

# Étude et réalisation d'un lidar Raman pour la détection d'hydrogène et de vapeur d'eau dans une alvéole de stockage de colis radioactifs

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n°579 Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux  
et géosciences (SMEMAG)  
Spécialité de doctorat: météorologie, océanographie, physique de  
l'environnement

Thèse présentée et soutenue à Paris, le 27 mars 2018, par

**Anasthase Liméry**

Composition du Jury :

Philippe Keckhut Physicien de l'Université de Versailles Saint-Quentin	Président
Jean Luc Baray Physicien adjoint de l'Université de Clermont-Ferrand	Rapporteur
Georges Durry Professeur de l'Université de Reims	Rapporteur
Frédéric Taillade Ingénieur de Recherche de EDF R&D	Examineur
Alain Hauchecorne Directeur de Recherche de Classe Exceptionnelle CNRS	Directeur de thèse
Nicolas Cézard Ingénieur de Recherche de l'ONERA	Encadrant
Johan Bertrand Ingénieur de Recherche de l'ANDRA	Invité



# Remerciements

L'accomplissement d'une thèse n'est pas le fruit du travail d'une seule personne et je tiens à remercier ici toutes celles et ceux qui ont contribué à la réussite de cette thèse. Ils ont su m'apporter leur aide et leurs conseils me permettant ainsi d'atteindre cette lumière au bout du tunnel, enfin plutôt ces quelques photons au fond des galeries souterraines.

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres de jury : Frédéric Taillade, Philippe Keckhut pour avoir présidé ma soutenance, ainsi que Jean Luc Baray et Georges Durry qui ont accepté d'être rapporteur de mon manuscrit, merci pour le temps consacré et l'intérêt que vous avez porté à l'égard de mon travail.

Je souhaite remercier mes encadrants : Alain Hauchecorne, Johan Bertrand et Nicolas Cézard, de m'avoir fait confiance pour mener à bien cette thèse et pour le suivi régulier effectué tout au long de ces trois années. Merci Alain pour l'apport de ton expérience et de ton expertise lidar. Je te remercie Johan pour ton implication dans les manip lidar parfois capricieuses. Grâce à toi j'ai également pu visiter le site impressionnant de l'Andra à Bure qui m'a amené littéralement au fond de tunnels, à 500 m de profondeur. Je tiens tout particulièrement à te remercier Nicolas, surmonter les différentes épreuves de la thèse aurait été beaucoup plus difficile sans le soutien, la confiance et les conseils que tu m'as apportés. Merci pour ta sympathie, ton aide et ta disponibilité, jusqu'à très tard la veille de tes vacances pour les manip lidar...!

Je remercie Claudine et Agnès de m'avoir agréablement accueilli au sein de l'unité SLS. Je remercie également toute l'unité SLS, ce fut un réel plaisir au quotidien de travailler, échanger et discuter avec vous. Un remerciement particulier à ceux qui m'ont aidé pour la manip : Didier F. pour l'aide mécanique apportée, allant jusqu'à me ramener un bout de vitre et un balai de ramonage de chez toi ! Didier G. pour la partie électronique et pour toutes tes idées d'amélioration. Christophe pour l'aide indispensable sur l'interface Labview. Anne pour tout le matériel prêté (et rendu !) et l'aide apportée toujours dans la bonne humeur. Merci également à toi Julien, après avoir arpenté les profondeurs de la terre, tu m'as permis de prendre de l'altitude, un bon moyen de prendre du recul sur la thèse.

Une petite pensée aussi aux collègues de SLM, JB, Myriam et Erwan, c'était un plaisir de pouvoir discuter lidar avec vous.

Je souhaite évidemment remercier tous les doctorants du D1 sans qui une thèse à l'Onera ne serait pas pareille. Tout d'abord les premiers à m'avoir montré la voie, Edouard G., Tatiana, Julien I., Salima, et Christophe, c'est toi le meilleur ! Merci ensuite à la première relève du troisième étage avec Armande, Kevin, Thibault et le trio SLS Alex, Florian et Philippe. François pour toutes ces histoires racontées à midi... merci, t'es génial ! Thomas et Clara vous m'avez manqué la dernière année à l'Onera. Merci Mouna pour tes accélérations hors du commun ! Fred pour les sorties sportives à Fontainebleau. Jean tu as raison, *il est plus fort qu'il n'y paraît !* Edouard et Adrien on compte sur vous pour la relève.

Un merci tout particulier aux SLS du bas, parfois oubliés. Simon pour le soutien tout droit venu de la Bretagne et de l'Université de Rennes 1, je reviendrai au Sham pour une partie de palets, mais bon, Les bars i'ferment trop tôt ! Rodwane, préviens moi quand toutes tes troupes marcheront au pas, j'irai peut être faire un tour du côté obscur de la force ! Terima kasih Philippe, à bientôt en pause pour un pti Kawa Ijen sur un air de Java. Ne perdons pas espoir, je sens (clap !) définitivement, qu'on l'aura notre éruption !

Je ne pourrais pas écrire ces quelques lignes sans remercier mes supers co-bureaux ! Un grand merci à toi Alice, toujours là pour apporter ton aide ou te lancer dans une discussion tempérée sur tous les problèmes de notre société ! Merci Steve d'avoir apporté un peu de couleur au labo, je te rappelle que tu me dois toujours un verre pour le parrainage, d'ailleurs la coupe du monde arrive, je te souhaite autant de chance qu'à l'euro ! Une petite pensée également aux stagiaires de passage : Alaeddine, Claire, Jérémy, Régis,... bonne continuation à vous tous que ça soit en thèse ou dans votre nouveau travail.

Merci à la team foot avec qui nous nous sommes hissés au sommet du plateau de Saclay deux années d'affilée, vous êtes des champions !

Forcément je tiens à remercier les Bretons, en premier lieu Théo qui m'a supporté, moi et mes bourdes, pendant ces trois années de colocations (l'inverse est vrai aussi !), j'écris enfin ces lignes, quelques temps à peine après toi... Merci à Gweno, Quentin, Thibault, Chochotte, Marion et Camille avec qui j'ai pu m'évader pendant la thèse et vite prendre goût aux voyages. Merci à Maud, Val et Mayelle, ça m'a vraiment fait plaisir, en particulier en fin de thèse, de vous revoir sur Paris après toutes ces années depuis la prépa !

Je souhaite aussi remercier Marc Brunel et Marc Vallet qui ont su me transmettre leur passion de l'optique tout au long de ma formation à l'Université de Rennes 1 à travers leurs cours et les stages. Si j'ai continué dans cette voie pour en arriver jusque-là aujourd'hui, c'est aussi grâce à vous.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et tous mes amis de Rennes et ses alentours, vous avez été d'un grand soutien et permis d'agréables retours aux sources lors de mes séjours dans ma région Bretonne.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 L'hydrogène dans les alvéoles de stockage de colis radioactifs .....</b>	<b>5</b>
1.1 <i>Le projet Cigéo : une réponse pour la gestion des déchets radioactifs MA-VL et HA en France.....</i>	5
1.1.1 Origine des déchets radioactifs et leur classification.....	5
1.1.2 La gestion des déchets radioactifs en France .....	7
1.1.3 Le projet Cigéo .....	9
1.2 <i>La génération d'hydrogène et son suivi dans les alvéoles de stockages .....</i>	12
1.2.1 Description des colis MA-VL et HA et de leurs alvéoles de stockages .....	12
1.2.2 Processus de génération de l'hydrogène dans les alvéoles .....	15
1.2.3 Identification des risques d'explosion liés à la présence d'hydrogène dans les alvéoles .....	16
1.2.4 Spécifications du besoin et des conditions de mesure pour la surveillance de l'hydrogène gazeux .....	17
1.3 <i>Les capteurs in situ pour la mesure d'hydrogène .....</i>	20
1.3.1 Capteurs catalytiques.....	21
1.3.2 Capteurs à conductivité thermique .....	22
1.3.3 Capteurs électrochimiques .....	23
1.3.4 Capteurs à oxydes métalliques .....	23
1.3.5 Capteurs mécanique à base de micropoutres .....	24
1.3.6 Capteur acoustique .....	25
1.3.7 Capteurs à base de fibres optiques.....	26
1.3.8 Comparaison et limitations des capteurs in-situ .....	28
1.4 <i>Conclusion du Chapitre 1 .....</i>	31
<b>Chapitre 2 Systèmes optiques pour la détection d'hydrogène.....</b>	<b>33</b>
2.1 <i>Introduction à la spectroscopie moléculaire.....</i>	33
2.2 <i>Niveaux d'énergie d'excitation des molécules diatomiques.....</i>	34
2.2.1 Niveaux d'énergie rotationnelle .....	34
2.2.2 Niveaux d'énergie vibrationnelle .....	36
2.2.3 Niveaux d'énergie ro-vibrationnelle .....	39
2.2.4 Niveaux d'énergie électronique et niveaux d'énergie ro-vibrationnelle associés .....	39
2.3 <i>Spectroscopie d'absorption moléculaire.....</i>	41
2.3.1 Absorption de H <sub>2</sub> par les niveaux d'énergie électronique .....	41
2.3.2 Absorption de H <sub>2</sub> par les niveaux d'énergie ro-vibrationnelle.....	41
2.4 <i>Spectroscopie de diffusion Raman.....</i>	43
2.4.1 Principe de la diffusion Raman .....	43
2.4.2 Calcul des transitions Raman de vibration-rotation pour les molécules diatomiques .....	46
2.4.3 Calcul des sections efficaces et détermination du spectre Raman pour N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> .....	49
2.4.4 Cas de la molécule d'eau et mise en évidence du recouvrement des spectres H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O .....	54
2.4.5 Spectre de rétrodiffusion Raman $\beta_{\pi}$ pour H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O .....	56
2.4.6 État de l'art sur la mesure de H <sub>2</sub> par diffusion Raman.....	59
2.5 <i>Conclusion du Chapitre 2 .....</i>	68

<b>Chapitre 3 Développement d'un Lidar Raman pour la mesure d'hydrogène.....</b>	<b>69</b>
3.1 <i>Le système lidar dans les alvéoles MA-VL/HA .....</i>	69
3.1.1 Configuration d'utilisation dans les alvéoles MA-VL et HA.....	69
3.1.2 Interface entre le lidar et l'alvéole.....	71
3.1.3 Rappel des performances visées.....	74
3.2 <i>Équation lidar .....</i>	75
3.3 <i>Dispositif d'émission et de réception .....</i>	79
3.3.1 Choix de la source laser du lidar Raman .....	79
3.3.2 Système de réception du signal Raman diffusé .....	87
3.3.3 Configuration du dispositif d'émission et de réception .....	88
3.3.4 Rendement direct du lidar .....	89
3.4 <i>L'analyseur spectral.....</i>	92
3.4.1 Système de filtre/adressage des signaux Raman .....	92
3.4.2 Détecteur .....	93
3.5 <i>Acquisition et logiciel de traitement.....</i>	96
3.6 <i>Modèle prévisionnel des performances du Lidar Raman.....</i>	101
3.6.1 Rappel sur les rapports de mélange et les concentrations .....	101
3.6.2 Modèle de signal des 3 voies de mesure H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O et N <sub>2</sub> et calcul des rapports de mélange ...	102
3.6.3 Bilan des erreurs .....	104
3.6.4 Prédiction des performances en alvéole MA-VL.....	105
3.7 <i>Conclusion du Chapitre 3 .....</i>	108
<b>Chapitre 4 Mesure de profils de concentrations d'H<sub>2</sub>O et d'H<sub>2</sub> par lidar Raman .....</b>	<b>109</b>
4.1 <i>Configurations expérimentales.....</i>	109
4.1.1 Site des expériences.....	109
4.1.2 Tir horizontal .....	110
4.1.3 Tir vertical .....	110
4.1.4 Le dispositif de génération de gaz .....	111
4.2 <i>Mesure de profils de concentration de l'H<sub>2</sub>O de l'atmosphère .....</i>	112
4.3 <i>Mesure de simultanée de profils de concentration de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O .....</i>	117
4.3.1 Détection d'hydrogène dans la cellule de gaz .....	117
4.3.2 Suivi longue durée de la concentration de H <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O .....	119
4.3.3 Comparaison de mesure par lidar Raman et par sonde locale de H <sub>2</sub> .....	123
4.4 <i>Fluorescence des hublots.....</i>	125
4.5 <i>Comparaison des résultats et des spécifications visées.....</i>	127
4.6 <i>Conclusion du Chapitre 4 .....</i>	131
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>133</b>
<b>Référence.....</b>	<b>139</b>

# Introduction générale

Le but de cette thèse est de démontrer la faisabilité théorique et expérimentale d'un système optique, le lidar Raman, permettant la mesure de la concentration de dihydrogène ( $H_2$ ) sur plusieurs centaines de mètres avec une forte résolution spatiale de l'ordre du mètre. Ce système lidar, en permettant le suivi de l'hydrogène gazeux, s'inscrirait dans le cadre de la surveillance multi-instrumentée des alvéoles de stockage de colis radioactifs du projet Cigéo, qui pourrait prendre place en France d'ici l'horizon 2030.

