau de bruit diminuent (figure 4.17).

Le collimateur étant monté sur des platines de translation, on peut visualiser directement l'évolution du signal en le déplaçant pas à pas. On balaye la longueur de cavité à une fréquence de 10 Hz pour visualiser les modes de transmission de cette dernière. Plus on s'éloigne de l'axe, plus l'intensité des modes est faible et leur nombre élevé.

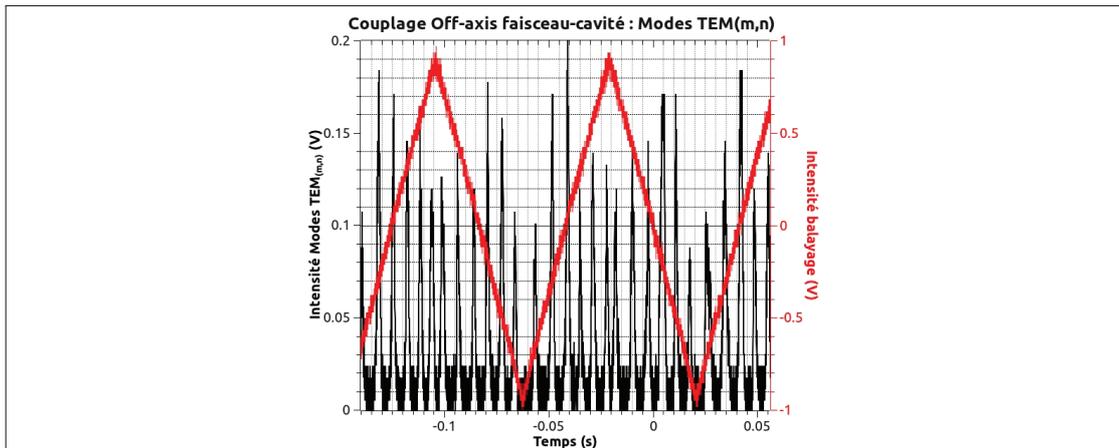


FIGURE 4.16 – Réglage hors d'axe : Transmission des modes  $TEM_{(m,n)}$  par cavité confocale.

On balaye la longueur de cavité à une fréquence de 10 Hz autour de la longueur de résonance. La résonance a lieu successivement pour les modes  $TEM_{(m,n)}$ .

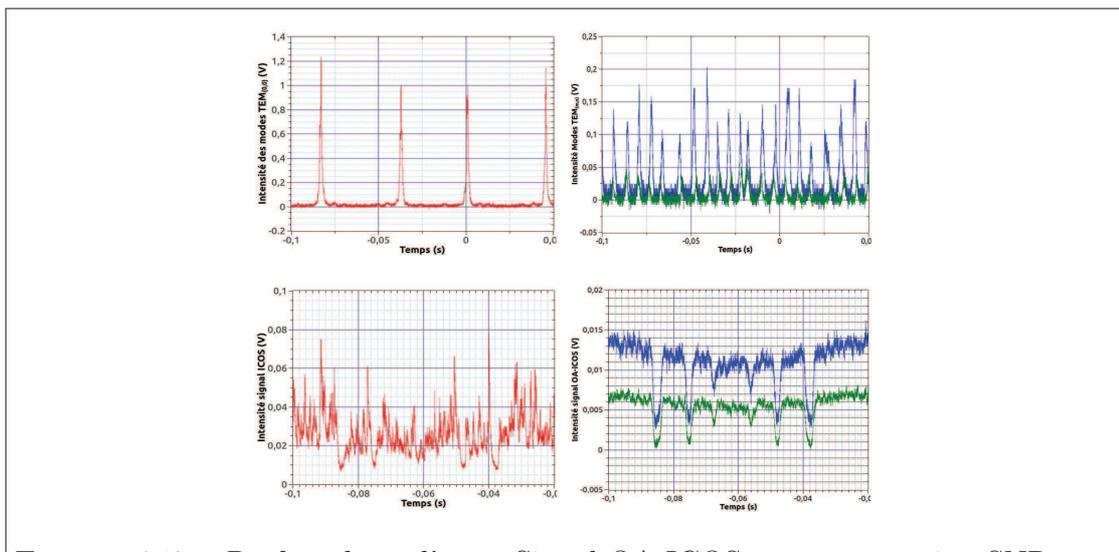


FIGURE 4.17 – Réglage hors d'axe : Signal OA-ICOS et augmentation SNR. En rouge, le spectre correspond à un couplage dans l'axe de la cavité. En bleu, le faisceau est légèrement hors de l'axe à 2,5 mm de l'axe et le spectre obtenu voit son SNR augmenté. En vert, le faisceau est complètement hors de l'axe à 5 mm de l'axe, le SNR atteint sa valeur optimale. Au dessus, on visualise l'excitation des modes de transmission  $TEM_{(m,n)}$  dans chaque situation.

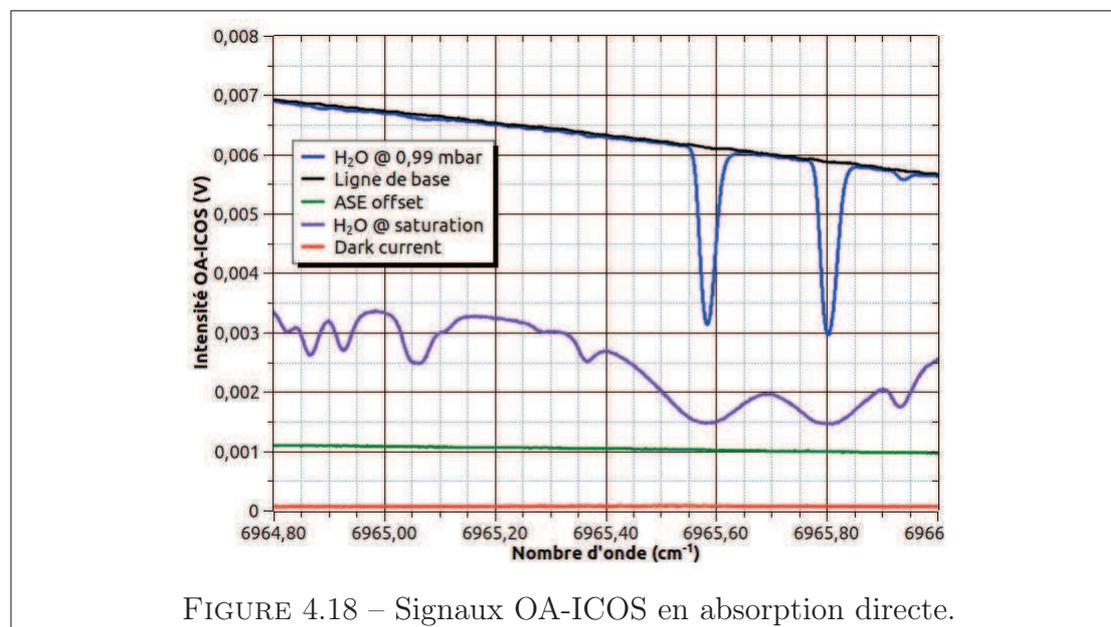
## 4.3 Performances du système OA-ICOS

Le système OA-ICOS développé doit être caractérisé afin d'en déterminer les performances et le potentiel de détection des radicaux OH. Pour effectuer cette métrologie, la première étape est de calibrer le système afin d'en déduire la longueur d'interaction entre le faisceau et l'échantillon. Il est important d'effectuer la calibration sur une transition proche de la transition OH sur laquelle nous allons travailler à  $6965,1931 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3.1 Calibration

Afin de déterminer la longueur parcourue par le faisceau au sein de la cavité, nous devons effectuer une calibration du système. Pour ce faire, une quantité déterminée de vapeur  $\text{H}_2\text{O}$  pure est injectée dans la cellule et le profil d'absorption sur une transition dont l'intensité est connue est enregistré.

Pour cela, la diode laser est contrôlée en température pour une résistance de l'élément TEC à  $10 \text{ K}\Omega$ . Un signal triangulaire à  $10 \text{ Hz}$  et  $1 \text{ Vpp}$  va permettre de balayer l'intensité fournie à la diode laser autour de l'intensité de  $120 \text{ mV}$ . La fréquence d'émission laser est alors balayée de  $6964,80 \text{ cm}^{-1}$  à  $6966 \text{ cm}^{-1}$  permettant d'obtenir un spectre contenant trois transitions  $\text{H}_2\text{O}$  (figure 4.18).



### 4.3.1.1 Détermination des composantes du bruit de fond

Avant de pouvoir effectuer la calibration du système OA-ICOS, il est nécessaire d'estimer la contribution de l'ASE et des rayonnements non couplés à la cavité à l'intensité totale détectée en sortie de cavité.

La composante ASE n'est pas fournie par le constructeur et sa contribution au signal total est estimée en inclinant le miroir de sortie de la cavité afin d'éliminer la résonance du faisceau à cette dernière [?]. On enregistre alors un signal bien supérieur à l'offset du détecteur lorsque le faisceau est coupé (figure 4.18).

La détermination des composantes dues à la transmission d'une partie du rayonnement non couplée à la cavité est plus délicate. Dans le cas d'une injection dans l'axe de la cavité, il est fait l'hypothèse d'un couplage spatial parfait entre le faisceau et la géométrie de la cavité. Ce couplage est assuré par l'étude du profil de propagation du faisceau et sa correction afin que le front d'onde coïncide à la courbure des miroirs de la cavité (section 3.2.5).

Dans le cas d'une injection hors de l'axe optique, il est difficile de parvenir à un couplage spatial aussi parfait. En pratique, la taille effective du waist du faisceau, ainsi que sa position peuvent même être très différents des valeurs optimales calculées pour réussir une adaptation de mode. Ainsi, une partie du rayonnement va simplement effectuer quelques allers-retours au sein du résonateur avant de fuir par les miroirs de la cavité. Cette partie du rayonnement va ainsi rajouter un offset dans le signal détecté en sortie de cavité.

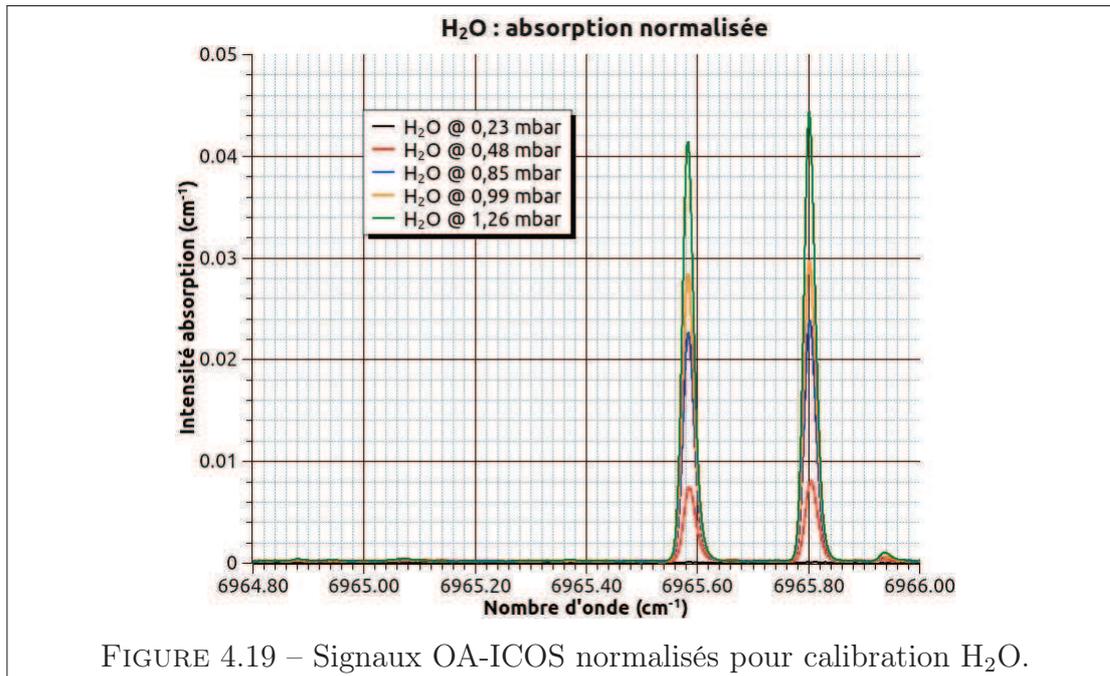
### 4.3.1.2 Calibration avec H<sub>2</sub>O

En tenant compte de la contribution de l'ASE et en estimant la partie du rayonnement transmise sans participer à l'absorption, on peut normaliser les spectres en utilisant la formule ICOS donnée en 3.39. L'intensité d'absorption normalisée,  $I_N$ , s'écrit alors comme suit :

$$I_N = \left( \frac{(I - I_{ASE})}{(I_0 - I_{ASE})} - 1 \right) / L, \quad (4.5)$$

où  $I$  correspond à l'intensité du signal OA-ICOS comprenant les transitions H<sub>2</sub>O,  $I_0$  étant la ligne de base et  $I_{ASE}$  l'intensité transmise par la cavité une fois le miroir arrière désaligné (cf. section 4.2.1.3).

La calibration est effectuée sur une seule des transitions H<sub>2</sub>O visibles sur les spectres de la figure 4.19. En effet, afin de pouvoir étudier les spectres en présence de OH, il nous faut travailler à une fréquence où il n'y a pas d'interférence sur le profil de raie.

FIGURE 4.19 – Signaux OA-ICOS normalisés pour calibration H<sub>2</sub>O.

La transition à  $6965,5843 \text{ cm}^{-1}$  est trop proche d'une transition OH à  $6965,5676 \text{ cm}^{-1}$ . L'étude portera donc sur la raie centrée en  $6965,8023 \text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité est de  $1,452 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$ .

Pour chaque pression, un profil d'interpolation de type Voigt est utilisé [?] afin d'en déduire la réflectivité effective des miroirs, c'est à dire la longueur d'interaction faisceau-milieu  $L_{\text{eff}} = L/(1 - R)$  (figure 4.21).

Le système développé permet une longueur d'interaction supérieure au kilomètre ( $1263 \pm 0,5 \text{ m}$ ) entre le faisceau et le milieu. La réflectivité effective des miroirs est calculée à 99,96%. Cette valeur, inférieure à la calibration du fabricant (99,996%) est due à deux problématiques.

D'une part, lors de multiples utilisations et réglages comportant une manipulation directe des miroirs, puis enfin par simple exposition aux gaz injectés dans la cavité, la surface des miroirs se trouve régulièrement pollués.

Ensuite, du fait de la bande passante du détecteur réduite en raison de l'utilisation d'une impédance de charge à  $1 \text{ M}\Omega$ , nécessaire à la visualisation des faibles intensités du signal OA-ICOS, le profil des raies observées est légèrement déformé. Ceci implique un résidu élevé du fit, que ce soit Voigt, Gaussien ou Lorentzien.