La gestion des déchets radioactifs est un problème scientifique et sociétal majeur. En France, la solution du stockage réversible en formation géologique profonde est à l'étude pour les déchets radioactifs de haute activité et de moyenne activité à vie longue. L'ANDRA est chargée de concevoir et construire un centre industriel de stockage géologique (projet Cigéo). Dans ce projet, il est prévu que les colis de déchets radioactifs soient stockés à 500 mètres de profondeur dans des galeries pouvant faire plusieurs centaines de mètres de long (les alvéoles de stockage). Les colis de stockage sont susceptibles de dégager de l'hydrogène  $H_2$  par corrosion anoxique et par radiolyse de l'eau. L'émanation, à un débit très faible (1,6 mol/colis/an), peut se produire pendant une longue période (quelques dizaines d'années). L'hydrogène est un gaz inflammable dans l'air pour des concentrations comprises entre 4% et 75%. Pour des raisons de sécurité, il est nécessaire que sa concentration demeure en dessous de sa limite inférieure d'explosivité (4% dans l'air) et il est donc important de développer un moyen de suivi en temps réel du profil de concentration de  $H_2$  dans les alvéoles de stockage. Effectuée à haute résolution spatiale (<3 m), une telle mesure permettrait l'identification d'une potentielle détérioration d'un colis de stockage en détectant une émanation locale d' $H_2$  à un débit inhabituel. De plus, cette instrumentation doit répondre aux contraintes importantes qu'impose la forte radioactivité de l'environnement de mesure (détérioration anticipée potentielle, intervention humaine impossible à l'intérieur des alvéoles...).

Hubert *et al.* font état de plusieurs capteurs  $H_2$  in-situ ponctuels basés sur différents procédés physiques et chimiques [Hub11]. Ces capteurs sont pour beaucoup commercialisés et leur fiabilité a déjà été prouvée. De plus, ils ont l'avantage d'être précis, très rapide et couvrant pour certains une large gamme de concentrations (de quelques centaines de ppm à 100%). Néanmoins, pour obtenir une mesure résolue sur la longueur des alvéoles, un nombre important de capteurs doit être mis en place. De plus, en étant au plus proche des colis, ces capteurs vont subir une radioactivité extrême sans possibilité d'intervention humaine pour une éventuelle maintenance.

Delepine-Lesoille *et al.* présentent les performances d'un capteur à fibre optique pour la surveillance et l'observation du stockage des déchets radioactifs [Del12]. Le spectre Brillouin généré à l'intérieur de la fibre optique est sensible à la présence d'hydrogène dans l'environnement qui réagit avec la gaine de la fibre optique. Cette méthode permet d'obtenir une mesure résolue de la concentration d'hydrogène dans une alvéole de stockage et ce, avec un seul dispositif mis en place. Toutefois, même si une partie de l'instrumentation peut être disposée en

dehors de l'alvéole, cette technique nécessite la mise en place d'une fibre optique à proximité des colis ce qui à terme détériora ses performances sans possibilité de maintenance.

Ces résultats suggèrent qu'une technique optique, ne nécessitant pas de guide pour la propagation, permettrait de limiter au maximum l'impact de la radioactivité sur la durée de vie de l'instrumentation tout en mesurant le profil de concentration de  $H_2$  dans les alvéoles.

La technique LIDAR (Light Detection And Ranging) est une technique optique active de télémétrie en espace libre, visant à caractériser à distance un objet ou un milieu, en procédant à son illumination par laser et à l'analyse des échos qui en sont issus. Pour les lidars atmosphériques, l'écho, issu de l'interaction entre le faisceau laser et des particules en suspension dans l'atmosphère ou des molécules de gaz, est rétrodiffusé au fur et à mesure de la propagation du laser dans l'atmosphère. Ce type de lidar permet de caractériser un milieu gazeux (température, concentration, vitesse de déplacement du gaz,...) et offre donc un moyen de mesure non intrusive potentiellement très utile pour profiler à distance la concentration d'hydrogène en milieu radioactif.

En tant que molécule diatomique homonucléaire (deux atomes identiques),  $H_2$  ne possède pas de moment dipolaire qui lui permettrait une forte absorption optique dans l'infrarouge. Le spectre d'absorption de  $H_2$  (dans le domaine de transparence atmosphérique) est limité à des raies ro-vibrationnelles issues de très faibles transitions électriques quadripolaires. La détection d'hydrogène basée sur l'absorption requière alors une cavité optique permettant, comme pour la technique CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) [Cam12], d'exalter l'absorption en augmentant la longueur d'interaction par de multiples passages du faisceau laser à travers le gaz sondé. Les techniques de spectroscopie par absorption basées sur un passage unique pour la mesure à distance, telles que le lidar DiAL (Differential Absorption Lidar), ne peuvent pas être utilisées non plus. La molécule d'hydrogène possède néanmoins une section efficace Raman élevée rendant la technique du lidar Raman adaptée à une mesure à distance de la concentration de  $H_2$ . Cette technique suppose la mesure simultanée de l'hydrogène et de l'azote (ou de l'oxygène dans certains cas) comme référence radiométrique. De plus, comme nous le verrons, le recouvrement partiel des spectres Raman de  $H_2$  et  $H_2O$  induit la nécessité de mesurer en parallèle la concentration de la vapeur d'eau afin de corriger le potentiel biais que crée cette dernière sur la mesure de concentration d' $H_2$ . Cet aspect ajoute une difficulté supplémentaire pour la détection qui est déjà délicate de par la faiblesse intrinsèque des signaux Raman (de l'ordre du photon par mètre dans le scénario du projet Cigeo).

Ninomiya *et al.* du Shikoku Research Institute, ont développé un Lidar Raman pour la détection de fuite d' $H_2$  dans le cadre d'une exploitation industrielle sur des installations de stockage et de transport [Nin07]. Ce lidar a permis la détection d' $H_2$  à la sortie d'une buse de bouteille d'hydrogène pur à une distance de 50 m. Asahi *et al.*, du même laboratoire, ont quant à eux mesuré le profil de concentration d' $H_2$  à une dizaine de mètres dans une expérience similaire [Asa12]. Nous reviendrons sur ces expériences, mais pour ces deux systèmes, la portée est faible et la zone de mesure est très restreinte. De plus, les concentrations employées dans ces



expériences sont fortes ce qui peut justifier le fait qu'un potentiel impact de la vapeur d'eau ne soit pas considéré.

La faisabilité d'un système lidar basé sur la diffusion Raman permettant la détection d' $H_2$  à distance a donc déjà été démontrée pour quelques mètres. Néanmoins, ces systèmes ne permettent pas une mesure de concentration d' $H_2$  dans des conditions qui répondent aux besoins spécifiques du scénario rencontré dans les alvéoles de stockage.

La motivation de cette thèse a donc été de concevoir un lidar Raman capable de profiler à distance de façon non intrusive la concentration de  $H_2$  (entre 500 ppm et 4%) dans de futures alvéoles de stockage, sur une distance de 500 mètres, et avec une résolution spatiale de 3 mètres. Le système développé doit prendre en compte le potentiel biais créé par la vapeur d'eau sur la mesure de la concentration d' $H_2$ . La mesure doit être effectuée en moins d'une heure avec une incertitude maximale de 500 ppm sur une ligne de visée située entre les colis de stockage dans un jeu d'une dizaine de centimètres seulement. Ces besoins spécifiques liés à la particularité d'une utilisation dans les alvéoles de stockage, ont été exprimés par l'ANDRA qui a financé cette étude dans le cadre du projet CALISTO, issu d'un partenariat entre l'ONERA, l'ANDRA et le LATMOS.

La démarche a consisté dans un premier temps à établir et justifier les spécifications d'un lidar Raman à 3 voies ( $N_2$ ,  $H_2$  et  $H_2O$ ) permettant la mesure de concentration d'hydrogène et de vapeur d'eau. Pour cela, j'ai cherché à établir les spectres de sections efficaces Raman des molécules  $N_2$ ,  $H_2$  et  $H_2O$  en utilisant la théorie de la diffusion Raman et en effectuant un travail de synthèse bibliographique pour les paramètres de  $H_2$ . Ces spectres m'ont permis de mettre en évidence et de quantifier le recouvrement des spectres  $H_2O$  et  $H_2$ . (Chapitre 2)

J'ai ensuite cherché à dimensionner le lidar Raman et prévoir ses performances. Pour cela, j'ai établi l'équation lidar afin d'identifier l'influence de chaque paramètre et choisir les éléments du lidar, en tenant compte également des besoins de la mesure et des caractéristiques des alvéoles de stockage. J'ai mis en place un modèle numérique permettant d'anticiper les performances de mesure d'un tel lidar dans de futures alvéoles de stockage. (Chapitre 3)

Pour finir, j'ai cherché à démontrer expérimentalement les capacités de mesure du lidar Raman à 3 voies. Pour cela, j'ai conçu et réalisé un lidar Raman adapté aux besoins de la démonstration et mis en place des expériences de mesures simultanées de profils de concentration de vapeur d'eau et d'hydrogène. (Chapitre 4)



# Chapitre 1

## L'hydrogène dans les alvéoles de stockage de colis radioactifs

L'objectif de ce chapitre est de présenter le contexte général de l'étude en explicitant dans un premier temps l'origine du projet Cigéo avec un bref état des lieux de la gestion des déchets radioactifs en France. L'attention sera ensuite portée sur l'hydrogène en détaillant les termes sources au sein du stockage en profondeur et les besoins de surveillance dans les alvéoles de stockage pour les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL) et de Haute Activité (HA). Une description des capteurs d'hydrogène in-situ sera enfin effectuée pour apercevoir les possibilités d'instrumentation à l'intérieur des alvéoles pour la mesure d'hydrogène, et bien situer le positionnement de la technique lidar.

### 1.1 Le projet Cigéo : une réponse pour la gestion des déchets radioactifs MA-VL et HA en France

#### 1.1.1 Origine des déchets radioactifs et leur classification

Toute activité industrielle produit des déchets. En ce sens, l'utilisation de la radioactivité dans les différents secteurs d'activités ne déroge pas à la règle. Ces déchets sont par définition des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée. Fin 2013, il existait en France environ 1 460 000 m<sup>3</sup> de déchets radioactifs (soit l'équivalent d'environ 500 piscines olympiques). Ils proviennent principalement de l'industrie électronucléaire (60% du volume), qui produit 77% de l'électricité en France. La recherche, la défense, l'industrie classique (non électronucléaire<sup>1</sup>) et le médical se partagent le volume restant (FIGURE 1.1). Les déchets nucléaires sont donc de natures très diverses : éléments issus des combustibles usés, gravats, ferrailles, matériels divers de laboratoire...

L'essentiel de la radioactivité est contenu dans les déchets provenant de l'industrie électronucléaire. L'électricité produite dans les centrales nucléaires est obtenue en utilisant la chaleur dégagée au cœur des réacteurs nucléaires par la fission d'atomes lourds présents dans les crayons de combustibles nucléaires. Ces crayons sont des tubes métalliques dans lesquels sont disposées les pastilles combustibles d'uranium enrichies en Uranium 235. Dans la cuve du réacteur le combustible subit des transformations qui réduisent ses performances dans le temps : diminution de la teneur en matière fissile, formation de plutonium, apparition de produits de fission. La « durée de vie » d'un assemblage est d'environ 3 ans. C'est dans ce combustible usé qu'est présent l'essentiel de la radioactivité des déchets.

---

<sup>1</sup> Extraction de terres rares, fabrication de sources radioactives ou autres applications diverses (contrôle des soudures, stérilisation de matériels techniques, stérilisation et conservation de produits alimentaires...)

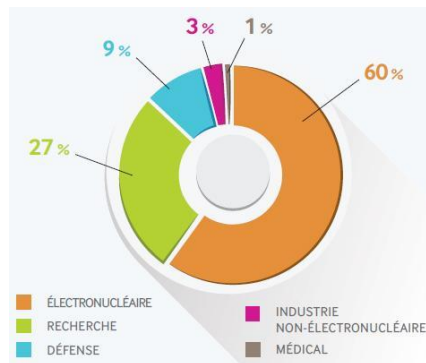


FIGURE 1.1 – Estimation de la répartition des déchets radioactifs existants à fin 2013 par secteur économique en France, en volume [Andra]

Les combustibles usés peuvent être soit considérés dans leur intégralité comme des déchets, soit, comme c'est le cas en France, être recyclés afin de réduire leur quantité et leur nocivité. Dans ce cas, après une période plus ou moins longue dans la piscine sur le site de la centrale (environ 2 ans), le combustible usé est transporté jusqu'à l'usine de retraitement de La Hague. Ce traitement consiste à récupérer dans le combustible les éléments valorisables : le plutonium et l'uranium appauvri qui représentent 96% du combustible. Une partie de cet uranium et le plutonium servent à la fabrication de nouveaux combustibles dits MOX (pour Mélange d'Oxydes) qui serviront une nouvelle fois dans les réacteurs. Après cette seconde utilisation, les combustibles MOX usés sont entreposés en vue d'un recyclage dans les réacteurs du futur. Les 4% hautement radioactifs du combustible usé et les débris provenant des crayons cisailés sont les résidus radioactifs non réutilisables i.e. les déchets ultimes du cycle de vie du combustible nucléaire (FIGURE 1.2).