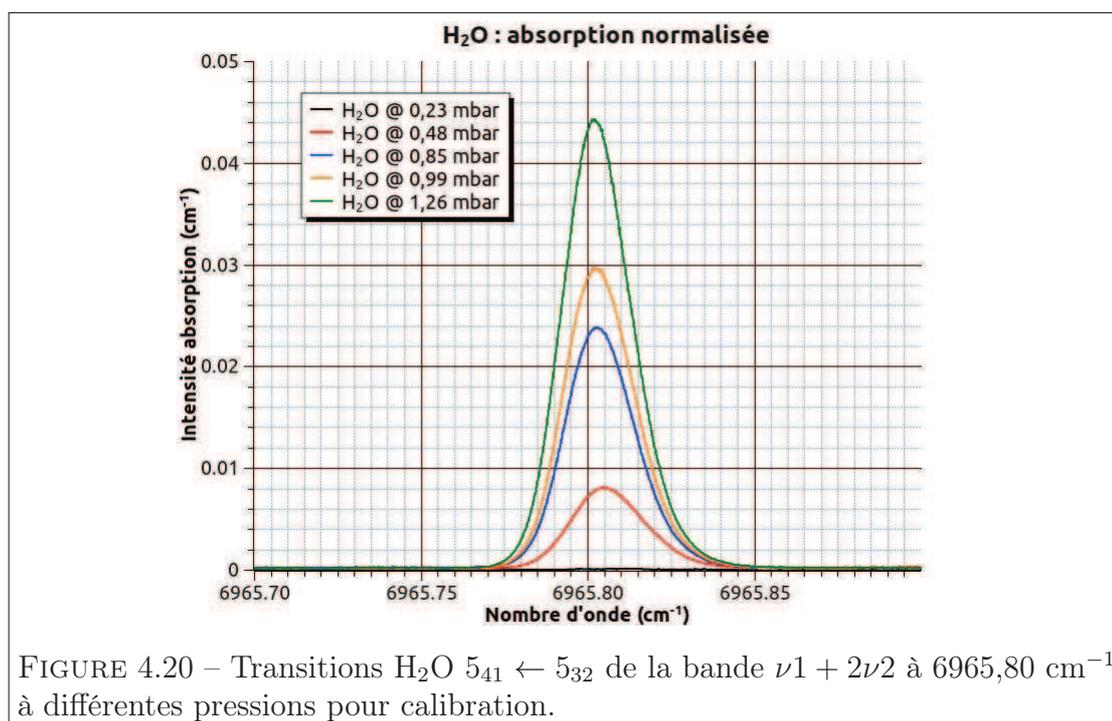


FIGURE 4.20 – Transitions H<sub>2</sub>O 5<sub>41</sub> ← 5<sub>32</sub> de la bande  $\nu_1 + 2\nu_2$  à 6965,80 cm<sup>-1</sup> à différentes pressions pour calibration.

### 4.3.2 Détection de OH

Pour évaluer les performances du système OA-ICOS développé, un flux de vapeur H<sub>2</sub>O pure à quelques mbar est injecté en continu dans la cavité micro-onde. La décharge micro-onde ionise la vapeur d'eau et produit des radicaux OH qui sont envoyés à la cavité ICOS par l'intermédiaire d'un tube en quartz inséré dans la cavité micro-onde. Le spectre OA-ICOS résultant (figure 4.22) comporte alors les transitions OH et H<sub>2</sub>O présentées en section 4.1.1.

La concentration en OH est calculée après normalisation du spectre et la définition du profil d'absorption intégré de la transition à 6965,1931 cm<sup>-1</sup>. La qualité du fit utilisé est d'une importance cruciale pour la détermination de la concentration générée. Une façon de caractériser les performances d'un profil d'absorption est le résidu  $1\sigma$  entre le profil d'absorption et le fit (figure 4.23).

La génération de radicaux OH est réalisée en continu. La production de OH, assurée par la source micro-onde à 75 W sur de l'eau pure à l'état de vapeur, dépend de la distance entre la cavité micro-onde et l'embouchure d'injection, ainsi que de la position du tube de quartz par rapport à la décharge.

Une étude des pertes effectuée en collaboration avec W. Zhao par mesure de OH par l'intermédiaire de la Spectroscopie par Rotation Faraday (FRS) [?], met en évidence une diminution d'un facteur 8 de l'intensité d'absorption sur une longueur de 2 cm de tube quartz.

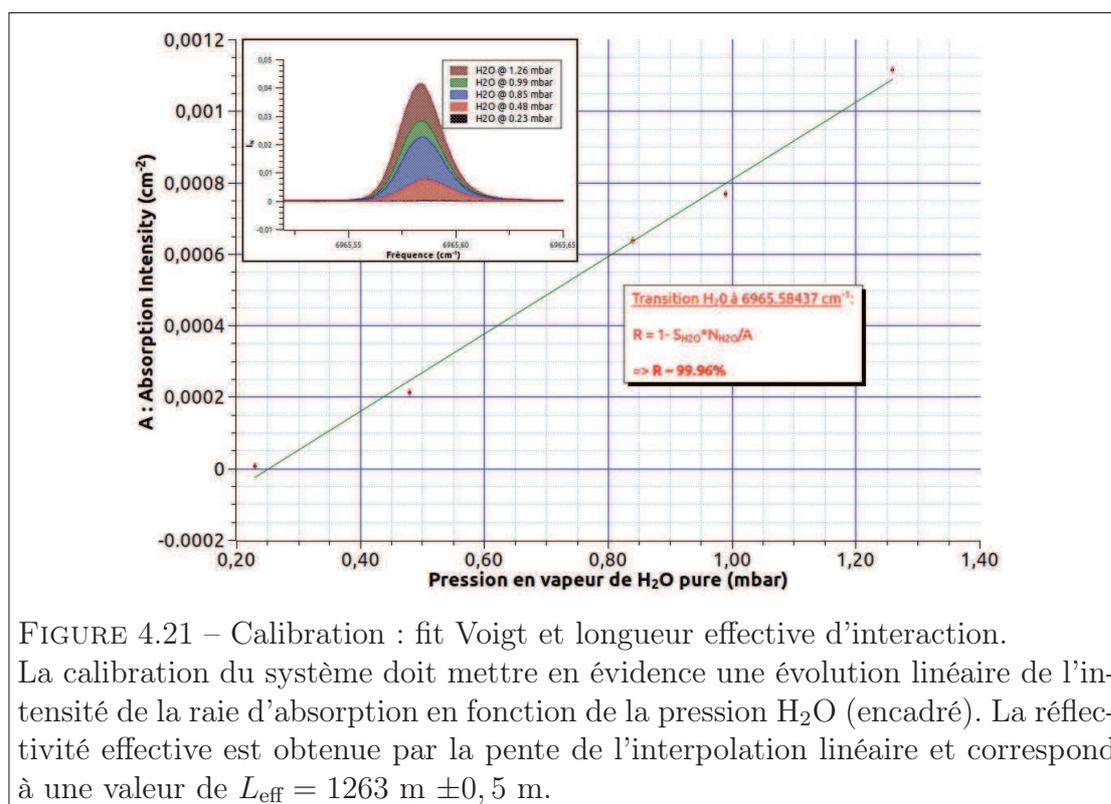


FIGURE 4.21 – Calibration : fit Voigt et longueur effective d’interaction.

La calibration du système doit mettre en évidence une évolution linéaire de l’intensité de la raie d’absorption en fonction de la pression H<sub>2</sub>O (encadré). La réflectivité effective est obtenue par la pente de l’interpolation linéaire et correspond à une valeur de  $L_{\text{eff}} = 1263 \text{ m} \pm 0,5 \text{ m}$ .

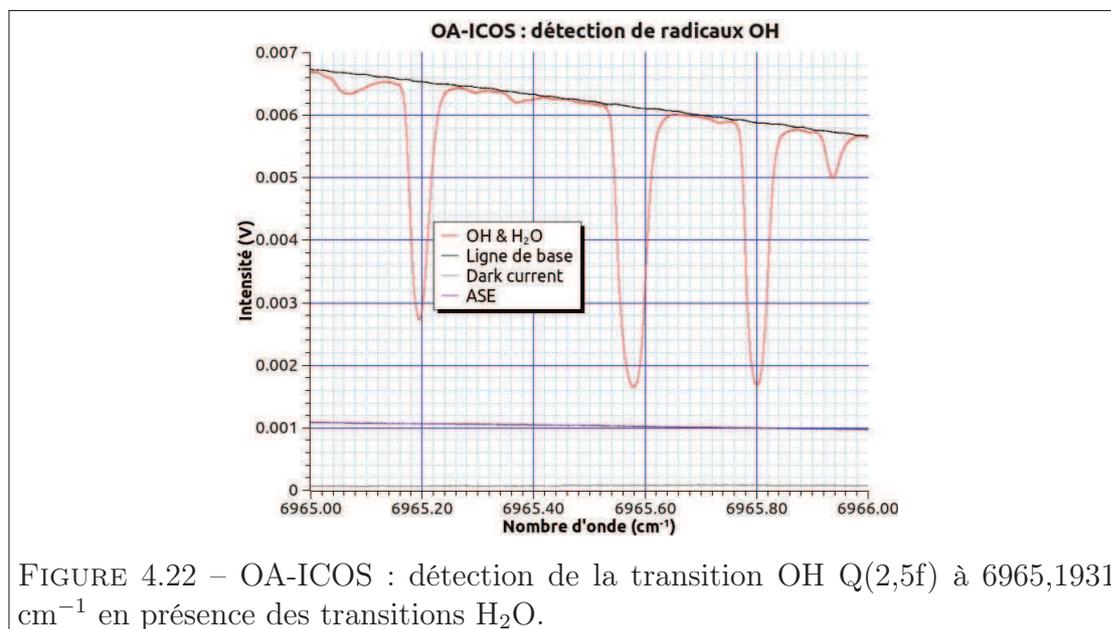


FIGURE 4.22 – OA-ICOS : détection de la transition OH Q(2,5f) à 6965,1931 cm<sup>-1</sup> en présence des transitions H<sub>2</sub>O.

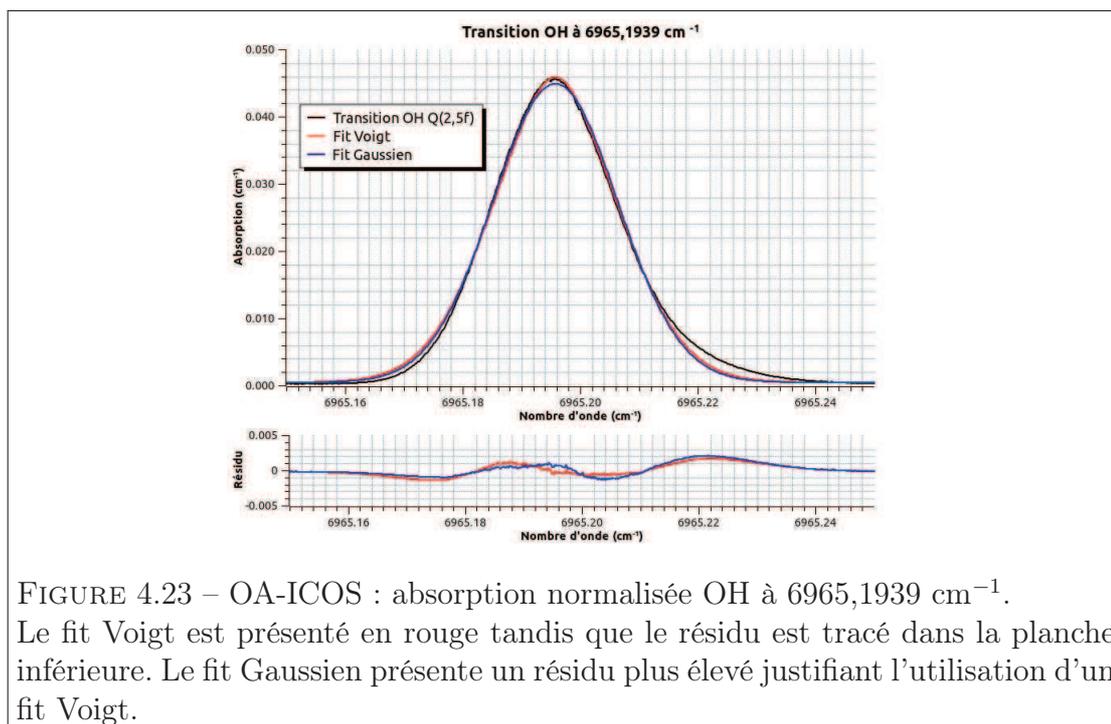


FIGURE 4.23 – OA-ICOS : absorption normalisée OH à  $6965,1939 \text{ cm}^{-1}$ . Le fit Voigt est présenté en rouge tandis que le résidu est tracé dans la planche inférieure. Le fit Gaussien présente un résidu plus élevé justifiant l'utilisation d'un fit Voigt.

La concentration maximale en radicaux OH se situe à l'endroit où se produit la dissociation appelée glow. La concentration de OH en aval de la décharge, l'afterglow, diminue progressivement par recombinaison et interaction avec les parois.

### 4.3.3 Performances

L'injection d'un flux de vapeur d'eau pure pour une pression intra-cavité de 1,3 mbar associée à une puissance micro-onde de 75 W permet la génération d'une quantité de  $7,2 \times 10^{13} \text{ OH /cm}^3$ . Cette concentration est mesurée d'après l'intensité du profil d'absorption selon la formule ICOS. Elle est donnée à titre indicatif dans des conditions de production particulières et n'est pas absolue. Une telle concentration se rapproche des quantités que l'on peut observer dans des problèmes de combustion ou de plasma et est très supérieure à celles rencontrées dans l'atmosphère. Cependant, elle permet de déterminer la performance du système en terme de SNR, de  $\text{MDA}_{\text{pp}}$  et de NEAS.

#### 4.3.3.1 Signal sur bruit

La première mesure des performances du système OA-ICOS, facilement accessible depuis le spectre normalisé de la transition de OH présentée dans la figure 4.23 est le SNR. L'intensité de la raie est rapporté à la déviation standard de la

ligne de base pour une pression dans la cavité inférieure à 2 mbar. Le résultat est de 345. Ce SNR nous permet d'évaluer la limite de détection à  $2,1 \times 10^{11}$  OH/cm<sup>3</sup> pour 100 secondes d'acquisition (1000 spectres moyennés). Cette sensibilité, comparable à celle obtenue par LIF à basse pression, reste insuffisante pour les applications atmosphériques où les concentrations en radicaux OH sont de l'ordre de  $10^6$  OH/cm<sup>3</sup>.

### 4.3.3.2 NEAS

Une autre mesure intéressante pour caractériser les performances d'un spectromètre est le NEAS. Cette valeur permet de définir la variation d'absorption minimale détectable par le système (cf. 2.3.3). Afin de calculer le NEAS du système OA-ICOS développé, le bruit RMS est utilisé comme facteur  $\Delta P/P$ . Les performances du système de détection nous permettent l'acquisition de 10 spectres de 10000 points par seconde pour 1000 spectres moyennés.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication<sup>4</sup>. Les performances de notre système OA-ICOS sont comparées à celles de systèmes similaires dans le tableau 4.2. On s'aperçoit que pour améliorer le NEAS on peut envisager une augmentation de la longueur effective d'interaction ( $L_{\text{eff}}$ ) ainsi qu'une réflectivité  $r$  plus élevée.