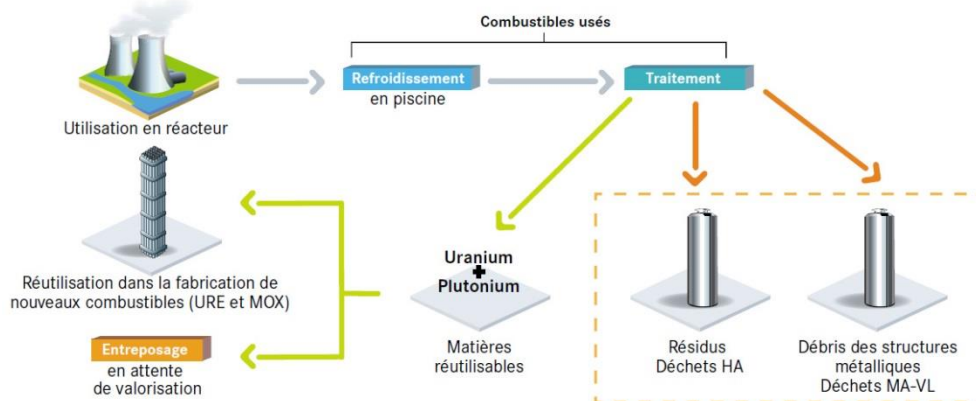


FIGURE 1.2 – Cycle de vie du combustible nucléaire [Andra]

La France classe l'ensemble des déchets radioactifs suivant deux critères principaux : leur niveau de radioactivité (en becquerel par gramme (Bq/g)) et leur période radioactive (vie courte : période  $\leq 31$  ans, vie longue : période  $> 31$  ans). Cette classification donne lieu à cinq catégories :

- les déchets de très faible activité (TFA)
- les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC)

## 1.1 Le projet Cigéo : une réponse pour la gestion des déchets radioactifs MA-VL et HA en France

- les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL)
- les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL)
- les déchets de haute activité (HA)

La quasi-totalité de la radioactivité est contenue dans les déchets de type MA-VL et HA issus du traitement des combustibles usés de l'industrie électronucléaire mais cela ne représente que 3,2% du volume total des déchets. A l'opposé, les déchets FMA-VC et TFA représentent 90% du volume total mais que 0,02% de la radioactivité. La répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets radioactifs en fonction de leur catégorie est montrée en FIGURE 1.3. Une gestion spécifique en fonction de leur catégorie est prévue en France.

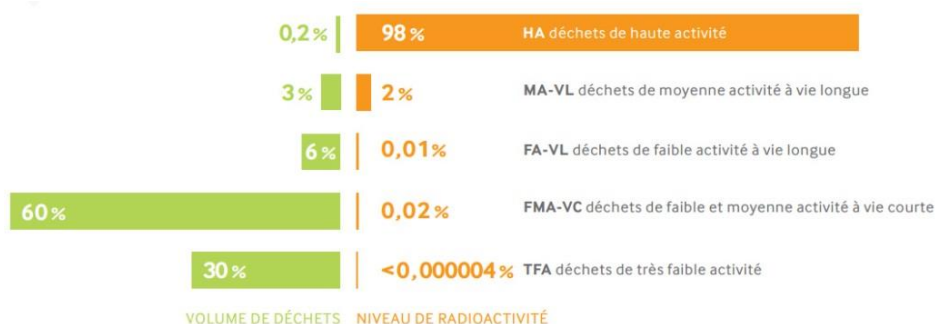


FIGURE 1.3 – Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets radioactifs existants à fin 2013 [Andra]

### 1.1.2 La gestion des déchets radioactifs en France

Afin de protéger l'homme et l'environnement contre les risques dus à la radioactivité, les déchets sont stockés dans des installations industrielles adaptées (voir TABLEAU 1.1). La gestion spécifique des déchets radioactifs est encadrée par la loi du 30 décembre 1991 dite « loi Bataille ». Elle a notamment fixé les grandes orientations des recherches à mener sur la gestion des déchets à haute activité et à vie longue pour les 15 années suivantes. Trois axes ont été retenus, les deux premiers confiés au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) et le dernier à l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) :

- **La séparation et la transmutation**

Afin de réduire la quantité et la nocivité des déchets radioactifs, la possibilité de séparer les différents radionucléides pour transformer ceux à vie longue en radionucléides à vie plus courte est étudiée.

- **L'entreposage de longue durée**

Les concepts d'installations d'entreposage, en surface ou à faible profondeur, conçues pour des durées longues (de l'ordre de 300 ans) sont étudiés.

- **Le stockage profond**

Des sites géologiques favorables à l'implantation d'un centre de stockage profond doivent être identifiés et leur sûreté et faisabilité étudiées.

<b>Période T</b> <b>Activité</b>	<b>Vie très courte</b> T < 100 jours	<b>Vie courte</b> T ≤ 31 ans	<b>Vie longue</b> T > 31 ans
<b>Très faible activité</b> TFA ( < 100 Bq/g)	<b>Gestion par décroissance radioactive sur le site de production</b> puis évaluation dans les filières conventionnelles	<b>Stockage de surface</b> (Centre industriel de regroupement d'entreposage et de stockage – Cires)	
<b>Faible activité</b> FA ( < 10 <sup>5</sup> Bq/g)		<b>Stockage de surface</b> (Centre de stockage de l'Aube – CSA)	<b>Stockage à faible profondeur</b> (à l'étude dans le cadre de l'article 4 de la loi du 28 juin 2006)
<b>Moyenne activité</b> MA ( < 10 <sup>9</sup> Bq/g)		<b>Recherches</b> (dans le cadre de	
<b>Haute activité</b> HA ( > 10 <sup>9</sup> Bq/g)		la Loi Bataille du 30 décembre 1991 et de l'article 3 de la loi du 28 juin 2006) <b>Stockage réversible profond privilégié</b>	

TABLEAU 1.1 – Classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion

Le 1<sup>er</sup> février 2006, après analyse des résultats obtenus pendant ces 15 années de recherche sur ces trois axes, l'ASN (l'Autorité de Sûreté Nucléaire) a estimé que :

- la faisabilité technologique de la séparation et de la transmutation n'était pas acquise à ce jour. De plus, avec cette technique l'élimination des déchets HA et MA-VL ne serait pas totale et une autre solution de référence serait donc nécessaire.
- l'entreposage de longue durée ne constituait pas une solution définitive car il supposait de maintenir un contrôle de la part de la société et la reprise des déchets par les générations futures, ce qui semble difficile à garantir sur des périodes de plusieurs centaines d'années.
- après examens d'experts, les résultats majeurs relatifs à la faisabilité et à la sûreté d'un stockage ont été acquis sur le site de Bure (Meuse). Le stockage en formation géologique profonde a donc été considéré comme la solution capable d'assurer la sûreté à long terme des déchets radioactifs tout en limitant les charges pesant sur les générations futures.

Suite à un débat public et à un débat Parlementaire sur ces éléments, la loi du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs a acté le choix du stockage profond réversible comme solution à long terme pour la gestion des déchets HA et MA-VL. Ce choix a pour principale motivation de limiter les charges qui seront supportées par les générations futures. L'ANDRA est alors chargée de piloter les recherches sur le stockage afin de fournir les éléments permettant d'instruire une demande d'autorisation prévue en 2018. Sous réserve de cette autorisation, le centre serait mis en exploitation en 2030.

La poursuite des études sur la séparation/transmutation (en lien avec le développement de réacteur de nouvelle génération) par le CEA et des études sur l'entreposage est également décidée dans cette loi.

Aujourd'hui, dans l'attente qu'une solution soit mise en œuvre, les colis de déchets MA-VL et HA déjà produits sont provisoirement entreposés dans des bâtiments spécifiques sur les sites de la Hague (50), de Marcoule (30) et de Cadarache (13).

### 1.1.3 Le projet Cigéo

Après 15 années de recherches dans le cadre de la « loi Bataille », le stockage en formation géologique profonde a été retenu comme solution de gestion pérenne pour les déchets MA-VL et HA. En 2006, l'Andra a été commissionné pour étudier la conception et la création d'un site industriel pour le stockage en couche géologique. Ce projet est appelé Cigéo (Centre industriel de stockage géologique). Le stockage en profondeur répond au souhait de ne pas léguer aux générations futures la charge de la gestion des déchets déjà créés et potentiellement dangereux pour des centaines de milliers d'années. Son principe est d'utiliser le milieu géologique, des centaines de mètres d'épaisseur de roche, afin de confiner de manière passive ces déchets et ainsi les isoler de l'Homme et de l'environnement en surface sur de très longues échelles de temps. Le but est d'éviter de devoir surveiller, construire et maintenir des installations d'entreposage en surface ce qui est perçu comme impossible à garantir sur des milliers d'années.

En 2016, la loi sur la réversibilité a été votée et certaines modalités sur la construction et l'exploitation de Cigéo ont également été révisées. Cette réversibilité d'une centaine d'années est une particularité du projet français et est définie dans cette loi comme étant « la capacité, pour les générations successives, soit de poursuivre la construction puis l'exploitation des tranches successives d'un stockage, soit de réévaluer les choix définis antérieurement et de faire évoluer les solutions de gestion ».

Le site, situé à Bure à la frontière entre la Meuse et la Haute-Marne, a été choisi pour ses propriétés géologiques très favorables (en second lieu, des critères liés à l'aménagement du territoire et à l'insertion locale ont été pris en compte). Il se situe dans l'Est du Bassin de Paris qui est une zone géologique très stable caractérisée par une très faible sismicité. De plus, à l'aplomb de la zone étudiée (environ 30 km<sup>2</sup> autour de Bure) aucune ressource naturelle exceptionnelle n'a été identifiée. Enfin, l'élément essentiel dans le choix de ce site est la couche argileuse qui servira à confiner les déchets : les argilites du Callovo-Oxfordien. Cette couche située à environ 500 mètres de profondeur fait plus de 130 mètres d'épaisseur. Elle a été formée il y a environ 160 millions d'années par sédimentation et ne présente pas de faille dans la zone étudiée. Les propriétés de cette roche permettent d'envisager un confinement à long terme des radionucléides contenus dans les déchets :

- Sa très faible perméabilité limite les circulations d'eau à travers la couche et s'oppose au transport des radionucléides par l'eau en mouvement (convection). La migration des éléments chimiques solubles se fait très lentement par diffusion (déplacement des éléments dans l'eau).
- Les compositions chimiques de la roche et de l'eau qu'elle contient limitent la mise en solution de nombreux radionucléides, comme ceux de la famille de l'uranium (les actinides) empêchant ainsi leur déplacement dans la roche.
- Outre sa perméabilité très faible, les capacités de confinement tiennent à la nature argileuse de la roche, qui est constituée d'empilements de feuillets entre lesquels les

radionucléides peuvent se fixer. Les couches géologiques situées au-dessus et en dessous de la couche d'argile sont également peu perméables. Du fait de ces faibles perméabilités, les écoulements d'eau y sont très lents.

Un laboratoire souterrain, construit en 2000, implanté à 490 mètres de profondeur au sein de la couche de Callovo-Oxfordien a permis à l'Andra d'étayer les études sur les propriétés de cette roche et de conclure en 2005 à la faisabilité du stockage profond sur ce site. Le laboratoire a pour but l'étude de la roche dans sa globalité et des concepts de stockage, et n'a aujourd'hui pas vocation à accueillir des déchets radioactifs pour leur stockage. A ce jour, il est prévu que le laboratoire soit exploité jusqu'à 2030.

En cas d'autorisation de création, Cigéo sera composé de deux parties : une installation souterraine et des installations de surfaces réparties sur deux zones distinctes, la descenderie et les puits (FIGURE 1.4). Les colis radioactifs arriveront essentiellement par voie ferroviaire et seront réceptionnés et contrôlés dans la zone nucléaire en amont des descenderies (« zone descenderie » sur la FIGURE 1.4). Les colis seront ensuite préparés puis transférés jusqu'à l'installation souterraine via les descenderies au moyen de funiculaires. Une fois arrivés à l'installation souterraine à 500 m de profondeur, ces colis seront acheminés jusqu'aux alvéoles de stockages correspondant aux types de colis concernés. L'accès à cette installation souterraine pour la construction, l'exploitation et la maintenance se fera par des puits d'accès verticaux menant à la zone de génie civil et génie minier en surface (« zone puits »).

Cette installation souterraine, prévue pour faire 15 km<sup>2</sup> à terme, est dimensionnée pour accueillir environ :

- 10 000 m<sup>3</sup> pour les déchets HA (soit environ 60 000 colis) ;
- 73 500 m<sup>3</sup> pour les déchets MA-VL (soit environ 180 000 colis)

Ces volumes correspondent aux déchets déjà produits et qui seront produits par le parc électronucléaire actuel en cas de poursuite du nucléaire avec une durée de fonctionnement des installations existantes de cinquante ans. Les déchets qui seront produits par les installations nucléaires en cours de construction sont également pris en compte (EPR de Flamanville, réacteur expérimental Jules Horowitz, installation de recherche ITER). Aujourd'hui, 30% des déchets HA et 60% des déchets MA-VL sont déjà produits.



## 1.1 Le projet Cigéo : une réponse pour la gestion des déchets radioactifs MA-VL et HA en France

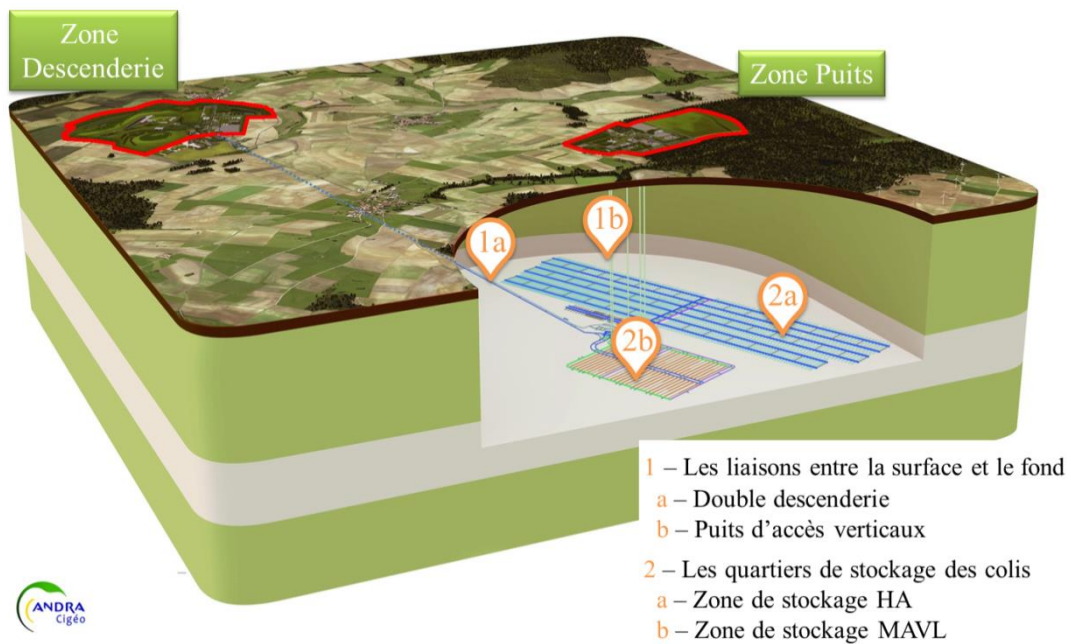


FIGURE 1.4 – Bloc diagramme 3D des installations de Cigéo [Cigéo]

Sous réserve d'autorisation, la construction de Cigéo débutera en 2025 et ce n'est seulement qu'en 2030 que le premier colis y sera stocké. La construction et l'exploitation seront concomitantes et progresseront jusqu'en 2150, date à laquelle le centre Cigéo sera fermé après autorisation (voir FIGURE 1.5).

Tout au long de la période d'exploitation et potentiellement au-delà, l'ensemble des installations sera surveillé afin de garantir la sûreté, la réversibilité et la récupérabilité.

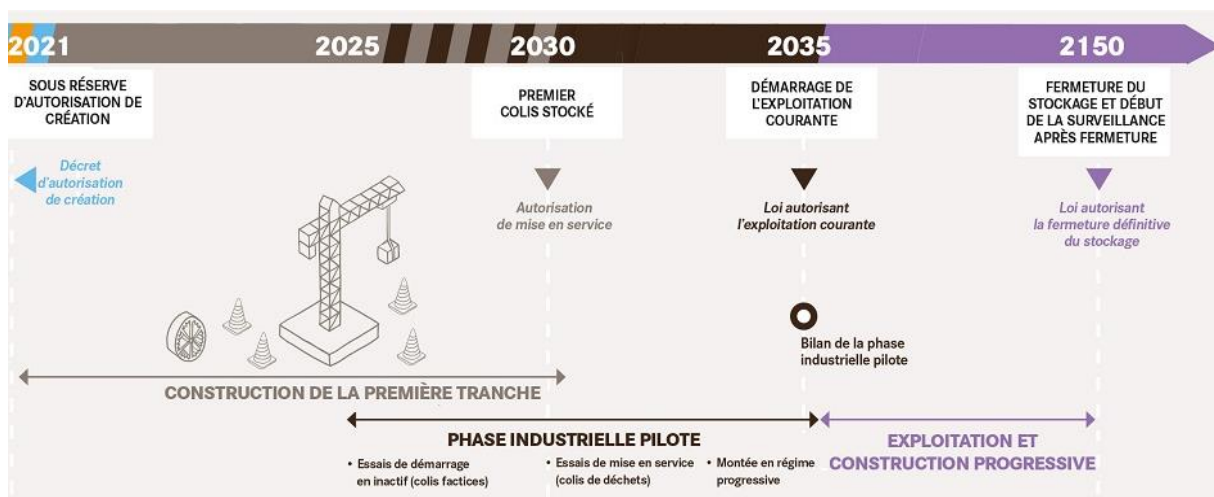


FIGURE 1.5 – Calendrier prévisionnel de la construction et l'exploitation de Cigéo [Cigéo]

## 1.2 La génération d'hydrogène et son suivi dans les alvéoles de stockages

Dans cette section, notre intérêt va se concentrer sur les alvéoles HA et MA-VL dans lesquelles seront entreposés les colis et où l'hydrogène gazeux va être relâché nécessitant un suivi particulier. Les caractéristiques géométriques des colis et des alvéoles vont entraîner des besoins spécifiques pour la surveillance de cet hydrogène dans les alvéoles.

### 1.2.1 Description des colis MA-VL et HA et de leurs alvéoles de stockages

- **Colis et alvéole HA**

Comme cela a été expliqué dans la section 1.1.1, les déchets de haute activité proviennent essentiellement des résidus hautement radioactifs issus du traitement des combustibles usés de l'industrie électronucléaire. Les résidus de haute activité ( $>10^9$  Bq/g) issus du traitement sont vitrifiés en les incorporant à une pâte de verre en fusion dont la capacité de confinement est élevée et durable. Ils sont ensuite coulés dans un colis en inox appelé colis primaire (FIGURE 1.6). Un colis de déchets HA contient environ 400 kg de verre pour environ 70 kg de déchets.



FIGURE 1.6 – Conteneur standard de déchets vitrifiés HA – Colis primaire [Cigeo]

Pour la manutention et le stockage, ces colis primaires sont placés dans des colis de stockage disposant de points de saisie et de patins pour faciliter l'insertion dans les alvéoles (FIGURE 1.7). Ces colis de stockages, nommés par la suite « colis HA », sont des cylindres en acier forgé non allié d'environ 60 cm de diamètre et 1,6 m de longueur.

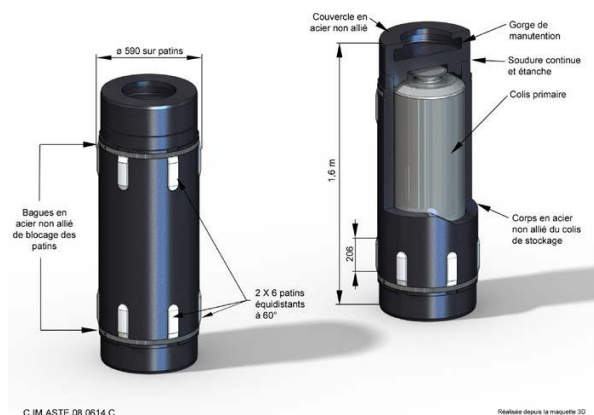


FIGURE 1.7 – Colis de stockage HA pour colis primaire type R7/T7 [And15]

Ces colis HA, une fois acheminés jusqu'à l'installation souterraine à 500 m de profondeur via la descenderie, seront stockés dans les alvéoles dites « alvéoles HA ». Ces alvéoles (près de 1500) sont des micro-tunnels d'environ 70 cm de diamètre et de 80 m de long. Afin de recueillir les éventuels effluents, une légère pente de 1% à 2% orientée en point bas vers la galerie d'accès est générée lors de la création. Les alvéoles HA présentent un chemisage en acier qui permet d'assurer la rectitude de celles-ci et ainsi faciliter la manutention des colis HA. Le jeu maximal entre le colis et le chemisage est de l'ordre de 3 cm. Le transfert des colis HA (un colis de stockage à la fois) en fond d'alvéole est effectué par un robot pousseur. Un bouchon d'exploitation, permettant d'assurer la protection radiologique, est retiré en début de transfert puis repositionné une fois le transfert terminé. Les colis HA étant exothermiques, des intercalaires pourront être insérées entre les colis afin de limiter la puissance thermique d'une alvéole HA.

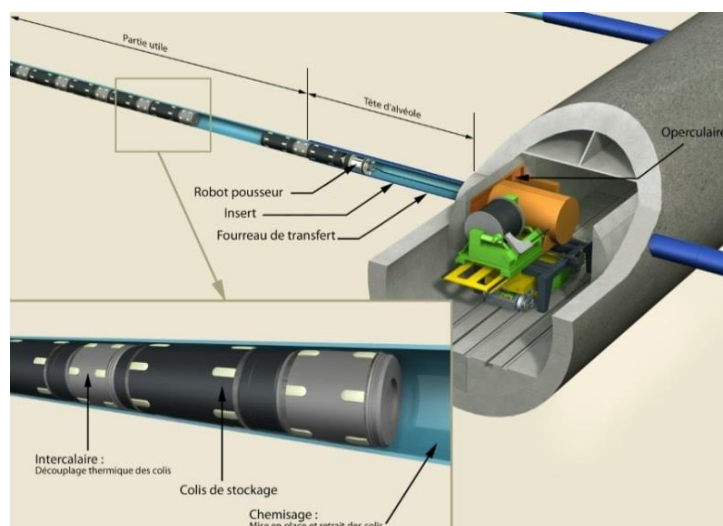


FIGURE 1.8 – Schéma de principe d'une alvéole selon le concept 2009 de stockage de colis de déchets HA [Cigeo]

- **Colis et alvéole MA-VL**

Les déchets MA-VL, plus variés, peuvent être des résidus issus du traitement des combustibles nucléaires usés, des composants (hors combustible) ayant séjourné dans les réacteurs nucléaires ou encore des déchets technologiques issus de la maintenance des installations manipulant des sources de forte radioactivité. Leur conditionnement (différents modes suivant la nature du déchet) consiste à les solidifier et à les immobiliser sous une forme non dispersable et à les placer dans un conteneur qui en facilite la manutention et l'entreposage (FIGURE 1.9).



FIGURE 1.9 – Exemples de colis de déchets MA-VL : colis de déchets métalliques compactés et conteneur en inox contenant des effluents bitumés [Cigeo]

Malgré la diversité des colis primaires pour les déchets MA-VL, une standardisation des colis de stockage est nécessaire afin de simplifier et fiabiliser l'exploitation et limiter le flux de colis à manutentionner. Le colis de stockage MA-VL choisi, appelé par la suite « colis MA-VL », est un conteneur en béton de forme parallélépipédique [And05]. Sa masse est de 25 tonnes maximum. Il permet de regrouper jusqu'à 4 colis primaires par colis de stockage. Sa géométrie externe standardisée permet de les empiler sur plusieurs niveaux, de minimiser les vides résiduels externes tout en facilitant un éventuel retrait avec les moyens de manutention utilisés pour la mise en place. Sa largeur et sa hauteur sont limitées à une valeur de 2,5 mètres et sa longueur peut dépasser 2,5 mètres sans excéder 3 mètres (FIGURE 1.10).

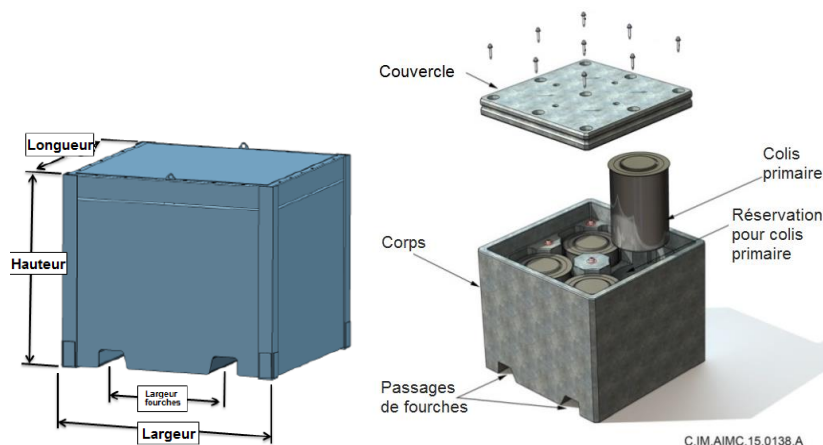


FIGURE 1.10 – Géométrie d'un colis de stockage MA-VL (Larg & Haut < 2,5 m ; Long < 3 m) [And16]

Comme pour les colis HA, les colis MA-VL sont acheminés à l'installation souterraine dans des hottes de transfert permettant le confinement via la descenderie et stockés dans les alvéoles dites « alvéoles MA-VL ». Ces alvéoles (environ 50) sont des tunnels dont la partie utile pour le stockage fait environ 500 mètres de long. Une cellule de manutention est positionnée entre la galerie d'accès et la partie utile de l'alvéole (FIGURE 1.11). La circulation d'air se fait de la galerie d'accès vers la galerie de retour d'air située à l'autre extrémité de l'alvéole où se situe un local de filtration. Les colis MA-VL sont retirés de leur hotte de transfert dans la cellule de manutention

et positionnés dans l'alvéole au moyen d'un pont stockeur. Le remplissage du niveau supérieur se fait uniquement après que l'ensemble du premier niveau de l'alvéole ait été rempli.