Ref.	$\lambda$ (nm)	(1-r) (ppm)	$L_{\text{eff}}$ (m)	NEAS (cm <sup>-1</sup> × Hz <sup>-1/2</sup> )	$\text{MDA}_{pp}$ (Hz <sup>-1/2</sup> )
Engel et al. (2006) [?]	1565	40	27500	$2,7 \times 10^{-12}$	$7,4 \times 10^{-6}$
Baer et al. (2002) [?]	1565	165	4200	$3,1 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-5}$
<b>Cui et al. (2011) [?]</b>	<b>1435</b>	<b>396</b>	<b>1263</b>	<b><math>1,0 \times 10^{-10}</math></b>	<b><math>1,3 \times 10^{-5}</math></b>
Zhao et al. (2007) [?]	1573	4400	68	$5,0 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-5}$
Kasyutich et al. (2006) [?]	1605	160	1400	$3,9 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-5}$

TABLE 4.2 – NEAS du système OA-ICOS : situation comparée aux performances des systèmes OA-ICOS présentés dans différents travaux.

4. Cui et al., Photonic sensing of the atmosphere by absorption spectroscopy. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2011 [?].



## 4.4 Conclusion

*Le système OA-ICOS développé repose sur le couplage d'une diode laser fibrée (DFB) émettant dans le proche infrarouge ( $\sim 1435\text{nm}$ ) au sein d'une cavité optique haute finesse. La cavité est de type sphérique, composée de deux miroirs à haute réflectivité (99,96 %) de 1 m de rayon de courbure.*

*Le parcours d'interaction du faisceau avec le milieu atteint 1263 m. Le couplage hors de l'axe permet d'obtenir un NEAS de  $1,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \times \text{Hz}^{-1/2}$ , soit une limite de détection de  $2,1 \times 10^{11} \text{ OH / cm}^3$  pour 100 secondes d'acquisition (1000 spectres moyennés).*

*La difficulté majeure de la technique réside en sa calibration. Il y a en effet une incertitude sur la longueur d'interaction effective. Cela est dû à la difficulté d'estimer les contributions du faisceau laser susceptibles d'être transmises par la cavité sans participer à l'absorption.*

*La sensibilité du système OA-ICOS développé peut encore être améliorée. D'après le chapitre 2, la seconde façon d'augmenter la sensibilité d'un système spectroscopique par absorption, outre augmenter la longueur d'interaction, est de diminuer le bruit dans le signal.*

*Dans les chapitres 5 et 6, nous présenterons la spectroscopie par modulation de longueur d'onde et la stabilisation de la puissance laser qui ont été implémentées dans le système OA-ICOS pour augmenter le SNR et nous permettre une limite de détection de OH plus basse.*



## OA-ICOS : amélioration de sensibilité par modulation de longueur d'onde (WM-OA-ICOS)

*Le dispositif OA-ICOS développé dans le chapitre 4 permet une sensibilité de  $2,12 \times 10^{11}$  radicaux /cm<sup>3</sup> avec un NEAS de  $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>-1</sup>/√Hz. Ces performances sont comparables aux expériences OA-ICOS développées par d'autres groupes mais ne permettent pas d'atteindre les concentrations de radicaux OH en situation atmosphérique ( $\sim 10^5 - 10^6$  OH/cm<sup>3</sup>).*

*La spectroscopie par absorption directe reste limitée en sensibilité par de nombreuses sources de bruit. En effet, le signal est détecté aux basses fréquences où le bruit 1/f est le plus important [?, ?, ?].*

*Afin d'augmenter la sensibilité de tels systèmes il est donc intéressant de décaler la détection à des fréquences plus élevées [?, ?]. En modulant la fréquence du laser en plus de la balayer sur les transitions à observer, l'absorption est codée sur la fréquence de modulation et peut être retrouvée par démodulation.*



## 5.1 Techniques de modulation

On distingue deux types de techniques de modulation en spectroscopie selon la fréquence utilisée. Pour les fréquences de modulation en radio fréquence on parlera de FMS<sup>1</sup>. Pour les fréquences de l'ordre du kHz on parlera de modulation de longueur d'onde (WMS<sup>2</sup>) [?].

Définissons tout d'abord une fréquence adimensionnée,  $x_m$ , comme le rapport entre la fréquence de modulation,  $\omega_m$  et la mi-largeur à mi-hauteur (Half Width at Half Maximum, HWHM) de la transition considérée,  $\omega_{1/2}$  :

$$x_m \equiv \frac{\omega_m}{\omega_{1/2}}. \quad (5.1)$$

On parlera de FMS pour un facteur  $x_m > 1$  tandis que la WMS se référera aux fréquences pour lesquelles  $x_m < 1$ . Les techniques de modulation en spectroscopie offrent, de par leur schéma expérimental et leur principe de fonctionnement, l'accès à des mesures haute sensibilité [?].

En raison d'une détection des harmoniques du signal, les techniques WMS et FMS permettent d'éliminer efficacement les fluctuations dues aux variations dans l'intensité lumineuse ou aux absorptions des fenêtres de la cavité qui sont indépendantes de la fréquence. Ces techniques sont aussi appelées spectroscopie sans "background" et peuvent fournir une sensibilité accrue et une diminution du bruit de près de deux ordres de grandeur de plus que les techniques par absorption directe [?]. La limite de détection de ces méthodes de modulation sont cependant principalement limitées par la Modulation d'Amplitude Résiduelle (RAM) [?].

### 5.1.1 Spectroscopie par Modulation de Fréquence (FMS)

Les techniques de spectroscopie par modulation de fréquence offrent une nette amélioration de la sensibilité d'un système par absorption directe. Le principe est de moduler la longueur d'onde d'émission du laser sonde et de démoduler le signal du détecteur par détection hétérodyne [?]. En se déplaçant à des fréquences très supérieures à celles où l'on trouve habituellement les composantes majeures du bruit du système, il est donc possible de s'affranchir d'une grande partie des fluctuations dans la ligne de base. Cela peut être effectué par l'étude de la phase ou de l'amplitude du signal modulé [?].

La FMS consiste en une modulation de la porteuse du rayonnement laser. On observe alors l'émergence de bandes latérales séparées par la fréquence de modulation,  $\omega_m$ . Le signal démodulé prend alors la forme de deux bandes, une positive

---

1. Frequency Modulation Spectroscopy  
2. Wavelength Modulation Spectroscopy

et l'autre négative, centrées sur la fréquence de la transition et dont l'amplitude est proportionnelle à l'intensité du profil d'absorption de cette dernière sans modulation. Cette approche considère la propagation d'un champ électrique à travers un milieu absorbant et repose donc sur l'évolution de la phase de l'onde modulée [?, ?]. Si on écrit  $\Phi(t)$  la variation temporelle de la phase imposée à la porteuse de l'onde à une fréquence de modulation  $\omega_m$  autour de la fréquence centrale  $\omega_0$ , le champ  $E(t)$  s'écrit alors [?, ?] :

$$E(t) = E_0 \times \exp(i\omega_0 t + i\Phi(t)), \text{ où } \Phi(t) = \beta \times \sin(\omega_m t). \quad (5.2)$$

La fréquence instantanée de l'onde,  $\omega(t)$  est alors définie comme étant :

$$\omega(t) = \omega_0 + \beta \times \omega_m \times \cos(\omega_m t), \quad (5.3)$$

où  $\beta$  représente l'indice FM de la modulation, c'est à dire, l'amplitude de la modulation. Cet indice est lié à l'indice de modulation de longueur d'onde (WM),  $m$ , par la fréquence adimensionnée,  $x_m$  :

$$m = \beta \times x_m. \quad (5.4)$$

Le champ électrique décrit en 5.2 peut se développer en une série de modes séparés de la fréquence centrale,  $\omega_0$ , par la fréquence  $n \times \omega_m$ , et dont les termes sont proportionnels à la fonction de Bessel d'ordre  $n$ ,  $J_n(\beta)$  :

$$E(t) = E_0 \times e^{i\omega_0 t} \times \sum_{l=-\infty}^{\infty} J_l(\beta) \times e^{i\omega_m l t}, \quad (5.5)$$

avec les fonctions de Bessel d'ordre  $n$  ( $n$  entier) sont définies comme suit :

$$J_n(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^n \times \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{2^{2p} p! (n+p)!} x^{2p}. \quad (5.6)$$

Pour de faibles indices de modulation,  $\beta < 1$ , donc pour de faibles amplitudes de modulation, les ordres élevés de la fonction de Bessel deviennent négligeables. L'expression du champ peut alors s'écrire de façon simplifiée :

$$E(t) = E_0 \times e^{i\omega_0 t} \times (J_0(\beta) + J_1(\beta) \times e^{i\omega_m t} + J_{-1}(\beta) \times e^{-i\omega_m t}); \quad (5.7)$$

L'onde s'apparente alors à une porteuse et seulement deux bandes latérales d'amplitudes égales mais de signe opposé aux fréquences  $\omega_0 \pm \omega_m$  (figure 5.1).

L'intensité d'une telle onde, toujours définie comme le produit des complexes conjugués du champ ( $I = E(t) \times E^*(t)$ ) ne contient pas de composante à la fréquence de modulation. C'est là la grande force de cette technique : sans absorbant, il n'y a pas de signal FM.

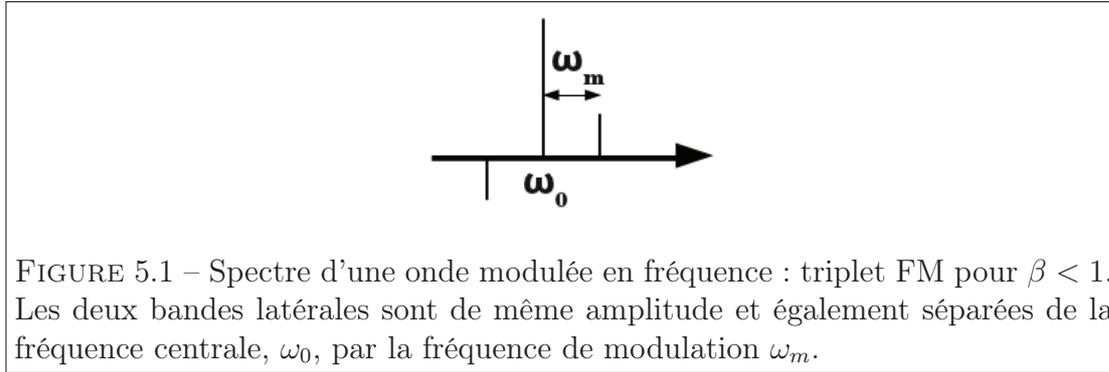


FIGURE 5.1 – Spectre d'une onde modulée en fréquence : triplet FM pour  $\beta < 1$ . Les deux bandes latérales sont de même amplitude et également séparées de la fréquence centrale,  $\omega_0$ , par la fréquence de modulation  $\omega_m$ .

En revanche, lors du passage du signal FM à travers un échantillon et en cas de transition dans la gamme de fréquence du triplet, l'équilibre des composantes du signal est perturbé. Le champ s'écrit alors :

$$E_A(\Delta\nu, t) = E_0 e^{i2\pi\nu_0 t} \times (T_A^0 J_0(\beta) + T_A^1 J_1(\beta) e^{i2\pi\nu_m t} + T_A^{-1} J_{-1}(\beta) e^{-i2\pi\nu_m t}), \quad (5.8)$$

où  $\Delta\nu$  est l'écart en fréquence de la porteuse à la fréquence de la transition et les composantes  $T_A^k$  sont les fonctions complexes de transmissions du milieu, définies en 5.9 :

$$T_A^k = T_A(\Delta\nu + k\nu_m) = e^{-\delta(\Delta\nu) - i\phi(\Delta\nu)}. \quad (5.9)$$

où  $\phi(\Delta\nu)$  est le déphasage du champ lors de son interaction avec les molécules rencontrées sur le trajet  $L$  de l'onde dans le milieu. Et où  $\delta(\Delta\nu)$  représente l'atténuation d'amplitude du champ électromagnétique induit par le milieu.

L'exposant  $k$  représente les fréquences de la porteuse et des bandes latérales ( $T_A^k = T_A(\Delta\nu + k\nu_m)$ ). L'intensité de l'onde modulée en sortie du milieu comporte alors plusieurs composantes. La composante continue correspond à :

$$I_A^{DC}(\Delta\nu, t) = I_0 T_A^0 T_A^{0*} J_0^2(\beta) + (T_A^1 T_A^{1*} + T_A^{-1} T_A^{-1*}) J_1^2(\beta). \quad (5.10)$$

Vient ensuite une composante au double de la fréquence de modulation :

$$I_A^{2\nu_m}(\Delta\nu, t) = -2I_0 J_1^2(\beta) \text{Re} (T_A^1 T_A^{-1*} e^{i4\pi\nu_m t}). \quad (5.11)$$

Et enfin, la contribution à la fréquence de modulation :

$$I_A^{\nu_m}(\Delta\nu, t) = 2I_0 J_0(\beta) J_1(\beta) \text{Re} [(T_A^1 T_A^{0*} - T_A^0 T_A^{-1*}) e^{i2\pi\nu_m t}]. \quad (5.12)$$

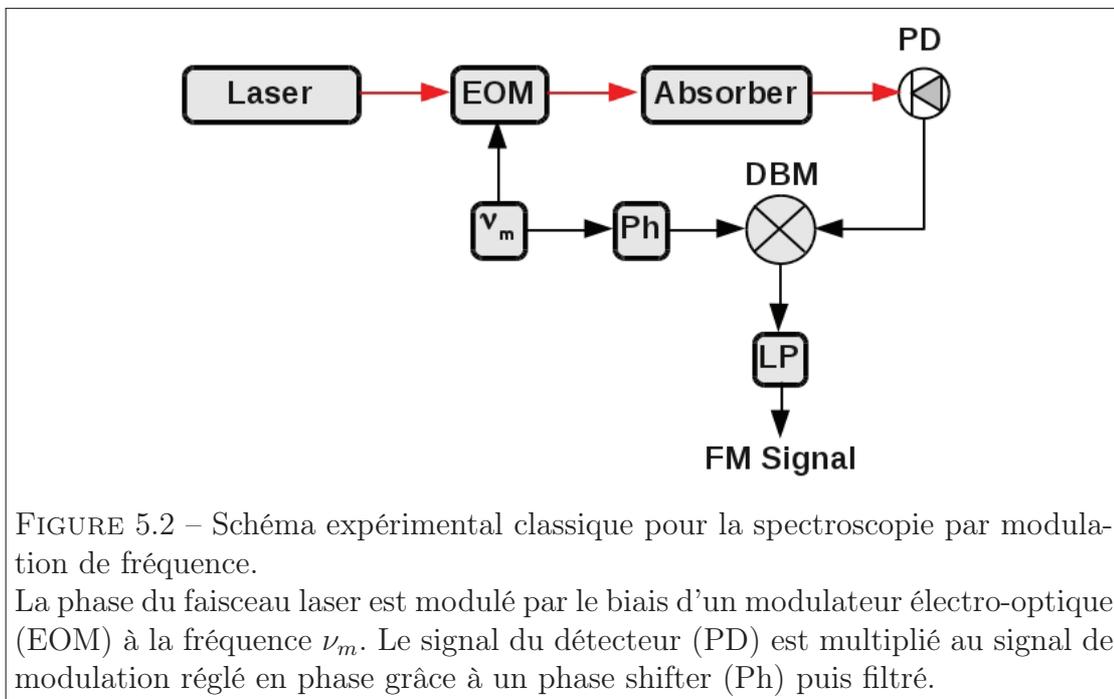
C'est cette dernière contribution qui porte les informations désirées. Si on la réécrit en fonction des paramètres d'atténuation de l'amplitude de l'onde et de déphasage induit par le milieu, on obtient la relation suivante :

$$I_A^{\nu_m} = 2I_0 J_0(\beta) J_1(\beta) \times [(\Phi_{-1} - 2\Phi_0 + \Phi_1) \sin(2\pi\nu_m t) + (\delta_{-1} - \delta_1) \cos(2\pi\nu_m t)],$$

(5.13)

Physiquement, cela signifie que le terme en sinus (en phase) est proportionnel à la différence des déphasages de la porteuse et des bandes latérales lors de la propagation de l'onde dans le milieu. Le terme en cosinus (hors phase) étant de son côté proportionnel à la différence des atténuations d'amplitude qui affectent les bandes latérales du triplet FM [?].

La plupart des groupes travaillant en FMS (ou WMS) utilisent cependant la seconde harmonique, c'est à dire la contribution au double de la fréquence de modulation donnée par l'équation 5.11 [?]. Cela vient du fait que cette contribution ne tient compte que des modifications occasionnées sur les bandes latérales du triplet. Ceci permet une réduction du bruit ainsi qu'une insensibilité aux phénomènes de Modulation d'Amplitude Résiduelle (RAM). L'important est de pouvoir effectuer le filtrage de la fréquence désirée (figure 5.2).



### 5.1.2 Modulation de longueur d'onde (WMS)

Tout comme la FMS, la WMS s'opère en modulant la longueur d'onde de la source. Les fréquences utilisées sont cependant moins élevées et sont en général de l'ordre de quelques kHz. D'un autre côté, l'indice de modulation est lui plus élevé,  $\beta > 1$  [?, ?, ?, ?]. La première implication de ces conditions expérimentales

est une nécessité de conserver les termes d'ordre supérieur de la série écrite en équation 5.5. Ainsi, une représentation identique à celle développée pour la FMS avec le détail des bandes latérales devient rapidement fastidieux.

La WMS est donc généralement étudiée comme une modulation à  $\nu_m$  de la fréquence et l'on regarde l'évolution de la fréquence de l'onde adimensionnée dans le temps,  $x(t)$  autour d'une fréquence centrale  $\nu_0$  :

$$x(t) = x_0 + m \cos(2\pi\nu_m t), \quad (5.14)$$

où  $m = \beta x_m$  est le produit de l'indice de modulation (son amplitude) et de la fréquence de la modulation [?].

Le signal WM n'apporte pas d'information sur la phase d'une onde transmise par un milieu absorbant. En effet, si l'on regarde l'équation 5.5 en tenant compte des ordres supérieurs de la série, on remarque, en passant à l'expression de l'intensité et en ne tenant compte que de la composante de l'harmonique n (les composantes à la fréquence  $\nu = n \times \nu_m$ ) sélectionnée par l'instrumentation, que les termes de déphasage des bandes latérales s'annulent tandis que les termes d'atténuation d'amplitude de ces mêmes bandes s'additionnent de manière constructive. Ainsi, comme le déphasage de l'onde n'intervient plus dès lors que plusieurs bandes latérales interagissent, une description de la WMS par l'intensité de la lumière transmise est suffisante.

Le signal WMS ne peut être détecté qu'en la présence d'un milieu absorbant. Comme c'est le cas pour la FMS, en absence d'absorption il n'y a pas de composante à la fréquence de modulation où se fait la détection. Le signal reçu au niveau du détecteur est donc modulé de façon périodique et peut s'écrire comme une série de Fourier [?] :

$$S_A(\Delta\nu, m, t) = \sum_{n=0}^{\infty} S_{A,n}(\Delta\nu, m) \cos(2\pi n\nu_m t), \quad (5.15)$$

où  $S_{A,n}(\Delta\nu, m)$  est la composante du n-ième coefficient de Fourier du signal détecté défini comme suit :

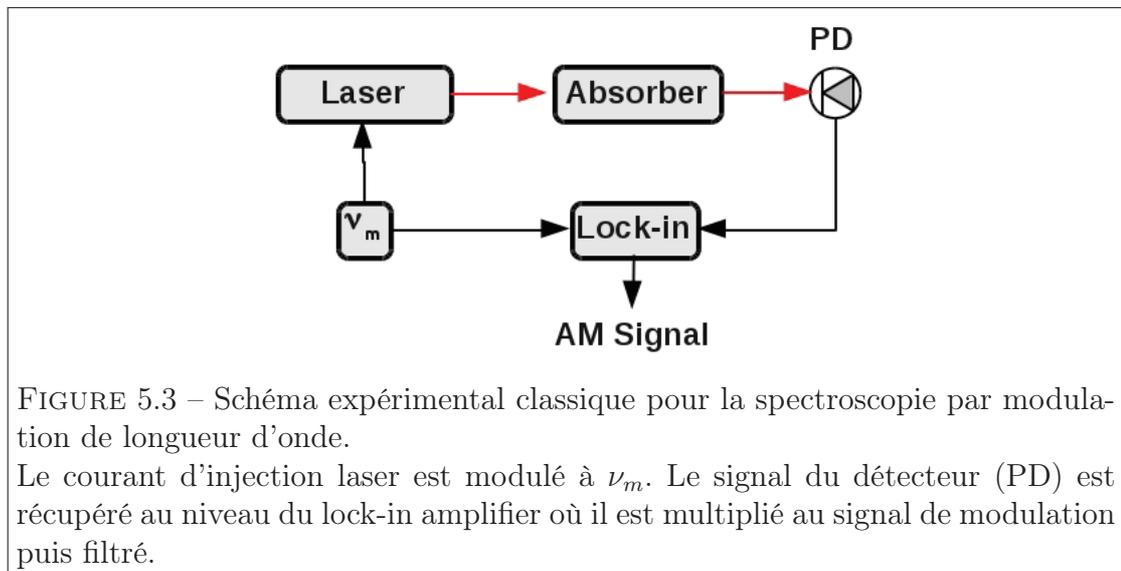
$$S_{A,n}(\delta\nu, m) = \eta_{WM} P_0 \alpha_n(\Delta_n u, m), \quad (5.16)$$

avec  $\eta_{WM}$  un facteur instrumental et  $\alpha_n(\Delta_n u, m)$  le coefficient d'ordre n de la décomposition en série de Fourier de l'absorptivité du milieu. D'un point de vue pratique, c'est le profil de la raie qui se décompose en série de Fourier d'après l'équation 2.2 qui le relie à l'absorptivité :

$$\chi_n^{abs}(\Delta\nu, m) = \frac{2}{\tau} \int_0^{\tau} \chi^{abs}(\Delta\nu + m \cos(2\pi\nu_m t)) \times \cos(2\pi n\nu_m t) dt, \quad (5.17)$$

où  $\tau$ , le temps d'intégration, est l'inverse de la fréquence de modulation,  $\nu_m$ , ou un de ses multiples.

En WMS comme en FMS, il est d'usage d'utiliser une détection de la seconde harmonique et ce pour les mêmes raisons. La seconde harmonique de la WMS possède les coefficients de Fourier les plus élevés en comparaison avec la première harmonique. De plus, la présence d'un bruit de fond au double de la fréquence de modulation est moins susceptible d'affecter le signal, comme exprimé précédemment en page 97. La composante peut être filtrée directement par la majorité des détecteurs synchrones commercialisés (figure 5.3).



### 5.1.3 Optimisation des paramètres de modulation

La technique de modulation repose sur différents paramètres fondamentaux qui détermineront l'efficacité de la technique pour valoriser la sensibilité du système en supprimant les effets de bruit  $1/f$ . Outre les paramètres intrinsèques de la modulation, représenté par l'indice de modulation  $[?, ?]$ ,  $m$ , qui est le produit de la fréquence adimensionnée  $x_m$  par l'amplitude de modulation,  $\beta$ , il faudra aussi tenir compte du temps d'intégration de la détection synchrone (la fréquence de coupure du filtre passe-bas) et de la phase du signal de référence afin de maximiser le signal  $2f$ .

Le facteur décisif est donc l'amplitude de la modulation qui aura pour conséquence de maximiser l'intensité du signal. L'indice de modulation est normalisé par la demi largeur à mi-hauteur du profil d'absorption,  $\bar{m} = m/\gamma$ . La valeur optimale de cet indice normalisé est étudiée pour les profils Gaussiens et Lorentziens ainsi

que pour les profils de type Voigt par Kluczynski et al. [?]. Ainsi, l'amplitude de modulation optimale est obtenue quand les composantes paires de la décomposition en série de Fourier de la détection des harmoniques paires sont maximisées en résonance.

Dans le cas d'un profil d'absorption Lorentzien, l'amplitude de modulation théorique optimale,  $\bar{m}_L^{opt}$ , est donnée pour la détection de la n-ième harmonique par la formule suivante [?] :

$$\bar{m}_L^{opt} = \frac{n}{\sqrt{2}} \times \sqrt{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{n}\right)^2}}. \quad (5.18)$$

Les valeurs  $\bar{m}_L^{opt}$  et  $\bar{m}_G^{opt}$  maximisant l'intensité des premiers coefficients pairs de la décomposition en série de Fourier des harmoniques 2, 4, 6, 8 et 10 sont indiquées dans le tableau suivant pour les profils d'absorption Lorentzien et Gaussien :

n	2	4	6	8	10
$\bar{m}_L^{opt}$	2,20	4,12	6,08	8,06	10,50
$\bar{m}_G^{opt}$	2,11	3,63	5,24	6,90	8,58

TABLE 5.1 – Valeurs optimales des indices de modulation WM pour les profils d'absorption Gaussien et Lorentzien selon la n-ième harmonique.

### 5.1.4 Méthodes de modulation

Généralement, il existe deux façons d'appliquer une modulation de fréquence ou de longueur d'onde à la source laser. Les deux techniques dépendent bien sûr des capacités de la source laser utilisée ainsi que des effets de bords que l'on voudrait éviter ou que l'on peut négliger.

En ce qui concerne la WMS, la relativement faible fréquence de modulation permet donc de moduler directement le courant fourni à la diode et ainsi la fréquence laser. Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé est que la modulation du courant de la source se traduit inévitablement par une variation de l'intensité laser. D'un point de vue pratique, cela se traduira par un offset du signal WM pour la première harmonique ainsi que par une asymétrie pour les harmoniques supérieures : c'est ce que l'on nomme RAM<sup>3</sup>.

---

3. Residual Amplitude Modulation

Pour la FMS, les fréquences de modulation sont souvent supérieures aux capacités du driver de la diode. Et même si certaines diodes permettent de moduler leur courant d'injection jusqu'au GHz, la composante RAM résultante de la modulation de l'intensité laser causerait un bruit de fond à la fréquence de modulation (pour la première harmonique) où le signal est détecté. Il est donc commode d'utiliser un modulateur électro-optique (EOM) extérieur et de moduler directement la phase de l'onde. L'EOM est un cristal biréfringent dont l'indice de réfraction peut être modifié par l'application d'un champ électrique [?].

La modulation de fréquence est obtenue lors de l'application d'un champ électrique aux bornes du cristal électro-optique disposé entre deux polariseurs circulaires. Lorsque le champ induit dans le cristal est circulaire dans un plan normal à la propagation du faisceau à la fréquence  $\omega_m$ , les axes principaux de propagation entrent en rotation à une vitesse angulaire  $\omega_m/2$  dans le sens opposé au champ de modulation. La rotation relative entre les axes principaux et le champ de modulation provoque un décalage de la fréquence du rayonnement incident lors de sa propagation [?].

Pour les deux techniques, la détection peut être assurée par un *lock-in amplifier* au sein duquel le signal du détecteur est multiplié à un signal de référence à la fréquence de modulation (ou à son double dans le cas d'une détection de la seconde harmonique) avant de passer par un filtre passe-bas pour récupérer la composante à la différence de fréquence.

## 5.2 Modulation d'Amplitude Résiduelle (RAM)

L'Amplitude Résiduelle de Modulation (RAM) provient de la modulation directe de l'intensité du laser. Cet effet a limité la sensibilité des techniques de spectroscopie utilisant des lasers accordables avec les techniques de modulation de fréquence ou de longueur d'onde. Ceci est particulièrement vrai lorsque c'est une détection de la composante à la fréquence de modulation (première harmonique ou 1f) qui est utilisée [?].

La RAM se traduit par un important bruit de fond qui vient se superposer au signal relativement faible de la détection. L'amplification du signal est alors limitée en raison de la saturation de l'électronique de la détection et cela influe directement sur la sensibilité de la détection.

L'intensité de la composante RAM en FMS à la n-ième harmonique s'écrit

comme suit [?] :

$$I_{\text{RAM}} = 2I_0 \times \sum_{l=-\infty}^{\infty} J_l(\beta) \times J_{l-n}^*(\beta), \quad (5.19a)$$

$$I_{\text{RAM}} = 2I_0 \times \sum_{j,k=-1}^1 \left( a_j \times a_k^* \times \sum_{l=-\infty}^{\infty} J_{l-j}(\beta) \times J_{l-kn}(\beta) \right), \quad (5.19b)$$

où les coefficients  $a_j$  sont donnés en fonction de l'indice de la modulation  $m$  par :

$$a_0 = 1, \quad (5.20a)$$

$$a_{\pm 1} = \frac{\pm m}{2i} \times e^{\pm i\pi/2}. \quad (5.20b)$$

L'expression de l'intensité de la composante RAM à la  $n$ -ième harmonique peut être réduite en remplaçant la somme sur les fonctions de Bessel par  $J_{j-k-n}(0)$  qui est nul partout excepté lorsque  $j - k - n = 0$  :

$$I_{\text{RAM}} = \begin{cases} 2mI_0 \cos(\theta + \pi/2), & n = 1 \\ 1/2m^2 I_0 \cos(\theta + 2\pi), & n = 2 \\ 0, & n > 2 \end{cases} \quad (5.21)$$

où  $\theta$  représente le déphasage entre le signal détecté et le signal de référence utilisé pour la démodulation (réglable depuis la détection synchrone) [?].

Comme nous l'avons expliqué plus haut, le fait d'effectuer une détection de la seconde harmonique (2f) est souvent privilégiée car la RAM affecte peu cette composante du signal modulé (équation 5.21). Il s'agit d'un traitement électronique de suppression de la RAM [?, ?]. On s'aperçoit que pour les harmoniques supérieures à 2, la composante RAM est nulle. Cependant, l'intensité du signal des ces harmoniques est moindre que pour les deux premières composantes (1f et 2f) [?].

### 5.3 Développement du système OA-ICOS avec modulation de longueur d'onde (WM-OA-ICOS)

Les techniques de modulation de longueur d'onde ou de fréquence couplées à la cavité OA-ICOS permettraient d'améliorer la sensibilité du système [?]. Le choix d'utiliser la modulation de longueur d'onde plutôt que la modulation de fréquence est motivé par les contraintes matérielles. La WMS peut être directement

implémentée en appliquant la modulation au contrôleur de la diode DFB, tandis que la FMS nécessiterait l'acquisition et la mise en place d'un EOM afin de pouvoir atteindre les fréquences souhaitées. De plus, l'élément EOM devrait pouvoir être opérationnel dans la gamme de longueur d'onde de fonctionnement de la diode DFB.

### 5.3.1 Implémentation de la modulation de longueur d'onde

La modulation de longueur d'onde est effectuée par la génération d'une modulation de l'intensité du courant fourni à la diode laser (figure 5.4). Pour cela, le driver reçoit le couplage de deux modulations. La modulation  $\nu_b$  permet le balayage de la fréquence laser sur les transitions de OH et de H<sub>2</sub>O situées aux alentours de 6965 cm<sup>-1</sup>. La modulation de balayage se fait toujours à 10 Hz et à une amplitude de 1 V<sub>pp</sub>. Le signal de modulation de longueur d'onde est à une fréquence plus élevée,  $\nu_m$ , située à plusieurs kHz. Le signal est directement généré par la détection synchrone (lock-in amplifier). Les deux signaux sont additionnés par un multiplicateur qui permet de générer le signal modulé [?].