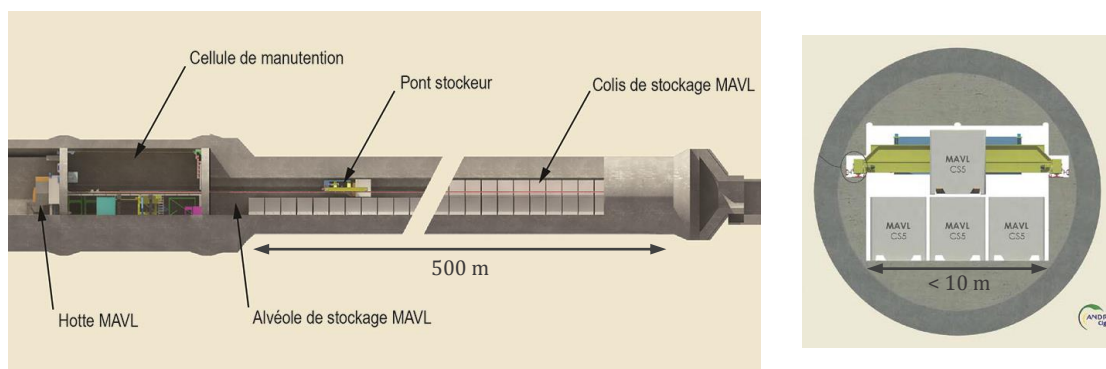
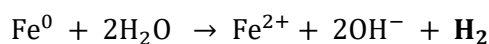


FIGURE 1.11 – Schéma de principe d'une alvéole de stockage de colis de déchets MA-VL et coupe transversale d'une alvéole de stockage avec son pont stockeur en position dernier niveau [And16]

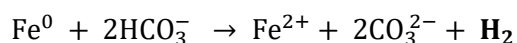
### 1.2.2 Processus de génération de l'hydrogène dans les alvéoles

Le dihydrogène ( $H_2$ ), appelé par abus de langage hydrogène dans tout ce manuscrit, existe à l'état gazeux dans les conditions atmosphériques ambiantes. Dans les alvéoles, celui-ci est généré principalement de deux façons : par corrosion anoxique des composants métalliques et par radiolyse de certains déchets MA-VL.

La corrosion correspond à l'altération d'un métal par réaction chimique avec son milieu environnant qui est dépourvu d'oxygène dans le cas d'une corrosion anoxique. Suite à la fermeture d'une alvéole, en particulier pour les alvéoles HA non ventilées, un tel milieu peut se former une fois l'oxygène consommé par corrosion. Une description complète des différentes réactions chimiques liées à la corrosion du fer en milieu comparable à celui des alvéoles peut être trouvée dans le premier chapitre de la thèse de H. Badet [Bad13]. En milieu aqueux anoxique (présence d'eau interstitielle), le fer métal est oxydé en ion ferreux (réaction anodique) et l'hydrogène est produit suite à la réduction de l'eau (réaction cathodique). La réaction bilan de la corrosion du fer en milieu aqueux anoxique est alors :

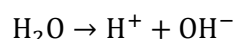


En milieu anoxique carbonaté, c'est-à-dire en présence de carbonates et à pH neutre, comme c'est très probablement le cas du milieu du stockage, une autre réaction de corrosion du fer peut avoir lieu :



La dernière principale source d'hydrogène dans les alvéoles est la production par réaction de radiolyse de l'eau. Ce phénomène, découvert en 1902 par Giesel (observation d'un dégagement de  $H_2$  et  $O_2$  issu d'une solution radioactive de bromure de radium), correspond à la dissociation de la molécule d'eau sous l'effet de rayonnement ionisant. Dans les alvéoles, la présence de

rayonnements intenses issus des noyaux radioactifs instables contenus dans les colis de stockage va entraîner cette radiolyse de l'eau dont la réaction bilan est :



On remarque que l'hydrogène gazeux n'est pas un produit primaire de la radiolyse de l'eau. Néanmoins, de multiples réactions individuelles sont impliquées générant divers espèces ioniques, radicalaires et moléculaires dont l'hydrogène.

Dans le cas de Cigéo, l'Andra prévoit que de l'hydrogène sera produit pendant plusieurs dizaines d'années. La quantité générée serait de  $10^{10}$  moles provenant pour 50% des alvéoles HA, pour 40% des alvéoles MA-VL et pour 10% des autres ouvrages (galeries d'accès et de liaison, zones de soutien logistique...) [Irsn17].

Il est important de noter que l'hydrogène est un gaz extrêmement inflammable dans l'air. Il forme un mélange explosif pour des concentrations comprises entre 4% (Limite inférieure d'explosivité - LIE) et 75% dans l'air. Cette génération d'hydrogène, bien que lente, se fait sur une longue période et en cas d'accumulation, due à un défaut de ventilation, elle peut représenter un réel risque d'explosion.

### 1.2.3 Identification des risques d'explosion liés à la présence d'hydrogène dans les alvéoles

- **Alvéole HA**

L'Andra n'identifie pas de risque d'explosion dans les alvéoles HA. En effet, après la mise en place de la bride métallique, une fois les colis de stockage chargés dans l'alvéole, l'oxygène est consommé par corrosion en milieu oxydant sans produire d'hydrogène. La production d'hydrogène par corrosion anoxique se produit par définition une fois l'oxygène consommé et ne constitue donc pas un risque d'explosion.

Cependant, si la bride n'est pas étanche et permet une légère entrée d'air dans l'alvéole depuis la galerie d'accès, le retour à des conditions anoxiques sera plus lent et la vitesse de corrosion des aciers plus importante. Il est en outre probable qu'une corrosion anoxique avec production d'hydrogène se produise en fond d'alvéole alors que de l'oxygène se trouve encore en entrée d'alvéole. Une zone existe alors à l'intérieur de l'alvéole où un mélange d'oxygène et d'hydrogène pourrait se produire [Irsn17].

Une surveillance de la concentration d'hydrogène dans les alvéoles HA est donc souhaitée pour s'assurer qu'il n'y a pas de production d'hydrogène dans la première phase en milieu oxydant. Ensuite, en milieu anoxique, il sera intéressant de suivre l'augmentation de la concentration d' $\text{H}_2$  afin de vérifier le déroulement normal de cette corrosion et du taux de production de l'hydrogène. Plus récemment, il a été estimé qu'un suivi complémentaire de la concentration d'oxygène sera important pour suivre l'évolution de ses phases.

- **Alvéole MA-VL**

Afin de maîtriser les risques d'explosion liés à l'hydrogène de radiolyse produit par les colis de déchets, l'Andra fixe deux objectifs [Irsn14] :

- le maintien, en fonctionnement normal, d'un régime de ventilation permettant d'éviter la création de zones mortes, i.e. de zones ventilées de façon non homogène, dans les alvéoles de stockage MA-VL.
- le maintien de la concentration en hydrogène à un niveau inférieur à 25% de la LIE (soit 1% dans l'air) dans l'ensemble de l'installation souterraine en fonctionnement normal et inférieur à 75% de la LIE (soit 3% dans l'air) en situations incidentelles et accidentelles.

La conception d'alvéoles MA-VL présentant une galerie d'accès à une extrémité et une galerie de retour d'air à l'autre extrémité de l'alvéole permet une ventilation des alvéoles efficace (débit de 3 m<sup>3</sup>/s) et facilite la réalisation du premier point (en comparaison d'alvéoles borgnes à l'étude également).

Pour le second point, une première étape est de limiter la production d'hydrogène dans l'installation souterraine. Pour cela, l'Andra retient pour tout colis arrivant sur le site de Cigéo une production maximale d'H<sub>2</sub> de 20 L/colis primaire/an et une production d'H<sub>2</sub> maximale de 40 L/colis de stockage/an. Tout colis arrivant sur le site et présentant une production d'H<sub>2</sub> supérieure ne sera pas accepté pour le stockage. Un site d'entreposage de ce type de colis en surface pourrait être mis en place pour permettre la décroissance de la production d'H<sub>2</sub> en deçà de ce seuil.

Ainsi, en prenant en compte ces considérations pour l'étude des risques liés à l'explosion dans la partie utile d'une alvéole MA-VL en fonctionnement normal, les modélisations effectuées par l'Andra montrent que la concentration en H<sub>2</sub> est au maximum de 10<sup>-4</sup>% (soit 1 ppm) que ce soit dans les jeux longitudinaux ou transversaux de l'alvéole [Irsn14].

En cas d'incident ou d'accident, la production d'H<sub>2</sub> pourrait être anormalement élevée. Des dispositions seront prises pour mesurer le taux d'hydrogène en sortie d'alvéole et les capteurs seront réglés de manière à permettre, en cas de dépassement d'une valeur seuil, l'arrêt de l'exploitation, la mise en sûreté de l'installation et l'évacuation du personnel.

Néanmoins, pour que cette solution soit fiable il faut que la mesure de la teneur en hydrogène à l'extraction d'air des alvéoles MA-VL soit représentative. Un défaut d'homogénéisation de l'hydrogène au point de mesure pourrait être de nature à retarder cette détection.

### **1.2.4 Spécifications du besoin et des conditions de mesure pour la surveillance de l'hydrogène gazeux**

Une mesure de la concentration permettant de retracer la distribution en H<sub>2</sub> dans les deux types d'alvéoles est donc nécessaire. Une telle mesure permettra d'identifier les colis ou les zones posant problème et le cas échéant, le ou les colis pourront être retirés de l'alvéole. Les spécifications de mesure souhaitées par l'Andra pour la mesure de l'hydrogène dans les alvéoles sont listées dans le TABLEAU 1.2.



Caractéristiques	Valeurs	Commentaires
<b>Gamme de mesure</b>	[0-4%] ([4-100%] dans la phase anoxique des alvéoles HA)	Une concentration inférieure à 75% de la LIE (soit 3%) doit être maintenue dans les alvéoles même en cas d'incident. Une mesure jusqu'à la LIE est souhaitable par sécurité
<b>Incertitude</b>	[0-4%] ± 500 ppm dans l'air ([4-100%] ±1% dans l'air)	Les paramètres d'influence sont à prendre en compte pour anticiper l'éventuelle dérive et l'incertitude de la mesure
<b>Seuil de détectabilité</b>	500 ppm	L'Andra souhaite détecter au plus tôt et pouvoir observer et confirmer les cinétiques des réactions.
<b>Portée de mesure</b>	> 500 m	Valeur du périmètre de l'enceinte de confinement
<b>Résolution spatiale</b>	1,6 à 3 m	La résolution spatiale est déterminée principalement par le gabarit du colis
<b>Jeux libre</b>	De 3 cm à ~ 15 cm	Les jeux varient d'une alvéole à l'autre Les concepts ne sont pas figés
<b>Sélectivité facteurs d'influence</b>	La mesure devra être sélective à l'hydrogène et prendre en compte - l'air humide 30%-100% et sec - la présence de gaz interférents - l'évolution stœchiométrique de l'air	
<b>Stabilité</b>	Plusieurs décennies à 100 ans	La dérive de la mesure devra être caractérisée. Des calibrations seront nécessaires pour corriger cette dérive
<b>Temps de réponse</b>	L'heure (h)	Compromis (non figé) entre l'évolution lente (mois) du phénomène et l'actualisation la plus fréquente possible pour une mesure terrain fiable
<b>Maintenance</b>	limitée	

TABLEAU 1.2 – Spécifications visées pour la mesure du l'hydrogène gazeux dans les alvéoles

Ces spécifications montrent qu'une forte résolution spatiale sur une grande distance est souhaitée pour discriminer l'influence de chaque colis. Plus de 160 points (ou zones) de mesure sont nécessaires sur une seule ligne de mesure dans une alvéole MA-VL. Afin de repérer une zone morte (dans le plan transverse : haut-bas ou gauche-droite), ce nombre de points de mesure peut être multiplié par le nombre de lignes de visée que l'on souhaite faire dans l'alvéole. Dans l'exemple d'une configuration de la coupe transversale de la FIGURE 1.11, on peut voir qu'une mesure entre les rangées de colis au premier niveau et au second niveau mène rapidement à au moins 4 lignes de visée donnant plus de 600 points de mesure dans l'alvéole.

En plus de cet important quadrillage de l'alvéole, une forte précision de mesure et un seuil de détectabilité bas sont demandés de façon à suivre l'évolution de la concentration de l'hydrogène dans les alvéoles le plus fidèlement possible. L'incertitude absolue de la mesure est fixe (500 ppm) de façon à avoir une précision relative de plus en plus élevée au fur et à mesure que l'on s'approche de la LIE (précision relative de 1,25% pour une concentration d'H<sub>2</sub> à 4% dans l'alvéole). Les décisions importantes de sécurité (l'arrêt de l'exploitation, la mise en sûreté de l'installation et l'évacuation du personnel) seront prises dans cette gamme de concentration élevée, c'est pourquoi la plus grande précision est souhaitée.



## 1.2 La génération d'hydrogène et son suivi dans les alvéoles de stockages

Pour ce qui est du temps de mesure, l'augmentation vers la zone d'explosivité se faisant sur quelques mois le temps de réponse n'est pas pénalisant pour le choix du capteur. L'heure est l'ordre de grandeur choisi pour cette étude comme compromis entre cette évolution lente et le souhait d'avoir un temps de réponse court pour avoir la mesure la plus fiable.

L'accès dans la partie utile des alvéoles de stockage étant impossible, la maintenance des systèmes de mesure situés dans cette zone sera très compliquée et se doit donc d'être le plus limitée possible.

Un élément important à considérer est que le fonctionnement des capteurs choisis devra être compatible avec les conditions environnementales agressives des alvéoles de stockage (radioactivité extrême, température élevée, atmosphère humide et poussiéreuse). Le TABLEAU 1.3 présente les caractéristiques les plus importantes concernant les conditions environnementales dans les alvéoles.

Caractéristiques	Valeurs	Commentaires
<b>Radiation</b>	Débit de doses= 1 à 10 Gy/h Dose totale= 8-10 MGy (100 ans)	Technologie soumise à une très forte radioactivité
<b>Température</b>	Alvéole HA= 90°C (Tmax) Alvéole MA-VL= 50°C (Tmax)	L'influence de la température sur la mesure du taux de H <sub>2</sub> devra être étudiée
<b>Pression</b>	Alvéole HA <1Bar  Alvéole MA-VL > 1 Bar	Alvéole HA : légère consommation de l'oxygène qui entraîne une dépression dans la première année. La concentration n'augmente pas forcément toute de suite avec la concentration d'hydrogène à cause de la dissolution de l'hydrogène dans l'eau  Alvéole MA-VL : légère suppression induite par la ventilation
<b>Poussière (estimation)</b>	PM <sub>10</sub> = 20-150 µg/m <sup>3</sup> PM <sub>2.5</sub> = 10-50 µg/m <sup>3</sup>	Présence importante de grosses particules (en comparaison, les concentrations moyennes annuelles en PM <sub>10</sub> en France sont inférieures à 35µg/m <sup>3</sup> )
<b>Humidité Relative (HR) Eau liquide</b>	HA : HR=40% → liquide MA-VL : HR=[40% - 60%] pendant 50ans	La présence d'eau liquide est pénalisante pour l'utilisation de fibre optique.
<b>Gaz interférant</b>	HA= aucun MA= traces de différents gaz	

TABLEAU 1.3 – Conditions environnementales prévues dans les alvéoles

### 1.3 Les capteurs in situ pour la mesure d'hydrogène

Les propriétés remarquables de l'hydrogène font de lui un gaz particulièrement dangereux. Sa large gamme d'explosivité (4-75% dans l'air) associée à sa faible énergie d'activation (0,017 mJ) rend le risque d'explosion important. De plus, sa combustion dégage une importante chaleur (142 kJ/g) avec une température de combustion de 560°C et une vitesse de propagation de la flamme élevée et peut donc causer de sérieux dégâts. Sa très faible densité (0,0899 kg/m<sup>3</sup>, expliquant sa faible concentration de 0,05 ppm dans l'atmosphère terrestre) associée à une forte diffusion (0,661 cm<sup>2</sup>/s) et flottabilité favorise sa propagation dans l'air [Hüb11]. De surcroît, l'hydrogène a la particularité d'être un gaz incolore, inodore et sans goût le rendant imperceptible à l'homme. Tous ces éléments montrent l'importance de développer des capteurs permettant de surveiller la concentration d'hydrogène dans les endroits susceptibles de se trouver dans la gamme d'explosivité.

En ce sens le domaine énergétique a participé grandement au développement de ces capteurs. Motivé par les propriétés exceptionnelles de combustion de l'hydrogène et sa réaction d'oxydation ne produisant que de l'eau, ce domaine voit en l'hydrogène une source d'énergie alternative aux énergies fossiles avec un haut potentiel [Dutta13]. Cette voie est en plein développement pour l'utilisation dans le transport avec les voitures (voiture à pile à combustible), les trains (premier essai d'un train Alstom à piles à combustible à une vitesse de 80 km/h en 2016) et les avions légers (HY4, prototype développé par le DLR). Cependant, ces caractéristiques intéressantes pour la combustion font également de lui une source d'énergie dangereuse freinant ainsi sa démocratisation. L'hydrogène, stocké généralement sous haute pression, peut réagir avec les métaux et ainsi causer des détériorations anticipées [Bon87]. Les fuites lors de son stockage et de son transport sont donc la principale source de préoccupation en matière de sécurité. Ce besoin de détection de l'hydrogène sur les installations a conduit au développement de nombreux systèmes de capteurs d'hydrogène au fil des années.

Pour le domaine du nucléaire, en dehors du projet Cigéo, la surveillance de l'hydrogène est déjà un enjeu important dans la sûreté des réacteurs nucléaires où l'hydrogène peut-être généré de nombreuses façons (radiolyse de l'eau, réaction avec l'eau sous haute température,...). Encore bien d'autres domaines ont participé au développement de ces capteurs : les mines de charbon où l'hydrogène peut être en autre généré par l'explosion de méthane ou de poussière de charbon, les applications spatiales où l'hydrogène liquide sert de carburant, le biomédical où il peut servir à détecter des maladies.

Des solutions telles que la chromatographie ou la spectrométrie de masse permettent une détection in-situ performante de l'hydrogène. Néanmoins ces technologies, pouvant être volumineuses et chères, nécessitent généralement l'intervention humaine et des prélèvements in-situ nombreux et présentent donc un intérêt limité pour une mesure pérenne en milieu radioactif. Ce type de technologie ne sera donc pas abordé ici pour se concentrer sur les capteurs, régulièrement documentés dans la littérature, permettant un diagnostic simple et automatisé une fois mis en place.

### 1.3.1 Capteurs catalytiques

Les capteurs catalytiques sont utilisés pour la détection de l'hydrogène ainsi que tout autre gaz ou vapeur inflammable. Pour ce faire, la chaleur de combustion entre l'oxygène et l'espèce considérée est mesurée à la surface d'un catalyseur métallique. Les capteurs catalytiques peuvent être séparés en deux catégories : les capteurs à pellistors et les capteurs thermoélectriques.

Le pellistor pour la mesure d'hydrogène est généralement un filament de platine intégré dans une bille en céramique recouverte d'un catalyseur de combustion (platine ou palladium) (voir FIGURE 1.12). Celui-ci est chauffé par effet Joule, créant une réaction d'oxydation exothermique entre les molécules d'hydrogène et les molécules d'oxygène à la surface du catalyseur. Cette augmentation de la température va faire varier la résistance de cet élément, ce qui aura pour effet de déséquilibrer le pont de Wheatstone dans lequel l'élément de mesure est inséré. Afin de s'affranchir de l'influence des variations des grandeurs physiques telles que la température et l'humidité ambiante, un second pellistor (compensateur), qui n'est pas recouvert de catalyseur, est inséré dans le montage. En absence de gaz combustible, les deux éléments subissent les mêmes variations et le pont est maintenu à l'équilibre. En cas de présence de gaz, le déséquilibre sera d'autant plus important que la concentration du gaz combustible est élevée.

Cette technologie, développée en premier lieu pour la détection du méthane dans les mines en prévention du « coup de grisou », est aujourd'hui mature et largement commercialisée pour des concentrations d'hydrogène jusqu'à 4% (dans des hautes gammes de concentration, l'oxygène peut être un réactif limitant et une ambiguïté de lecture peut avoir lieu). Cependant, elle n'est pas sélective à l'hydrogène, ne peut pas fonctionner dans un environnement inerte (5-10% d'oxygène sont nécessaire au minimum) et consomme beaucoup d'énergie. La présence d'espèces considérées comme inhibiteurs ou poisons, tels que les composés phosphorés ou sulfurés par exemple, peuvent réduire les performances de ces capteurs et ce potentiellement de façon irréversible. Les recherches récentes et actuelles visent néanmoins à réduire l'effet des gaz inhibiteurs, miniaturiser les pellistors, réduire leur consommation d'énergie et augmenter leur sélectivité en utilisant des filtres à gaz.

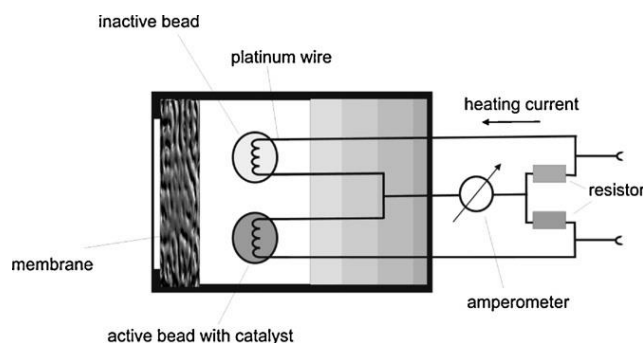


FIGURE 1.12 – Capteur catalytique de type pellistor associé à un pont de Wheatstone [Hüb11]

Le second type de capteur catalytique est le capteur thermoélectrique. Le principe est d'utiliser cette même réaction exothermique d'oxydation entre l'oxygène et l'hydrogène afin de

créer ici une différence de température entre deux points du capteur, générant un signal électrique par effet thermoélectrique, ou effet Seebeck. Pour ce faire, un film catalyseur (généralement le platine) recouvre partiellement un film thermoélectrique, le séparant en une partie active et une autre inactive. La réaction d'oxydation avec l'hydrogène va donc chauffer la partie active avec le catalyseur et le signal induit par effet Seebeck va être proportionnel à la chaleur induite par la combustion (et donc à la concentration en hydrogène). A la différence du capteur à pellistor, ce type de capteur fonctionne à faible température (ambient -  $<100^{\circ}\text{C}$ ) lui permettant d'avoir une consommation électrique plus faible. Cette température de fonctionnement lui permet aussi d'avoir une bonne sélectivité à l'hydrogène, car dans cette gamme de températures seul l'hydrogène peut être oxydé efficacement par le platine. Bien qu'elle soit prometteuse, cette technologie n'est pas encore commercialisée.

### 1.3.2 Capteurs à conductivité thermique

Le principe de ce type de capteur est de mesurer la variation de conductivité thermique de l'atmosphère due à la présence de gaz inflammables. L'hydrogène ayant une forte conductivité thermique ( $0,174 \text{ W/mK}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ) 6,7 fois supérieure à celle de l'air, cette technologie est très adaptée à la mesure de la concentration de l'hydrogène dans l'air. Pour effectuer la mesure, deux éléments (fils ou billes semblables aux pellistors) sont chauffés, l'un est placé dans une cellule contenant de l'air et sert de référence tandis que l'autre est en contact avec le milieu gazeux d'intérêt. Dans le cas de l'hydrogène, sa présence dans l'air va faire augmenter la conductivité thermique du milieu, réduire la température de l'élément de mesure, faire varier sa résistance et ainsi déséquilibrer le pont de Wheatstone auquel ces éléments sont connectés comme montré sur la FIGURE 1.13 (de façon similaire aux capteurs catalytiques à pellistors).

Dans des versions plus modernes, ces capteurs à conductivité thermique n'utilisent pas de cellule de référence. Une température constante est maintenue entre un élément « chaud » et un élément « froid » du capteur. La puissance électrique nécessaire à maintenir cet écart est directement liée à la conductivité thermique du milieu gazeux et donc à la concentration du gaz d'intérêt dans l'air.

Cette technologie, qui ne nécessite pas la présence d'oxygène, permet une mesure de l'hydrogène dans une large plage de concentration 1-100% mais peine à détecter de faibles concentrations (en deçà de quelques milliers de ppm). L'absence de couche catalytique leur permet d'avoir une longue durée de vie ( $>5$  ans) avec une faible déviation du signal, néanmoins cela ne leur permet pas d'être sélectif à l'hydrogène.

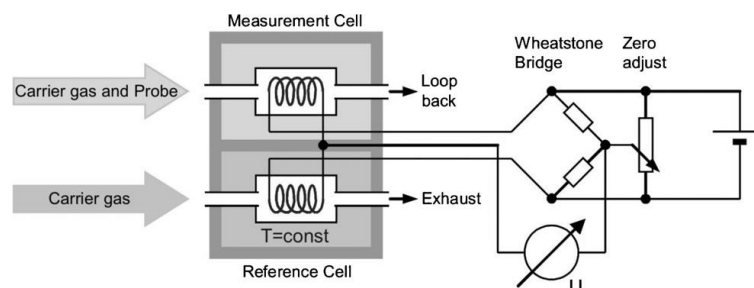


FIGURE 1.13 – Principe de fonctionnement d'un capteur à conductivité thermique présentant une cellule de mesure et une cellule de référence connectées à un pont de Wheatstone [Hüb11]

### 1.3.3 Capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques utilisent la mesure des variations des propriétés électriques dues aux réactions d'oxydo-réduction sur leur électrode sensible pour leur fonctionnement. Pour cela une fine couche d'électrolyte sépare l'électrode sensible sur laquelle est déposée une couche de catalyseur (platine) de l'électrode auxiliaire permettant ainsi la mesure de concentration. Une troisième électrode de référence est parfois ajoutée pour permettre le maintien d'un potentiel fixe. Il existe principalement trois types de capteurs électrochimiques : ampérométriques, potentiométriques et conductométriques [Kor,Stetter]. Dans le cas des capteurs ampérométriques, un courant, proportionnel à la concentration d'hydrogène, est généré lorsque l'hydrogène est oxydé à la surface de l'électrode sensible. Les capteurs potentiométriques appliquent une tension constante afin de mesurer la variation de potentiel. Finalement, c'est la modification de la conductivité électrique qui est mesurée pour les capteurs conductométriques.