La sortie du détecteur est ensuite connectée à l'entrée de la détection synchrone. Le temps d'intégration (la fréquence de coupure du filtre passe-bas de la détection synchrone) et la sensibilité de la détection sont réglés pour maximiser le signal et la résolution temporelle du profil 2f. La phase du signal de modulation est ajustée pour optimiser la détection du profil d'absorption à la seconde harmonique (figure 5.4).

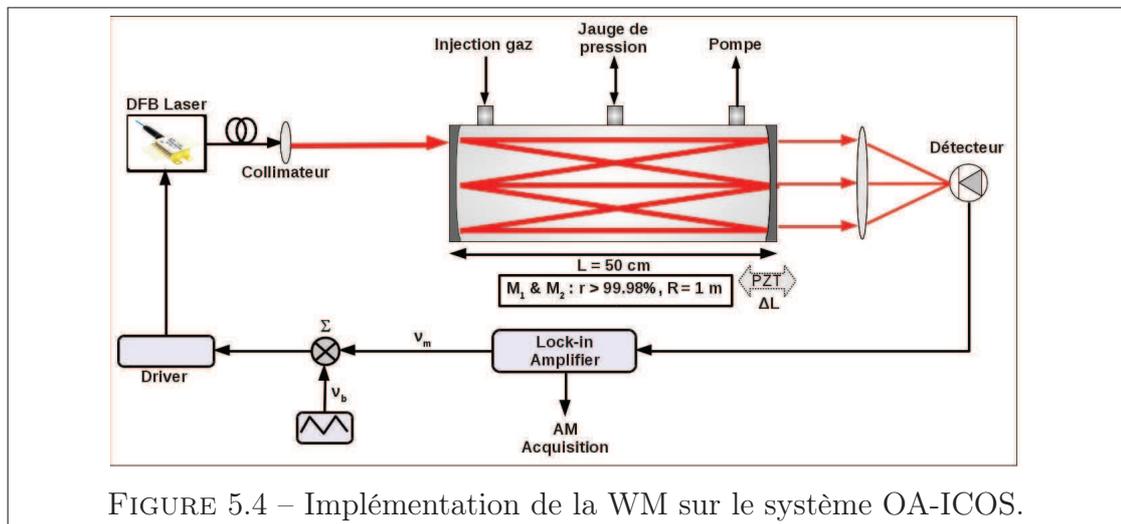


FIGURE 5.4 – Implémentation de la WM sur le système OA-ICOS.

L'intensité de la diode laser est modulée par une combinaison de deux signaux. La modulation fournie par le GBF,  $\nu_b$ , permet de scanner la longueur d'onde à

travers les transitions OH et H<sub>2</sub>O. Elle consiste en un signal triangulaire à 10 Hz pour une amplitude de 1 V<sub>pp</sub>. Cette modulation est couplée à un signal haute fréquence générée par la détection synchrone (lock-in amplifier),  $\nu_m$ , qui consiste en un signal sinusoïdal à quelques kHz, d'amplitude inférieure de 10 mV<sub>pp</sub> à 100 mV<sub>pp</sub>. La sortie du détecteur est directement connectée à la détection synchrone afin d'effectuer la démodulation.

### 5.3.2 Optimisation de la WM-OA-ICOS

Afin de maximiser l'intensité du signal 2f pour une meilleure sensibilité de la détection WM, il est nécessaire d'étudier l'importance des paramètres de la modulation. Ces paramètres sont l'amplitude de la modulation, la fréquence de la modulation et le temps d'intégration de la détection synchrone (la fréquence de coupure du filtre passe-bas) (section 5.1.3).

La détermination des paramètres optimaux pour la WM est effectuée par comparaison du signal 2f de la transition H<sub>2</sub>O à 6965,80 cm<sup>-1</sup> à différentes amplitudes et fréquences de modulation. L'amplitude du signal 2f est reportée pour chaque couple de valeurs sur la figure 5.5.

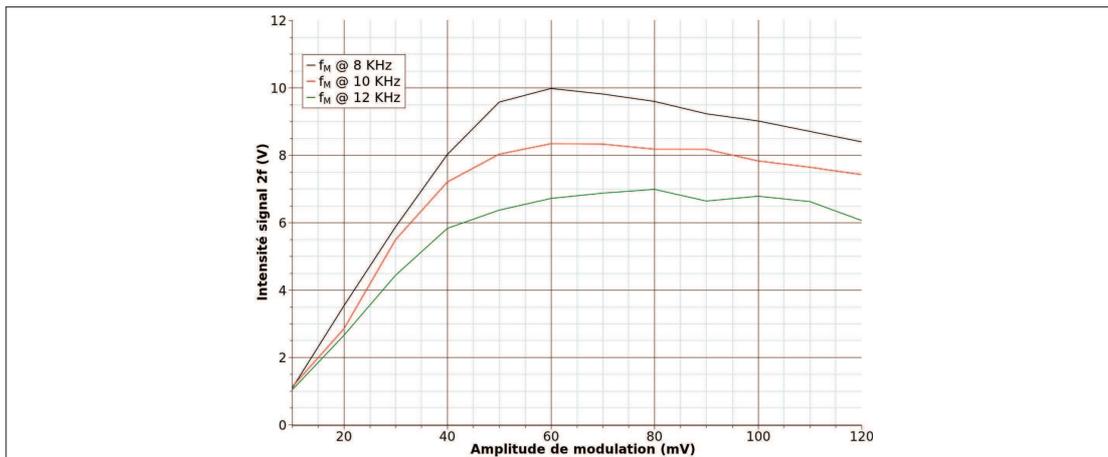


FIGURE 5.5 – Optimisation de la WMS pour le système OA-ICOS.

L'optimisation de la WMS consiste en le choix judicieux de la fréquence de modulation et de l'amplitude de celle-ci. On observe ici l'évolution de l'amplitude du signal 2f de la transition H<sub>2</sub>O à 6965,80 cm<sup>-1</sup> à différentes fréquences et amplitudes de modulation.

On observe nettement une intensité maximale pour une amplitude de modulation de 58 mV. Il s'agit de l'amplitude de la modulation en sortie de la détection synchrone. Une fois le signal passé par un amplificateur qui va l'ajouter au

signal de balayage classique de la longueur d'onde, l'amplitude effective de la modulation de l'intensité laser est de 0,35 V.

Le balayage consiste en une modulation à 12 Hz pour une amplitude de 1 V du courant de la diode. Ceci correspond au balayage de 1 nm pour la longueur d'onde. L'amplitude de la WM, correspond donc à 0,35 nm. Or, la largeur Doppler de OH à 1435 nm est calculée à 310 MHz à température ambiante. On obtient ainsi un facteur de 2,45 entre l'amplitude de modulation et la largeur Doppler de la transition. Cette valeur est comparable à la valeur optimale de modulation calculée par Kluczynski et al. [?].

### 5.3.3 Calibration et performances

Comme pour le système OA-ICOS, nous devons calibrer la détection WMS avant d'envisager une détection des radicaux OH. Pour ce faire, nous répétons le protocole mis en place dans la section 4.3.1. Différentes concentrations de H<sub>2</sub>O pure à l'état de vapeur sont injectées dans la cellule et le signal 2f de la raie de H<sub>2</sub>O à 6965,80 cm<sup>-1</sup> est enregistré après un moyennage de 1000 scans.

Une courbe de calibration linéaire est obtenue avec une concentration de H<sub>2</sub>O directement proportionnelle à l'intensité pic à pic du signal 2f (figure 5.6).

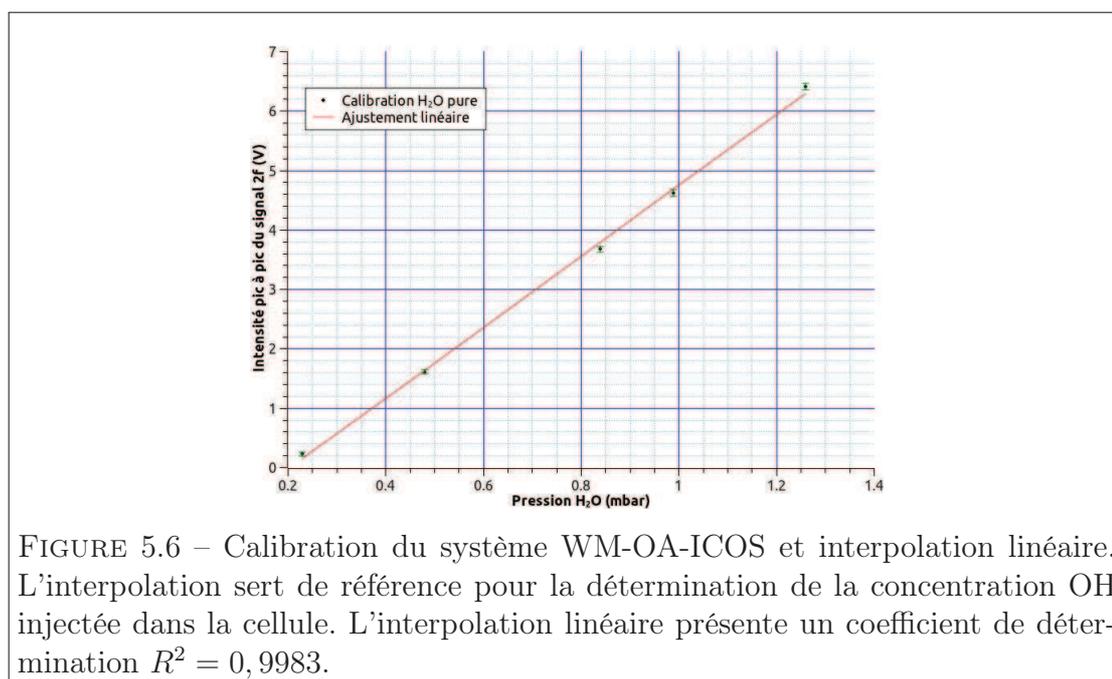


FIGURE 5.6 – Calibration du système WM-OA-ICOS et interpolation linéaire. L'interpolation sert de référence pour la détermination de la concentration OH injectée dans la cellule. L'interpolation linéaire présente un coefficient de détermination  $R^2 = 0,9983$ .

La détermination de la concentration de radicaux OH générée par décharge micro-onde est obtenue par simple proportionnalité :

$$\frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{H}_2\text{O}}} \simeq \frac{n_{\text{OH}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{S_{\text{OH}}}{S_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5.22)$$

où  $I_{\text{OH}}$  et  $I_{\text{H}_2\text{O}}$  sont respectivement l'intensité du signal  $2f$  pour la transition de la raie OH à  $6965,1939 \text{ cm}^{-1}$  et pour la transition  $\text{H}_2\text{O}$  à  $6965,8023 \text{ cm}^{-1}$ .

La détection de OH par WM-OA-ICOS est effectuée dans différentes conditions de décharge (figure 5.7) afin d'évaluer au mieux la sensibilité du système. Les concentrations sont déterminées depuis le signal de la seconde harmonique de la transition OH Q(2,5f) à  $6965,1939 \text{ cm}^{-1}$  grâce à l'équation 5.22.

La phase de la modulation WM est réglée de manière à optimiser le signal de la transition OH. On observe cependant des fluctuations importantes sur la ligne de base du spectre  $2f$  autour de la raie. Ces fluctuations constituent un handicap dans la détection de faibles concentrations de OH.

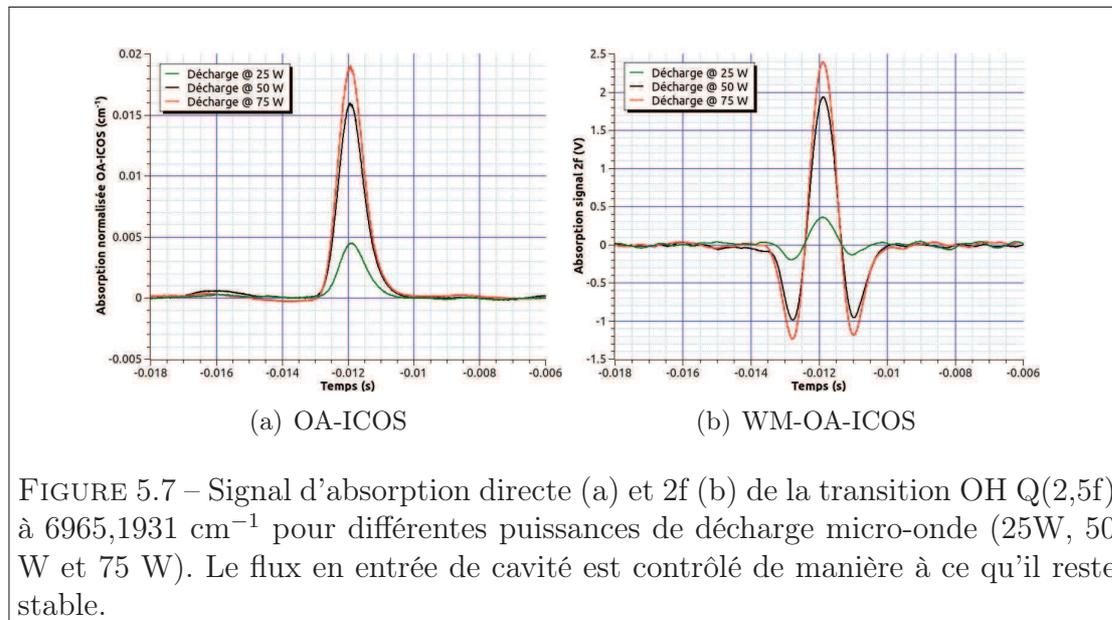
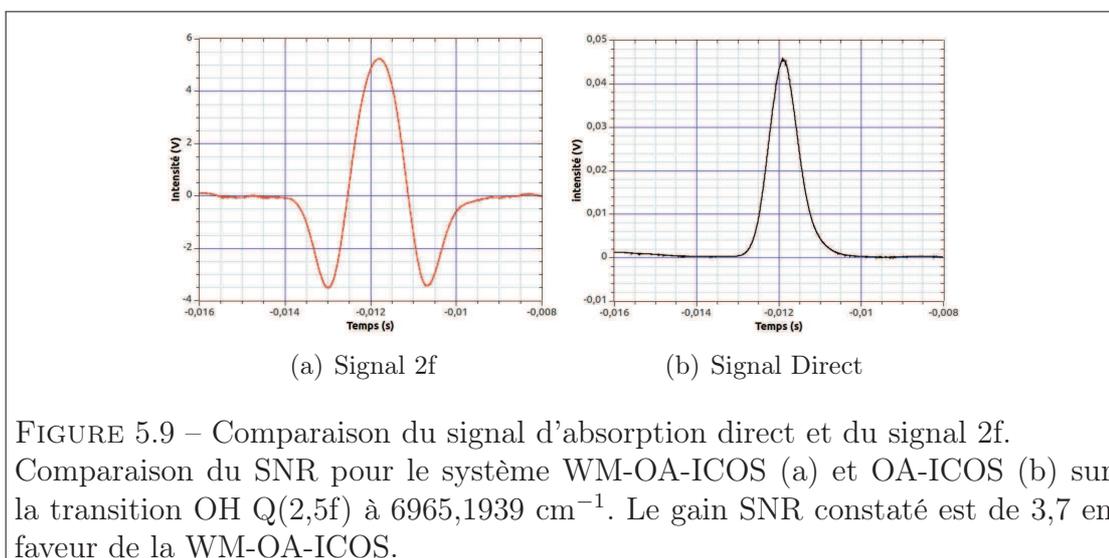
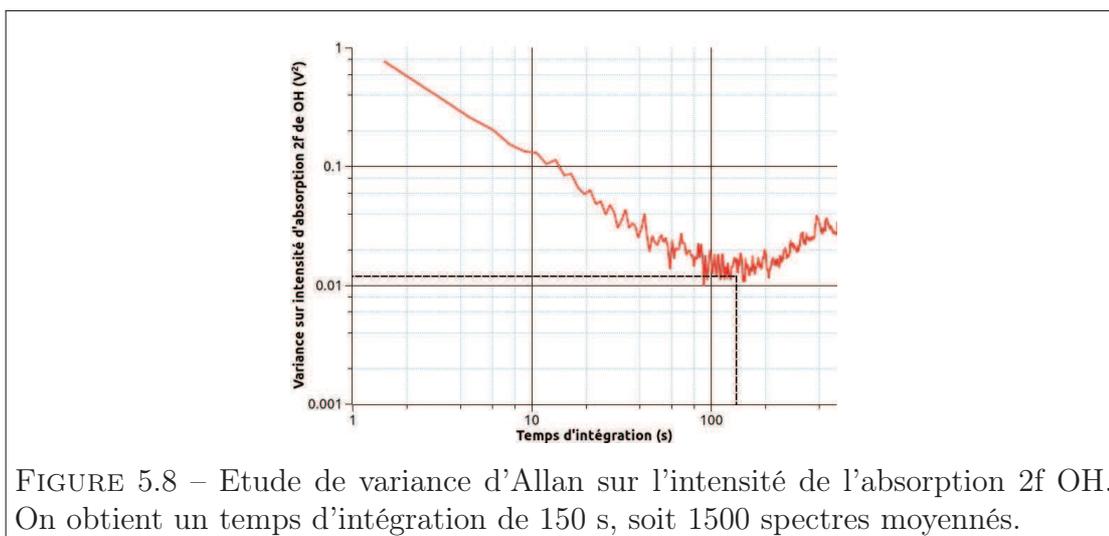