Ces capteurs, fonctionnant à température ambiante, consomment peu d'énergie. La présence d'une barrière perméable servant à contenir l'électrolyte tout en permettant la diffusion du gaz permet une relative sélectivité du système à l'hydrogène mais certains gaz, comme le monoxyde de carbone, peuvent parfois interférer [Ary12].

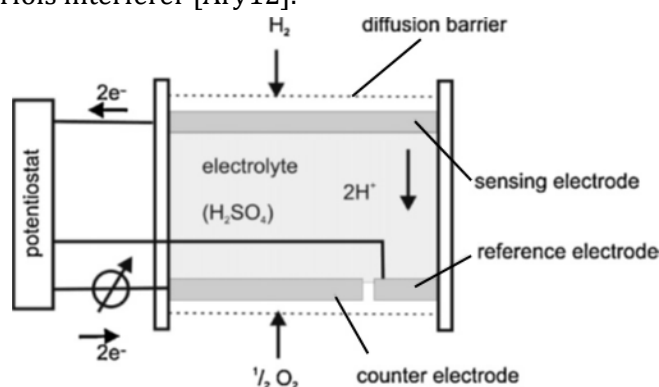


FIGURE 1.14 – Principe de fonction d'un capteur électrochimique de type ampérométrique à 3 électrodes [Hüb11]

### 1.3.4 Capteurs à oxydes métalliques

Le principe de fonctionnement de ce type de capteurs est basé sur la mesure des variations de résistivité dues aux réactions d'oxydo-réduction à la surface d'un oxyde métallique semi-conducteur lorsqu'une tension constante est appliquée. Pour cela, une couche d'oxyde-métallique ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , ...) est déposée à la surface d'un substrat isolant entre deux électrodes. La réaction permettant la mesure se fait en deux étapes : l'oxygène adsorbé sur l'oxyde-métallique va réduire la conductivité (i.e. augmenter la résistivité) puis l' $\text{H}_2$  présent dans le milieu gazeux va réagir avec l' $\text{O}_2$  adsorbé réduisant la quantité d' $\text{O}_2$  à la surface de l'oxyde-métallique et faisant ainsi augmenter la conductivité. Cette variation de la conductivité peut être directement reliée à la concentration d'hydrogène dans le milieu gazeux analysé.

Ces capteurs fonctionnent à haute température (180-450°C) afin de favoriser la réaction d'oxydo-réduction avec le gaz d'intérêt et consomment donc beaucoup d'énergie. Ils sont

disponibles commercialement pour des gammes de concentrations allant de 10 ppm à 2% avec un temps de réponse de l'ordre de quelques secondes. Récemment la technologie MEMS (micro-electro-mechanical system) a permis de les miniaturiser et de réduire leur consommation. La température et l'humidité ont une influence sur la réponse de ce type de capteur en présence d'hydrogène. De plus, les capteurs à oxydes métalliques ne sont pas naturellement sélectifs à l'hydrogène, néanmoins le dopage des oxydes-métalliques avec des catalyseurs tel que le platine et l'ajout de fines couches filtrantes (couche poreuse de SiO<sub>2</sub>) peuvent considérablement améliorer leur sélectivité à l'hydrogène.

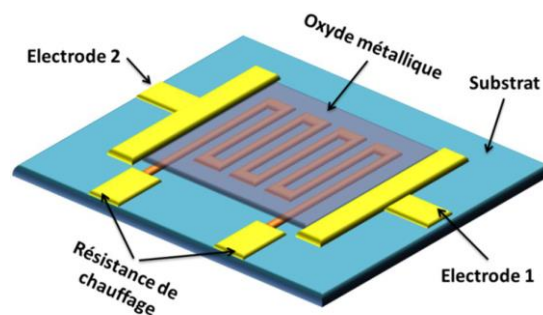


FIGURE 1.15 – Schéma d'un capteur à résistance chauffante [Bou15]

### 1.3.5 Capteurs mécanique à base de micropoutres

Le principe de fonctionnement de ce type de capteurs est la mesure des déformations d'une lame (micropoutre) causées par l'adsorption de l'hydrogène sur celle-ci. Une couche sensible de palladium est déposée sur une lame d'un micro-système bilame en silice. En présence d'hydrogène, cette couche sensible va adsorber les molécules d'intérêt ce qui aura pour effet de la dilater et créer des contraintes mécaniques impliquant une déflexion de la micropoutre. L'amplitude de cet affaissement de la micropoutre dépend de la quantité d'hydrogène adsorbé et donc de sa concentration dans le milieu. Cette technique permet une mesure précise et sélective à l'hydrogène. Cependant, la présence de la couche sensible implique une dépendance aux conditions environnementales, un risque d'empoisonnement (endommagement et perte irréversible de sensibilité) et une durée de vie limitée.

Pour pallier à ces problèmes provenant de la couche sensible, des capteurs à base de micropoutres sans couche sensible ont été développés notamment dans le cadre du projet Cigéo [Bou14]. Dans ce cas, ce sont les propriétés de vibration de la micropoutre qui sont mesurées pour déterminer la concentration en hydrogène. La micropoutre est excitée, i.e mise en mouvement, grâce à un actionnement électromagnétique. Les variations de la quantité d'hydrogène ont pour effet de modifier les propriétés physique du milieu et ainsi faire varier la fréquence de résonance de la micropoutre. Cette fréquence de résonance est mesurée au moyen de jauges de déformation utilisant la piezoresistivité (FIGURE 1.16). Cette technique sans couche sensible n'est pas sélective et ne fonctionne donc que si un seul gaz est évolutif dans le milieu. Néanmoins, la durabilité de ce système est supérieure et il permet des mesures plus

rapides. De l'hydrogène a pu être détecté dans une gamme de concentration allant de 200 ppm à 2%.

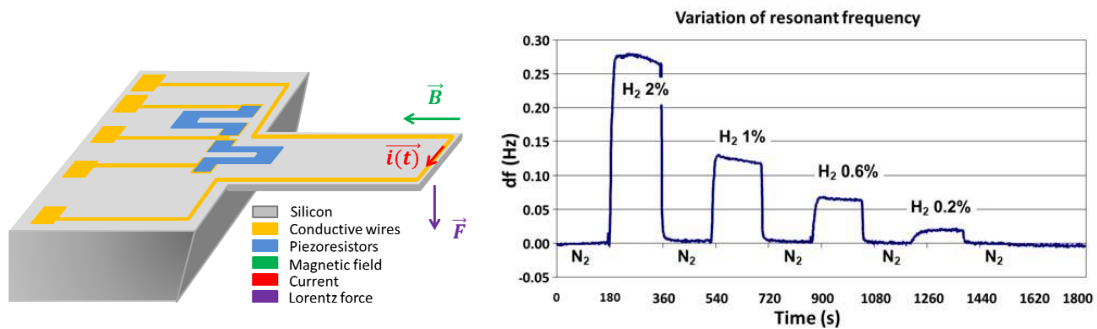


FIGURE 1.16 – Schéma d'un capteur à micropoutre sans couche sensible et sa réponse sous atmosphère à différentes concentrations en hydrogène [Bou14]

### 1.3.6 Capteur acoustique

Le principe de ce type de capteur est la mesure de la variation des propriétés de propagation d'une onde acoustique, soit sur une couche sensible à l'hydrogène, soit directement à travers le milieu gazeux d'intérêt. Dans le premier cas, les capteurs les plus utilisés sont appelés capteurs SAW (Surface Acoustic Wave), dans le deuxième cas on peut parler de dispositifs de mesures de la vitesse du son.

Les capteurs SAW utilisent des substrats piézoélectriques sur lesquels sont disposés deux transducteurs interdigités (IDT) pour générer une onde acoustique de surface. Le premier IDT convertit le signal électrique d'entrée en une onde acoustique qui se propage à la surface d'une couche sensible à l'hydrogène disposée entre les deux IDTs. Le second IDT convertit l'onde acoustique transmise en un signal électrique de sortie. La couche sensible (platine, palladium,...) absorbe les molécules d'hydrogène modifiant ainsi sa densité massique et sa conductivité électrique entraînant une variation de la fréquence de l'onde acoustique.

Ce type de capteurs couvre une importante gamme de concentration allant de 10 ppm à 100% avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde et une grande sensibilité. Le principal défaut des capteurs SAW est leur sensibilité à l'humidité limitant leur utilisation. Leur sélectivité et leur stabilité à long-terme doivent également être améliorées.

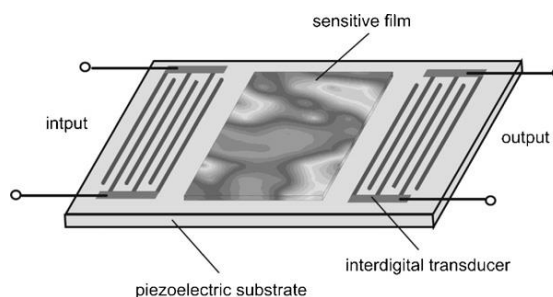


FIGURE 1.17 – Principe d'un capteur à onde acoustique de surface (SAW) [Hüb11]

Le deuxième type de capteurs acoustique se base sur la mesure de la vitesse du son dans le milieu gazeux. La vitesse de propagation du son dans l'hydrogène pur étant beaucoup plus élevée (1346 m/s à  $T=25^{\circ}\text{C}$  et  $P=1\text{ atm}$ ) que celle dans l'air (346 m/s), la variation de la vitesse du son mesurée dans un milieu permet de remonter à la variation de concentration en hydrogène. A l'aide d'un émetteur et d'un récepteur, le temps de trajet d'une onde ultrasonore à travers le gaz a été mesuré [Son10] permettant la détection d'hydrogène dans une gamme de 100ppm à 2000ppm en moins de 100ms.

Un dispositif acoustique voisin de celui précédemment décrit a été mis en place par Dong *et al.* [Don] permettant la détection de seulement 8 ppm de  $\text{H}_2$  jusqu'à 2000 ppm en 1,5 s. Ici, les systèmes d'émission et de réception sont deux films piézoélectriques. Ils permettent de mesurer les variations de l'intensité acoustique et celles de la phase de l'onde transmise dans le milieu pour remonter aux variations de la masse volumique et de la concentration de l'hydrogène dans l'air.

Ces deux types de capteurs acoustiques permettent une mesure de la concentration d'hydrogène sur une large gamme allant de quelques ppm à 100% mais ne permettent pas une détection sélective à l'hydrogène.

### 1.3.7 Capteurs à base de fibres optiques

Il existe de nombreux systèmes de détection d'hydrogène utilisant la fibre optique. La plupart d'entre eux ont un principe de base similaire : un faisceau laser est guidé dans une fibre optique, des éléments sensibles vont interagir avec l'hydrogène, cela aura pour effet de modifier les propriétés optiques du faisceau retour (qui peut être réfléchi ou rétrodiffusé) et ainsi informer sur la quantité d'hydrogène dans le milieu. Ces systèmes permettent de sonder le milieu à distance grâce à la propagation dans la fibre optique (pouvant se faire sur plusieurs centaines de mètres) tout en ayant les systèmes d'émission et de mesure du même côté, en amont de la fibre optique.

La première méthode utilisant ce principe est la mesure de la réflectivité de micro-miroirs. Le dispositif est relativement simple, une fine couche de palladium est apposée à l'extrémité d'une fibre optique standard. Au contact de l'hydrogène, la réflectivité de cette couche sensible est modifiée, détectée grâce à l'onde réfléchie sur cette surface puis reliée à la concentration d'hydrogène. Ce système ne permet qu'une mesure ponctuelle au niveau de l'extrémité de la fibre optique.

Une autre méthode utilise les réseaux de Bragg fibrés. Ces réseaux, assimilable à des miroirs de grande qualité, consistent en une structure de quelques millimètres imprimée au niveau du cœur de la fibre optique. Cette structure est un enchaînement périodique de couches de différents indices de réfraction créant par interférences constructives une plage de longueurs d'onde réfléchie centrée sur une longueur d'onde qui dépend du pas du réseau. Si une onde possédant un spectre large (contenant la plage de réflectivité du réseau de Bragg) est émise dans une fibre possédant un réseau de Bragg alors une petite partie sera réfléchie (la proportion dépend de la finesse du réseau de Bragg) et le reste sera transmis. Pour les capteurs d'hydrogène une couche sensible de palladium enrobe la gaine de la fibre optique au niveau du



réseau de Bragg. En cas de présence d'hydrogène, la réaction d'adsorption avec cette couche sensible entraîne des contraintes mécaniques sur la fibre optique, ce qui va modifier le pas du réseau et donc la valeur de la longueur d'onde centrale de la plage réfléchie. Le décalage de cette longueur d'onde est relié à la concentration d'hydrogène. Un réseau de Bragg de référence, sans couche sensible, est nécessaire pour compenser l'influence de la température.