FIGURE 5.7 – Signal d'absorption directe (a) et  $2f$  (b) de la transition OH Q(2,5f) à  $6965,1931 \text{ cm}^{-1}$  pour différentes puissances de décharge micro-onde (25W, 50 W et 75 W). Le flux en entrée de cavité est contrôlé de manière à ce qu'il reste stable.

Une étude de variance d'Allan sur l'intensité du signal  $2f$  de la raie OH en production continue est effectuée afin d'exprimer les performances de limite de détection et de stabilité. La figure 5.8 présente un temps d'intégration optimal de 150 s.

Le signal obtenu à la seconde harmonique présente un SNR de 465 contre 125 pour le signal en absorption directe, soit une amélioration par un facteur 3,7 (figure 5.9). On peut donc estimer la limite de la détection du système WM-OA-ICOS



d’après celle du système OA-ICOS ( $2,1 \times 10^{11} \text{ OH/cm}^{-3}$ ) à  $5,7 \times 10^{10} \text{ OH/cm}^{-3}$  pour 100 secondes d’acquisition (1000 spectres moyennés).

## 5.4 Conclusion

*Le système WM-OA-ICOS développé consiste à moduler l'intensité de la diode laser à 10 kHz pour une amplitude de 58 mV. Cette amplitude de modulation correspond à 2,45 fois la largeur à mi-hauteur du profil Gaussien d'absorption OH. La mise en place d'une modulation de longueur d'onde pour l'étude de la seconde harmonique permet une augmentation de la sensibilité du système OA-ICOS en s'affranchissant des bruits de fond, telle que la RAM provoquée par la modulation du courant de la diode laser.*

*Cette modulation est additionnée à la modulation du balayage de longueur d'onde et appliquée au courant de la diode laser. Le faisceau est couplé à la cavité OA-ICOS pour un parcours effectif de 1263 m (section 4.3.1).*

*La sensibilité du système WM-OA-ICOS développé permet une limite de détection à  $5,7 \times 10^{10}$  OH / cm<sup>3</sup>. Cela représente un gain de 3,7 en comparaison à la limite de détection du système OA-ICOS ( $2,1 \times 10^{11}$  OH / cm<sup>3</sup>). Cette limite peut encore être abaissée en améliorant l'élimination du bruit de fond résiduel. L'utilisation d'une boucle de contrôle de l'intensité laser en parallèle à la WMS est une solution qui pourrait atténuer l'effet de la RAM.*

*Le fait d'effectuer une détection de la seconde harmonique (2f) est souvent privilégiée car la RAM affecte moins cette composante du signal modulé (équation 5.21). Il s'agit d'un traitement électronique de suppression de la RAM [?]. On s'aperçoit que pour les harmoniques supérieures à 2, la composante RAM est nulle. Pour résoudre les problèmes de bruit dus à la RAM, quelques équipes ont tenté sa suppression par des méthodes électroniques (génération d'une composante 2f avec une amplitude et une phase appropriée additionnée à la modulation du courant du laser [?]). Les deux améliorations ont été introduites dans le dispositif expérimental OA-ICOS et sont détaillées dans le chapitre 6. Les performances et résultats du système WM-OA-ICOS stabilisé y sont présentés.*



## Elimination de la RAM par stabilisation de l'intensité laser

*L'implémentation de techniques de modulations permet d'améliorer la sensibilité de détection des systèmes de spectroscopie par absorption directe. Ces techniques permettent en effet de s'affranchir du bruit  $1/f$  aux basses fréquences en déplaçant la mesure à des fréquences supérieures. Le dispositif WM-OA-ICOS développé dans le chapitre 5 possède une limite de détection de  $5,7 \times 10^{10}$  OH/cm<sup>3</sup>. Le gain en signal sur bruit est alors conséquent mais reste limité par des phénomènes de modulation résiduelle de l'amplitude (RAM).*

*La RAM provient de la modulation du courant de la diode. En modulant le courant du laser, on va effectuer une modulation de sa fréquence d'émission ainsi que de son intensité. Il y a deux intérêts majeurs à la stabilisation de l'intensité laser en amont de la cavité OA-ICOS pour éliminer la composante RAM. Premièrement, même si la composante RAM à la seconde harmonique est peu intense, son élimination ne pourra qu'augmenter le SNR du système WM-OA-ICOS. Ensuite, l'élimination de la RAM par voie optique pourrait nous permettre de faire une détection de la première harmonique dont l'intensité est plus intense que pour les harmoniques supérieures (stabilisation de la puissance laser plutôt que traitement électronique de la RAM). C'est en effet l'intensité de la RAM, très importante à la première harmonique, qui empêche généralement son utilisation [?, ?].*

*Il y a peu de travaux sur l'élimination de la RAM au niveau optique pour la WMS, qui permettrait pourtant de pouvoir effectuer une détection 1f exploitable. Récemment, on note l'apparition de nouvelles techniques, Méthode RAM [?], qui autorisent une mesure absolue de la concentration depuis le signal à la première harmonique sans nécessiter de calibration et au seuil limite de détection [?].*

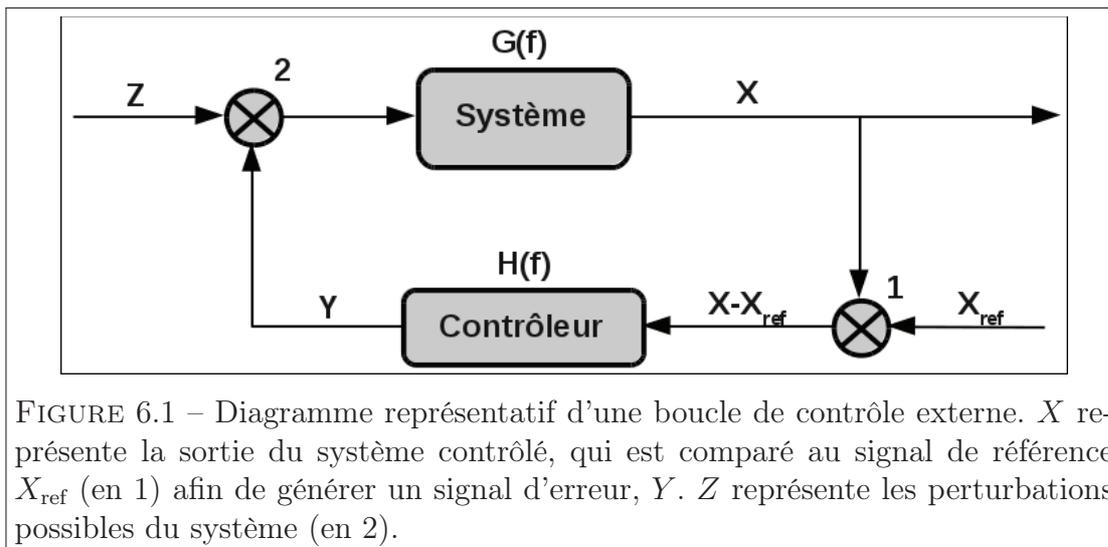


## 6.1 Stabilisation d'amplitude

Les fluctuations dans la puissance laser limitent la sensibilité d'un instrument optique [?]. Lorsque le balayage de la fréquence laser est réalisé par la modulation du courant de la diode, des variations de l'intensité laser peuvent survenir (section 4.2.1.2). L'idée est de stabiliser la puissance de sortie laser lors du balayage du courant à l'aide de l'implémentation d'une boucle de contrôle [?].

### 6.1.1 Boucles de contrôle

Afin d'asservir le système sur une référence  $X_{\text{ref}}$ , il est nécessaire d'adapter une boucle de contrôle externe au dispositif et comparer la valeur de sortie à la référence (figure 6.1). A l'issue de cette comparaison, un signal d'erreur est généré. En effet, même si l'on peut demander au système de fournir une sortie constante correspondant à  $X_{\text{ref}}$ , des instabilités externes et internes sont susceptibles de perturber le signal de sortie [?].



La sortie du système à contrôler est comparée à une valeur de référence au niveau du soustracteur annoté 1. Ainsi, un signal d'erreur est généré qui correspond à la différence entre la valeur de sortie du dispositif et la valeur de référence déterminée au préalable ( $X - X_{\text{ref}}$ ). Le contrôleur amplifie ce signal d'erreur pour produire un signal de correction,  $Y$  qui est retourné au système contrôlé afin de corriger la déviation de  $X$  par rapport à  $X_{\text{ref}}$ .

Les éventuelles perturbations du système sont représentées par le signal  $Z$  qui vient s'introduire dans la boucle au point 2. Avec  $G(f)$  et  $H(f)$  les fonctions de

transfert du système contrôlé et du contrôleur respectivement, le signal de sortie de la boucle de contrôle peut s'écrire de la façon suivante [?] :

$$X = G(f) \times (Z - Y), \quad (6.1)$$

où le signal de correction,  $Y$ , est relié au signal d'erreur selon l'expression suivante :

$$Y = H(f) \times (X - X_{\text{ref}}). \quad (6.2)$$

La valeur en sortie de boucle,  $X$ , peut alors s'écrire en fonction de la valeur de référence,  $X_{\text{ref}}$  et des perturbations éventuelles,  $Z$  :

$$X = \frac{G(f)H(f)}{1 + G(f)H(f)} \times X_{\text{ref}} + \frac{G(f)}{1 + G(f)H(f)} \times Z. \quad (6.3)$$

Le facteur devant la référence  $X_{\text{ref}}$  représente la fonction de transfert de la boucle de contrôle fermée tandis que le facteur devant la perturbation  $Z$  est assimilé à la propagation de la perturbation. L'équation 6.3 peut se réécrire de la façon suivante :

$$X = \frac{1}{1 + \frac{1}{G(f)H(f)}} \times (X_{\text{ref}} + \frac{1}{H(f)}Z), \quad (6.4)$$

qui permet de mettre en évidence que, si la fonction de transfert de la boucle ouverte,  $G(f)H(f)$ , est très supérieure à l'unité, la variable  $X$  sera très proche de la valeur de référence et la contribution des perturbations sera réduite par un facteur équivalent à l'inverse de la fonction de transfert du contrôleur,  $1/H(f)$ . D'un point de vue technique, ce formalisme incite à obtenir un gain de la boucle ouverte et du contrôleur le plus grand possible. [?, ?, ?].

Il faut cependant tenir compte du fait qu'il n'est pas possible d'obtenir un système de contrôle avec un gain proportionnel sur toutes les fréquences,  $f$ , en raison de problèmes de déphasage qui surviennent dans n'importe quel système. En particulier, si la fonction de transfert de la boucle ouverte atteint une valeur de -1, le système devient instable et on observe une oscillation autour de la valeur de référence sans jamais parvenir à s'y contraindre.

### 6.1.2 Régulateur Proportionnel - Intégrale - Dérivée (PID)

Avec une boucle PID, la correction à partir d'un signal d'erreur est calculée de trois façons : P) l'erreur de mesure courante est soustraite directement (effet Proportionnel), I) l'erreur est intégrée pendant un laps de temps (effet Intégral) et D) l'erreur est dérivée pendant un laps de temps (effet Dérivé) (figure 6.2).

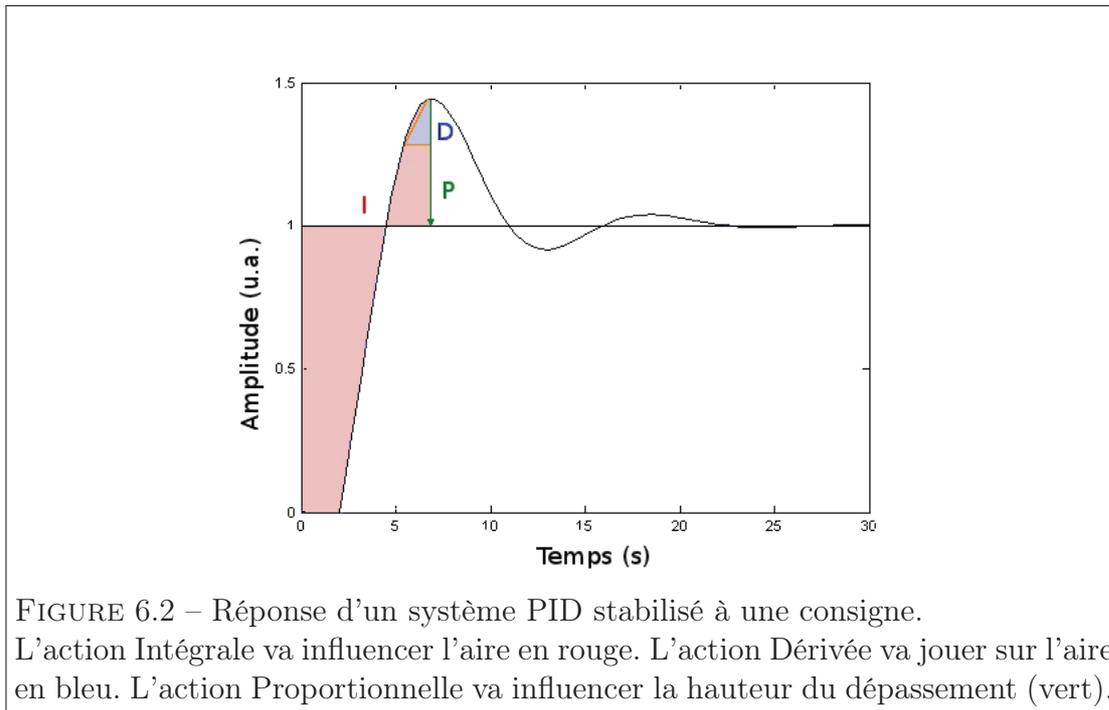


FIGURE 6.2 – Réponse d'un système PID stabilisé à une consigne. L'action Intégrale va influencer l'aire en rouge. L'action Dérivée va jouer sur l'aire en bleu. L'action Proportionnelle va influencer la hauteur du dépassement (vert).

Pour l'action "Proportionnelle", l'erreur (qui est négative) est multipliée par le gain puis ajoutée à la quantité régulée (soustraction de l'erreur de mesure). Une augmentation du gain résulte en un temps de montée plus bref à la consigne. Cependant, si le gain est trop élevé, le dépassement de la consigne sera trop important et le système sera instable (apparition d'une oscillation autour de la consigne). Le temps d'établissement du régime est constant quelque soit le gain de l'action proportionnelle.

L'action "Intégrale" tire profit du signal d'erreur passé qui est intégré pendant un laps de temps, puis multiplié par un gain. Elle est additionnée à la quantité régulée (soustraction de l'erreur de mesure). Cette action permet d'éviter l'accumulation de l'erreur au cours du temps. Lorsque le gain de l'action Intégrale diminue, le temps de montée est plus court. Cependant le dépassement de la consigne est plus important ainsi que le temps d'établissement du régime.

L'action "Dérivée" cherche à anticiper l'erreur future. La dérivée première (la pente de l'erreur) est calculée pour un laps de temps déterminé et multipliée par un gain, puis elle est additionnée à la quantité régulée (soustraction de l'erreur de mesure). Cette action permet d'anticiper et d'amortir l'erreur, en prenant en compte sa variation au cours du temps

Plus techniquement, une boucle PID peut être caractérisée comme un filtre appliqué sur un système complexe d'un domaine fréquentiel. Cette boucle est utilisée pour permettre au système d'atteindre une valeur stable déterminée,  $X_{\text{ref}}$ . Une

visualisation directe du signal d'erreur généré permet d'optimiser efficacement les paramètres du contrôleur. Pour cela on applique un signal en entrée du modulateur et on repère la correction effectuée par le contrôleur.

### 6.1.3 Contrôle de la puissance émise par une diode laser

Les spectromètres par absorption directe voient leur sensibilité réduite par des fluctuations indésirables internes ou externes au système. La détection d'absorbants se faisant sur des variations d'amplitude du signal des détecteurs, il est donc impératif de limiter les fluctuations provenant d'autres phénomènes comme les variations de l'intensité de la source. Ces fluctuations peuvent être intrinsèques ou provenir de la modulation résiduelle d'amplitude lorsque l'on effectue la WM (section 5.2).

La stabilisation de l'intensité d'une source laser est effectuée par une boucle de contrôle de l'intensité émise. Les éventuelles variations de l'intensité du laser sont alors compensées par un ajustement de l'intensité transmise par un composant électro-optique. Il existe deux approches classiques pour l'implémentation de la boucle de contrôle de la stabilisation [?, ?, ?, ?, ?]. Le dispositif le plus simple à mettre en œuvre est présenté en figure 6.3.

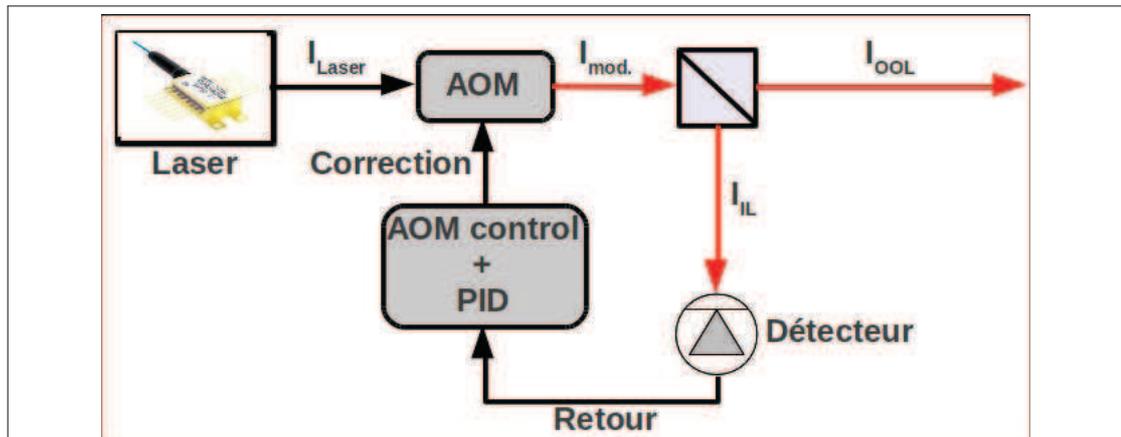


FIGURE 6.3 – Boucle de stabilisation de la puissance d'une source laser. La sortie du laser est connectée à un modulateur acousto-optique. En sortie de cet élément, le faisceau est séparé en deux. Une partie du faisceau est dirigée vers la boucle de contrôle qui va permettre la stabilisation de l'intensité, alors que la partie principale est dirigée vers l'application.

Dans cette configuration, l'intensité laser,  $I_{\text{laser}}$ , est modifiée par son passage dans un Modulateur Acousto-Optique (AOM) (figure 6.4).

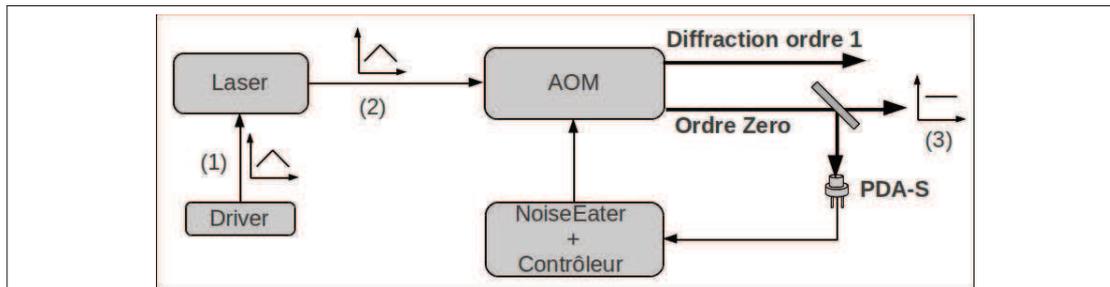


FIGURE 6.4 – Stabilisation d'intensité laser par AOM.

Une modulation du courant d'alimentation de la diode laser est utilisée en (1). La fréquence du laser est alors modulée, ainsi que son intensité (2). Après son passage par l'AOM, une partie du faisceau est dirigée vers la boucle de contrôle qui va permettre de supprimer les variations de l'intensité (3).

Ce composant est contrôlé en lui appliquant un courant défini par le signal d'erreur correspondant à la différence entre le signal en sortie de la photodiode,  $I_{IL}$  et une intensité de référence pré-réglée (figure 6.5).

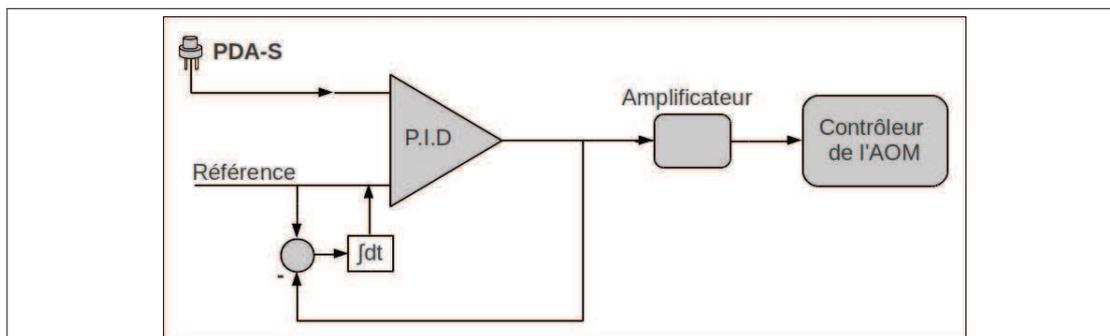


FIGURE 6.5 – Principe de fonctionnement de la boucle de contrôle de l'AOM.

La partie du faisceau dirigée vers la boucle de contrôle va être comparée à la valeur de référence sélectionnée par l'utilisateur. Le PID va interpréter l'erreur entre la valeur reçue et la référence et traduire cette erreur en commande de contrôle pour que l'AOM puisse corriger.

Comme expliqué dans la section 6.1.1, la fonction de transfert du contrôleur influera sur la stabilité de la boucle de contrôle et sur la rapidité avec laquelle l'intensité  $I_{OOL}$  va se caler sur l'intensité de référence. Le gain de la photodiode, du contrôleur et du régulateur Proportionnel - Intégrale - Dérivé (PID) va permettre d'agir sur la fonction de transfert du système de contrôle et de verrouillage de l'intensité.

## 6.2 Stabilisation de l'amplitude laser pour le système WM-OA-ICOS

L'implémentation de la boucle de contrôle de l'intensité laser devrait permettre de limiter les effets de RAM lors de l'utilisation de la modulation de longueur d'onde. Cette amélioration devrait se traduire par une valeur de NEAS meilleure que celle obtenue en WM-OA-ICOS.

### 6.2.1 Implémentation de la boucle de contrôle

Le dispositif de contrôle de l'intensité laser consiste en l'implémentation d'un AOM entre la diode DFB et le collimateur (figure 6.6). La source fibrée est connectée à un isolateur optique afin d'éviter les réflexions qui pourraient endommager le laser, puis à un AOM. L'ordre 0 est utilisé en sortie pour être connecté à un séparateur à fibre. Le maximum de l'intensité est bien sûr destiné à la cavité OA-ICOS (99%) tandis que le 1% restant est dirigé vers le détecteur (PDA) qui génère le signal de contrôle pour le module PID.

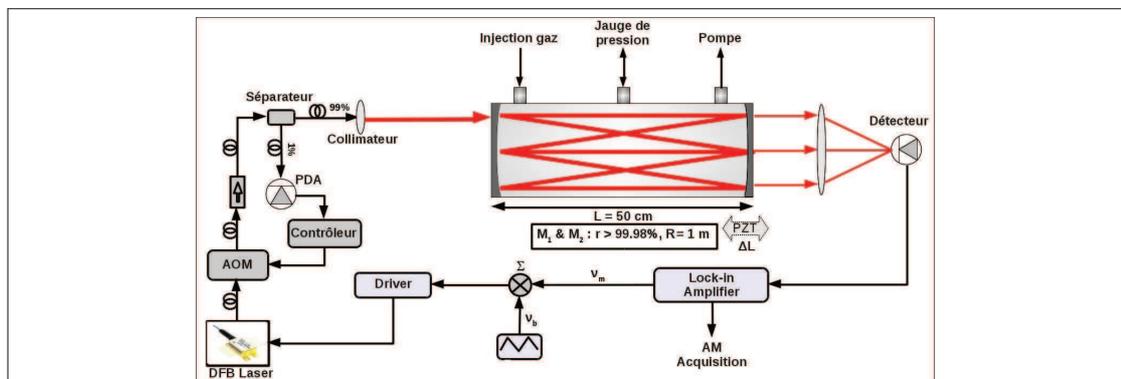


FIGURE 6.6 – Implémentation d'une boucle de contrôle de l'intensité laser. La diode est connectée à un séparateur à fibre après passage dans un isolateur fibré et un AOM qui permettra de corriger l'intensité laser. 1% de l'intensité est consacrée à la boucle de contrôle via une photodiode avec amplificateur intégré. Le détecteur envoie le signal de retour au contrôleur qui génère le signal de correction à destination de l'AOM. Les 99 % restants sont dirigés vers la cavité OA-ICOS.

### 6.2.2 Calibration

La mise en place de la boucle de contrôle de l'intensité du laser a nécessité un réalignement complet de la cavité OA-ICOS. Entre temps, les miroirs ont subi une dégradation de leur surface suite à leurs expositions répétées aux radicaux OH et à la vapeur d'eau pure. Ces conditions conjuguées aux pertes d'intensité au passage de l'AOM, ont pour effet de diminuer le signal en sortie de cavité OA-ICOS. Ainsi, la longueur d'interaction effective au sein de la cavité n'a pas dépassé 689 m, soit à peine plus de la moitié de ce qui avait été réalisé auparavant.

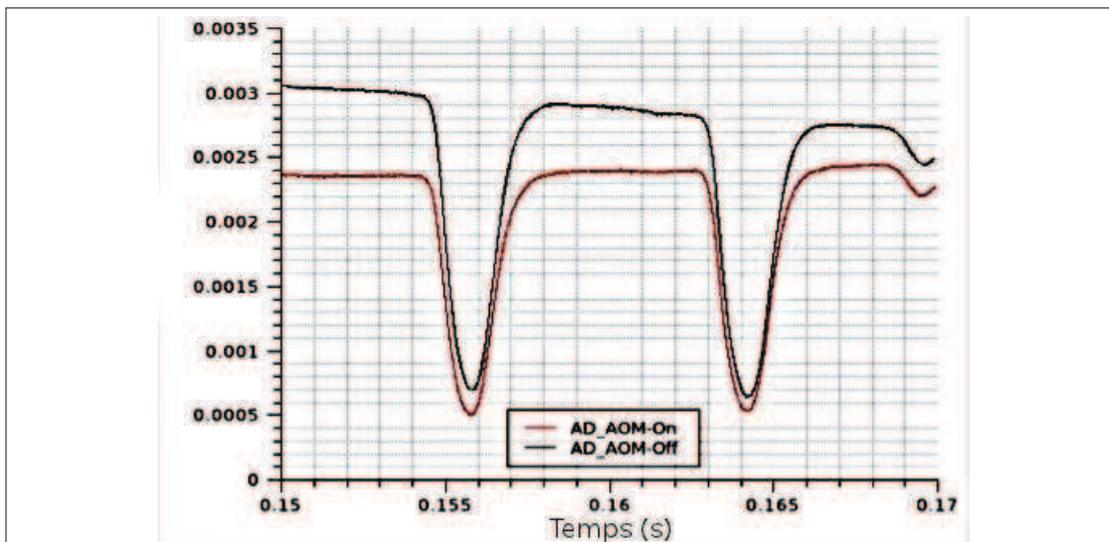
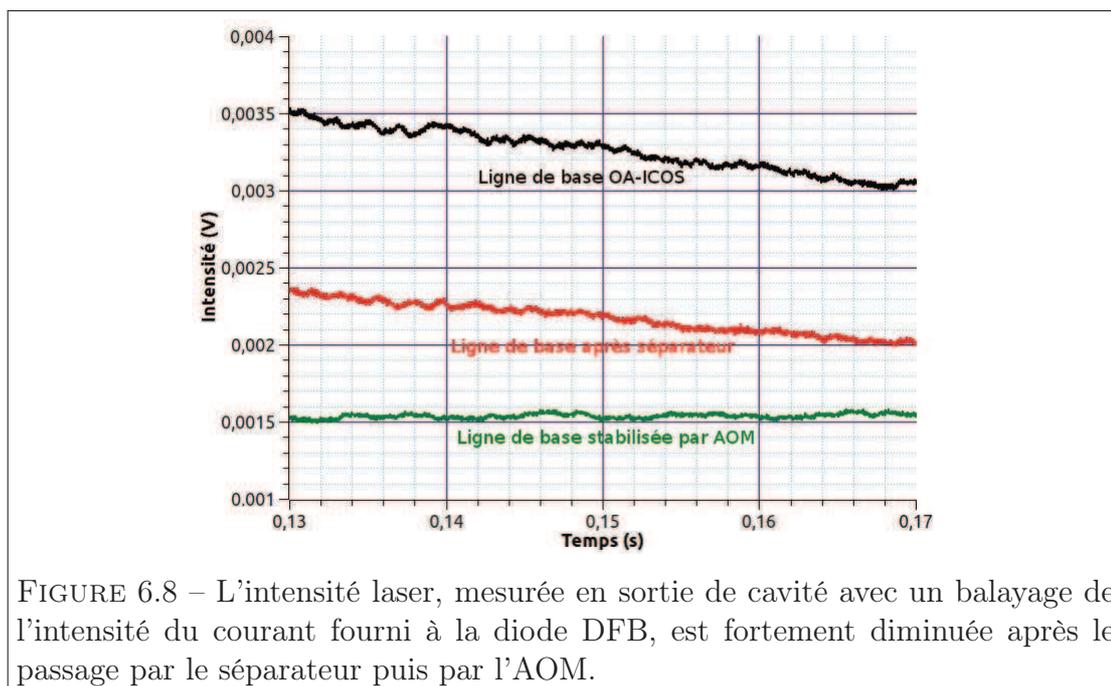


FIGURE 6.7 – La stabilisation de l'amplitude laser permet de contrôler l'intensité émise par la source DFB en la calant sur une valeur de référence. Le premier effet visible est le redressement de la ligne de base du spectre OA-ICOS lorsque la fréquence laser est balayée sur une bande spectrale assez grande.

Le premier effet visible de la stabilisation de l'amplitude laser consiste en un redressement de la ligne de base du spectre en absorption directe OA-ICOS (figure 6.7).

Le passage par un AOM et par le séparateur fibré introduit des pertes dans la puissance laser finalement injectée dans la cavité optique. La figure 6.8 met en évidence la diminution d'intensité en sortie de cavité par l'ajout de ces différents éléments (figure 6.8).

Une conséquence directe des pertes subies par l'intensité laser est une diminution de la qualité du couplage et un signal en sortie de cavité beaucoup plus faible. Cette diminution est cependant contrebalancée par un gain en SNR du système stabilisé.



### 6.2.3 Performances du système WM-OA-ICOS stabilisé

L'implémentation d'une boucle de stabilisation de l'amplitude laser en amont du dispositif WM-OA-ICOS permet une amélioration de la sensibilité par élimination de la RAM. Cela se traduit par un gain au niveau du SNR d'un facteur 6 pour le signal  $2f$  et un temps d'intégration optimal plus long.

Une étude de variance d'Allan sur l'intensité du profil  $2f$  d'absorption des transitions  $\text{H}_2\text{O}$  à  $6965,80 \text{ cm}^{-1}$  permet d'évaluer le gain en stabilité et en limite de détection du système WM-OA-ICOS stabilisé. La figure 6.9 met en évidence un temps d'intégration optimal beaucoup plus long que sans contrôle de l'intensité laser. Cependant, pour l'étude de mécanismes réactionnels impliquant les radicaux OH, il est fondamental d'effectuer des mesures rapides et donc de limiter le temps d'intégration. Ainsi, nous conservons un temps d'acquisition identique de 100 secondes.

L'intérêt de la mise en œuvre de la stabilisation d'amplitude conjointement à la modulation de longueur d'onde est de pouvoir atteindre une meilleure limite de détection et de se rapprocher des concentrations en OH atmosphériques. D'après les études de variance d'Allan, on obtient une amélioration significative en terme de limite de détection avec un gain d'un facteur 10. Le système que nous avons développé permet d'atteindre une limite de détection en radicaux OH de  $\sim 5,7 \times 10^9 \text{ OH} / \text{cm}^{-3}$ .

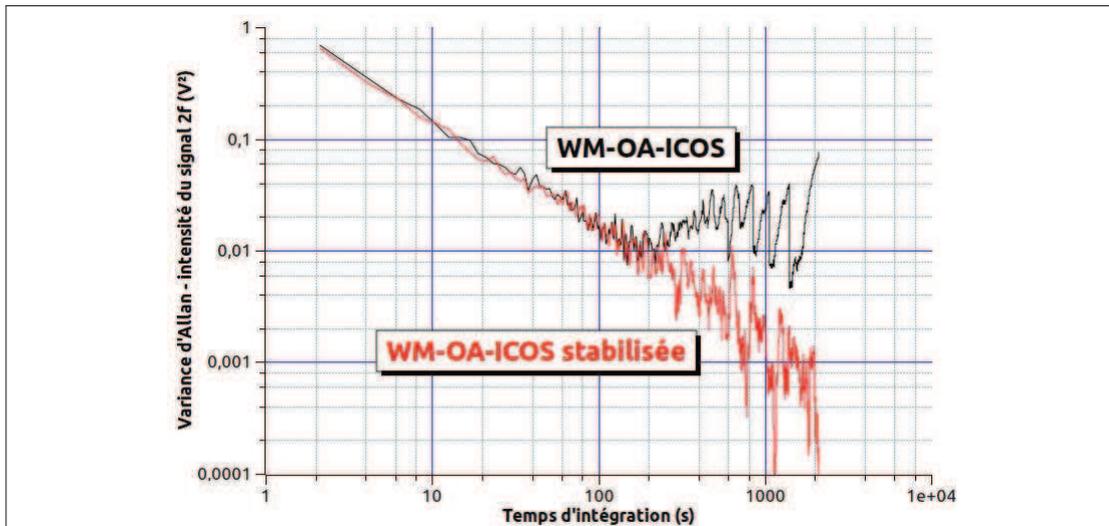


FIGURE 6.9 – Stabilité du système WM-OA-ICOS avec stabilisation d'amplitude. On observe directement l'effet de la mise en place de la stabilisation laser. Si la dépendance en  $1/T$  reste la même, la boucle de contrôle de la puissance laser permet un temps d'intégration plus important. Dans le même temps, la variance d'Allan correspondante indique une amélioration en terme de limite de détection d'un facteur 10.



## 6.3 Conclusion

*L'implémentation d'une boucle de contrôle de l'intensité laser en amont de la cavité optique permet de réduire les effets de RAM qui apparaissent lorsque la modulation de longueur d'onde est active. L'origine de la RAM est la modulation du courant fourni à la diode laser, modulant la fréquence et l'amplitude de l'émission laser.*

*Ceci se traduit par une limite de détection plus basse à  $5,7 \times 10^9$  OH / cm<sup>3</sup>, soit un gain d'un facteur 10 en comparaison de la WM-OA-ICOS présentée en chapitre 5. Il est envisageable d'améliorer le système pour gagner encore plusieurs facteurs sur la sensibilité.*

*L'élimination de la RAM par voie optique est implémentée pour la première fois sur un système WM-OA-ICOS. Elle pourrait nous permettre de faire une détection de la première harmonique dont l'intensité est plus intense que pour les harmoniques supérieures (stabilisation de la puissance laser plutôt que traitement électronique de la RAM) [?].*



# Conclusion & Perspectives

## Conclusion : performances du système WM-OA-ICOS stabilisé

Il est établi que les radicaux hydroxyles (OH) jouent un rôle important dans les processus photochimiques atmosphériques. La connaissance de leurs concentrations est donc cruciale pour l'étude de la durée de vie et de l'impact des polluants de l'atmosphère. Il y a donc un réel intérêt à développer des systèmes permettant des mesures *in situ* et en temps réel de la concentration des radicaux OH.

A ce jour, il n'existe pas de système compact permettant une détection directe et en temps réel des radicaux OH atmosphériques. Cela représente un véritable challenge du point de vue expérimental. L'objectif de cette thèse était de développer un système de mesure des radicaux OH dédié aux études de laboratoire.

La technique que nous avons développée dans ce travail est basée sur la Spectroscopie d'Absorption en Cavité Résonante Hors d'Axe (OA-ICOS, Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy).

Notre système OA-ICOS repose sur le couplage d'une diode laser fibrée (DFB) émettant dans le proche infrarouge ( $\simeq 1435\text{nm}$ ) au sein d'une cavité optique à haute finesse. La cavité est de type sphérique, composée de deux miroirs à haute réflectivité ( $\sim 99,96\%$ ) de 1 m de rayon de courbure. Le parcours d'interaction du faisceau avec le milieu atteint 1263 m. Le couplage hors de l'axe permet d'atteindre une limite de détection à  $2,12 \times 10^{11}$  OH / $\text{cm}^3$ .

Afin d'augmenter la sensibilité d'un tel système il faudrait réduire le bruit en  $1/f$ . Cela est effectué par la modulation de la longueur d'onde (WMS). Le système WM-OA-ICOS que nous avons développé consiste à moduler l'intensité de la diode laser à 10 kHz pour une amplitude de 58 mV.

La sensibilité du système WM-OA-ICOS atteint une limite de détection de  $5,7 \times 10^{10}$  OH / cm<sup>3</sup>. Cela représente un gain de 3,7 par rapport à la limite de détection du système OA-ICOS. Cette limite peut encore être abaissée en améliorant l'élimination du bruit de fond résiduel. En effet, plusieurs études mettent en avant un gain d'un facteur supérieur à 10 sur le rapport signal sur bruit [?].

Conjointement à la WMS, nous avons cherché à réduire les effets de Modulation Résiduelle d'Amplitude (RAM) occasionnés par la modulation de l'intensité laser [?].

L'implémentation d'une boucle de contrôle de l'intensité laser en amont de la cavité optique a permis de réduire les fluctuations intrinsèques de la source DFB et les effets de RAM qui apparaissent lorsque la modulation de longueur d'onde est active [?]. Ceci se traduit par une limite de détection plus basse à  $5,7 \times 10^9$  OH / cm<sup>3</sup> pour 100 secondes d'intégration (soit 1000 spectres moyennés), soit un gain d'un facteur 10 en comparaison de la WM-OA-ICOS pour un MDA de  $5,7 \times 10^{-7} \times \text{Hz}^{-1/2}$  (tableau 6.1).

Systeme	Limite de détection (OH / cm <sup>3</sup> )	NEAS (cm <sup>-1</sup> × Hz <sup>-1/2</sup> )	MDA <sub>pp</sub> (Hz <sup>-1/2</sup> )
OA-ICOS	$2,1 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-5}$
WM-OA-ICOS	$5,7 \times 10^{10}$	$2,7 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-6}$
WM-OA-ICOS Stabilisé	$5,7 \times 10^9$	$4,5 \times 10^{-12}$	$5,7 \times 10^{-7}$

TABLE 6.1 – Impact de la WMS puis de la suppression de la RAM sur les performances du système OA-ICOS.

La suppression des effets de RAM par moyen optique est utilisée pour la première fois pour réduire la limite de détection de systèmes WM-OA-ICOS, ce qui nous permet d'atteindre une valeur de NEAS (ou MDA, sans normalisation par la longueur d'interaction) qui est parmi les meilleures au monde pour les systèmes OA-ICOS (tableau 6.2).

Ref.	$\lambda$ (nm)	(1-r) (ppm)	$L_{\text{eff}}$ (m)	NEAS ( $\text{cm}^{-1} \times \text{Hz}^{-1/2}$ )	$\text{MDA}_{pp}$ ( $\text{Hz}^{-1/2}$ )
<b>WM-OA-ICOS stabilisé</b>	<b>1435</b>	<b>396</b>	<b>1263</b>	<b><math>4,5 \times 10^{-12}</math></b>	<b><math>5,7 \times 10^{-7}</math></b>
Engel et al. (2006) [?]	1565	40	27500	$2,7 \times 10^{-12}$	$7,4 \times 10^{-6}$
Baer et al. (2002) [?]	1565	165	4200	$3,1 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-5}$
Zhao et al. (2007) [?]	1573	4400	68	$5,0 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-5}$
Kasyutich et al. (2006) [?]	1605	160	1400	$3,9 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-5}$

TABLE 6.2 – NEAS du système OA-ICOS : situation comparée aux performances des systèmes OA-ICOS présentés dans différents travaux.

## Perspectives d'amélioration & Applications potentielles

Pour améliorer la sensibilité de notre système, il existe plusieurs possibilités.

Tout d'abord, il est possible d'augmenter la longueur d'interaction entre le faisceau et le milieu sondé. L'utilisation d'une cavité haute finesse pour notre système nous a permis d'atteindre près de 1260 m de longueur effective de trajet avec des miroirs de diamètre 1 pouce. Le fait de doubler le diamètre des miroirs (2 pouces) peut potentiellement permettre d'augmenter la sensibilité de la technique OA-ICOS. Ceci s'explique par le fait que le couplage hors de l'axe du faisceau à la cavité sera plus performant. En multipliant le nombre d'impacts sur les miroirs en évitant leur recouvrement permettra de renforcer le continuum de modes de transmission et donc le SNR.

La réflectivité de nos miroirs est rapidement dégradée par la génération d'une grande quantité de radicaux OH. L'ajout d'un système de protection plus efficace des miroirs pourrait garantir de conserver le traitement des surfaces et donc, leur réflectivité optimale ( $> 99,99\%$ ). La longueur effective du parcours s'en trouverait potentiellement augmentée d'un facteur 4.

Enfin, l'optimisation de la modulation de la longueur d'onde du laser est également envisageable [?]. Avec la boucle de stabilisation de la puissance laser et, par là même, la suppression de la RAM, il est possible d'effectuer une détection de la première harmonique. L'intensité de la composante à la première harmonique est plus grande que pour la seconde et son exploitation est accessible après suppression optique de la RAM. Le gain en limite de détection serait supérieur à 10 avec ces améliorations implémentées.

L'amélioration de notre système WM-OA-ICOS stabilisé par ces moyens conjugués pourrait permettre d'atteindre une limite de détection des concentrations en radicaux hydroxyles de l'ordre de  $\simeq 10^7$  OH / cm<sup>3</sup>.

Bien que ces teneurs soient supérieures à celles rencontrées dans l'atmosphère, notre système pourrait cependant être utilisé pour des études de laboratoire où les concentrations en radicaux OH peuvent dépasser cette valeur de plusieurs ordres de grandeur.

Le travail réalisé durant cette thèse démontre le fort potentiel de la détection des radicaux OH atmosphériques par spectroscopie en cavité. En travaillant dans l'infrarouge vers 2,8  $\mu\text{m}$ , les intensités maximales d'absorption des transitions de OH sont presque 15 fois plus grandes qu'à 1,4  $\mu\text{m}$  et moins sujettes aux interférences dues à l'absorption de H<sub>2</sub>O [?]. Il serait ainsi possible de gagner un facteur 15 sur la limite de détection des concentrations en radicaux OH.

Un tel système serait à même de réaliser des suivis spatio-temporels des concentrations en radicaux hydroxyles au sein de réseaux de mesures dédiés à l'étude de la pollution atmosphérique et des changements climatiques.