Cette technique permet une mesure ponctuelle de la concentration d'hydrogène. Néanmoins, comme l'essentiel du spectre de l'onde émise est transmise, celle-ci peut être encore utilisée pour effectuer d'autres points de mesures au moyen d'autres réseaux de Bragg avec des longueurs d'onde centrales différentes. Une distribution spatiale de la concentration en hydrogène peut être alors être obtenue en les positionnant à différents endroits de la fibre optique [Sut99]. Le nombre de point que l'on peut obtenir va dépendre de la largeur de la source émettrice et de la finesse du profil de réflexion des réseaux de Bragg.

La dernière méthode présentée ici utilise la rétrodiffusion Brillouin dans une fibre optique pour déterminer la concentration d'hydrogène dans le milieu. Pour ce faire, des fibres optiques dont la gaine en silice est composée de particules de palladium ont été développées [Lep14]. Ces particules réagissent avec l'hydrogène présent dans l'environnement et créent des contraintes mécaniques sur la fibre optique. Or le spectre de rétrodiffusion Brillouin d'une fibre optique standard en silice se décale linéairement (FIGURE 1.18) avec les variations thermique et mécanique de celle-ci. Un lien peut donc être établi entre la concentration d'hydrogène et le décalage du spectre Brillouin. La rétrodiffusion Brillouin, générée tout le long de la fibre, permet d'avoir une mesure résolue de la concentration d'hydrogène. Cette technique est déjà à l'étude pour la surveillance de l'hydrogène dans les alvéoles de stockage de Cigéo [Del12]. Une résolution spatiale de 2m a été obtenue sur une distance de plusieurs centaines de mètres. La dépendance en température peut-être corrigée à l'aide d'une fibre optique colocalisée et enrobée de carbone.

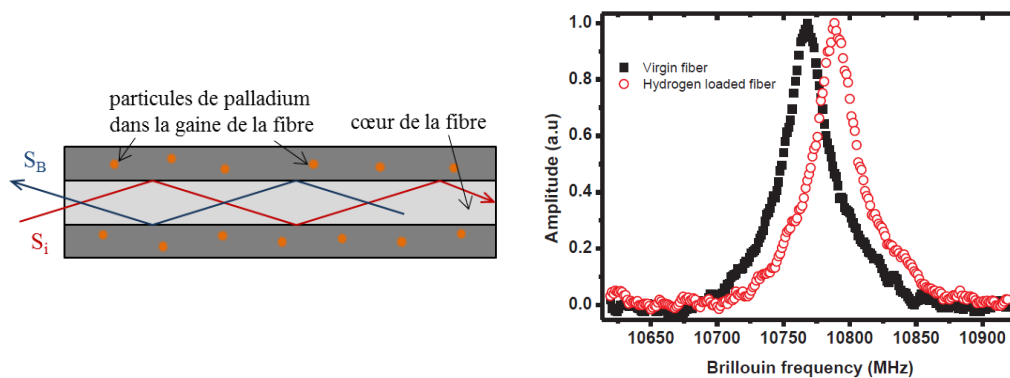


FIGURE 1.18 – (gauche) Schéma d'une fibre optique avec des particules de palladium dans la gaine,  $S_i$  et  $S_B$  correspondent respectivement à l'onde incidente et l'onde Brillouin rétrodiffusée. (droite) Exemple de décalage du spectre Brillouin pour une telle fibre en présence d'hydrogène [Del12].

Ces systèmes basés sur l'utilisation de la fibre optique ont l'avantage de fonctionner en l'absence d'oxygène et de couvrir une large zone tout en ayant le dispositif électrique de mesure complètement déporté du milieu d'intérêt. Ils permettent en général d'effectuer des mesures

allant de quelques centaines de ppm jusqu'à 100% pour certaines méthodes. L'absence de connexion électrique dans la zone de présence d'hydrogène les rend plus sûrs que les autres capteurs in-situ. Néanmoins leur durabilité décroît au fur et à mesure que la fibre est exposée à de forte radioactivité et à l'hydrogène (effet limité dans le cas Cigéo car la concentration nominale est extrêmement faible).

### 1.3.8 Comparaison et limitations des capteurs in-situ

Le TABLEAU 1.4 résume les caractéristiques mises en avant des capteurs hydrogène décrits dans cette étude.

Type de capteur	Avantages	Inconvénients
<b>Catalytique</b> - pellistor  - thermoélectrique	Robuste Stable Longue durée de vie  Fonctionne à température ambiante Faible consommation d'énergie	<u>Pas de sélectivité</u> Consommation d'énergie Nécessite la présence d'O <sub>2</sub> Risque d'empoisonnement  Sensible aux fluctuations de température Nécessite la présence d'O <sub>2</sub>
<b>Conductivité thermique</b>	Grande étendue de mesure Robuste et simple Stabilité à long-terme Résistant à l'empoisonnement Bas coût	<u>Pas de sélectivité</u> Consommation d'énergie Peu précis pour les faibles concentrations
<b>Electrochimique</b>	Grande sensibilité Consommation faible Résistant à l'empoisonnement Fonctionne à température ambiante	Faible durée de vie Faible stabilité à long-terme Sensibilité au CO Vieillessement Relativement chers
<b>Oxyde métallique</b>	Grande sensibilité Rapidité du temps de réponse Durée de vie acceptable Bas coût	<u>Faible sélectivité</u> Haute température de fonctionnement Sensible à la température et à l'humidité Risque d'empoisonnement Mauvaise stabilité à long-terme Nécessite la présence d'O <sub>2</sub>
<b>Micropoutre</b> - avec couche sensible  - sans couche	Miniaturisation possible (MEMS) Pas de source d'inflammation Ne nécessite pas d'O <sub>2</sub> pour fonctionner  Mêmes avantages + Réponse rapide + Longue durée de vie	Réponse lente Risque d'empoisonnement Risque de vieillissement induit par l'hydrogène  <u>Pas de sélectivité</u>
<b>Acoustique</b> - SAW  - Ultrasonique	Grande sensibilité Grande gamme de mesure Fonctionne à température ambiante Ne nécessite pas d'O <sub>2</sub> pour fonctionner  Réponse rapide Grande gamme de mesure Ne nécessite pas d'O <sub>2</sub> pour fonctionner	Instabilité à haute température. Sensible à la température et à l'humidité  <u>Pas de sélectivité</u> Électronique importante pour obtenir une grande sensibilité
<b>Fibre optique</b>	Pas de source d'inflammation Grande gamme de mesure Ne nécessite pas d'O <sub>2</sub> pour fonctionner Possibilité de mesures distribuées Dispositif de mesure à distance du gaz	Faible stabilité à long-terme. Risque d'empoisonnement

TABLEAU 1.4 – Récapitulatifs des caractéristiques des capteurs hydrogène, inspiré de [Hub11]

La surveillance de la concentration d'hydrogène dans les alvéoles de stockage de colis radioactifs se doit d'être sélective à l'hydrogène. En effet, la mesure ne doit pas présenter d'ambiguïté due à la présence ou non de gaz interférents. En ce sens, les capteurs catalytiques à pellistors, à conductivité thermique, à oxyde métallique, à micropoutre sans couche sensible et optique à ultrasons ne répondent pas à ces besoins. Pour pouvoir les utiliser, il faudrait s'assurer qu'il n'y ait pas de gaz interférent ou a minima que l'hydrogène soit le seul gaz évolutif dans le milieu gazeux, ce qui est difficile à garantir dans les alvéoles.

Les capteurs thermoélectriques sont sélectifs à l'hydrogène mais nécessitent la présence d'oxygène pour fonctionner. Or, dans les alvéoles HA, l'oxygène devrait peu à peu être consommé. Ce type de capteurs ne fonctionnerait que dans la première phase de ces alvéoles. Pour les alvéoles MA-VL, le problème ne se poserait pas, la ventilation va renouveler la quantité d'O<sub>2</sub> continuellement permettant à ces capteurs de fonctionner.

De façon générale, les capteurs présentant une couche sensible risquent un endommagement et une détérioration de leur sensibilité au fil du temps, ce qui limite leur durée de vie. Les capteurs à micropoutre avec couche sensible et à fibre optique semblent permettre une mesure sélective et sensible mais leur durée de vie et leur stabilité à long terme sont limitées.

Les performances de ces types de capteurs sont régulièrement améliorées les rendant plus sensibles, plus sélectifs, plus durables,... Néanmoins, le problème essentiel des capteurs d'hydrogène décrits ici est le besoin d'être au plus proche des sources d'hydrogène. Dans le cas de surveillance d'installation de stockage ou de transport de l'hydrogène ceux-ci sont placés à proximité des réservoirs et des tuyaux et peuvent en général être facilement accessibles pour une maintenance ou un remplacement. Dans le cas de Cigéo, ces capteurs doivent être positionnés au plus proche des sources d'hydrogène (les colis de stockage de déchets radioactifs), c'est-à-dire à l'intérieur des alvéoles rendant impossible leur réparation et leur remplacement. Néanmoins, la radioactivité extrême présente au sein des alvéoles peut accélérer la détérioration des capteurs et ainsi limiter la durée de vie du réseau de mesure de l'hydrogène.

La grande majorité de ces capteurs permettent une mesure ponctuelle de la concentration d'hydrogène. Ainsi, pour obtenir une distribution spatiale (2D voire 3D) de la concentration d'hydrogène dans une alvéole permettant de discriminer les colis de déchets radioactifs, un nombre important d'entre eux doit être utilisé (plusieurs centaines par alvéoles MA-VL). Ce déploiement d'un tel nombre de capteurs implique un réseau de câblage important qui se doit d'être lui aussi résistant aux fortes radiations et de ne pas être source d'inflammation.

Certains capteurs à base de fibre optique permettent néanmoins une mesure distribuée sur la longueur de l'alvéole. Ainsi, le déploiement de seulement quelques systèmes pourrait permettre d'obtenir une distribution spatiale 3D satisfaisante de la concentration d'hydrogène dans une alvéole MA-VL (un seul système serait suffisant dans une alvéole HA où les colis sont stockés sur une seule ligne).

Les capteurs in situ restent néanmoins précis et très rapide (et faible coût) et permettent donc une mesure très efficace de la concentration d'hydrogène. Ils pourraient donc être utilisés dans les installations de surface et dans les zones de transits où les conditions sont moins

hostiles et la maintenance plus aisée. Une utilisation dans les alvéoles peut être aussi utile en complément, évitant la mise en place d'un nombre important de capteurs et tout en prenant en compte la durée de vie limitée de ces capteurs en particuliers dans cet environnement.

Les capteurs à bases de fibre optique ont pour avantage de permettre une mesure résolue spatialement avec un seul système actif qui peut être en dehors de l'alvéole. Ce système de mesure étant à l'extérieur de l'alvéole subit moins les agressions de l'atmosphère hostile générée par les colis. Néanmoins, cette méthode nécessite un guide (la fibre optique) à l'intérieur de l'alvéole qui subira ces agressions. Des fibres durcies sont à l'étude pour augmenter la tenue aux radiations [And10].

Le besoin d'éloigner les dispositifs de mesure des colis radioactifs, associé à la volonté d'une forte résolution spatiale sur une importante distance, semblent privilégier la solution optique en comparaison des autres capteurs in situ. La fibre optique présente dans l'alvéole limite les bénéfices d'une telle technologie. Une solution optique non-intrusive ne nécessitant pas de support à l'intérieur de l'alvéole semble donc une voie intéressante à investiguer pour cette application.

## 1.4 Conclusion du Chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons vu que la gestion des déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue est un enjeu scientifique et sociétal majeur en France auquel l'Andra est chargé d'apporter des solutions de long terme. La solution du stockage en couche géologique profonde, avec le projet Cigéo, est aujourd'hui la solution préférée par les différents acteurs du nucléaire en France. Afin de garantir la sécurité et prévenir différents types d'incidents et accidents, cette installation devra être multi-instrumentée avec différents types d'instruments complémentaires et redondants.

On a vu que l'un des risques importants de ce projet est le risque d'explosion dû à la génération et l'accumulation dans les alvéoles de stockage d'un gaz extrêmement inflammable : le dihydrogène  $H_2$ . Des systèmes de mesures doivent être présents pour contrôler en temps réel l'évolution de la concentration d' $H_2$  et ainsi orienter les mesures de sécurité nécessaires. Cette surveillance de la concentration d'hydrogène doit se faire avec une bonne résolution spatiale, une forte précision, sur des longues distances dans l'atmosphère hostile des alvéoles.

Différents types de capteurs hydrogène ont été présentés. Certains sont sélectifs à l'hydrogène et permettent d'obtenir des mesures précises de sa concentration dans la gamme 0-4% qui nous intéresse. Néanmoins, deux inconvénients principaux ont été mis en avant : leur durée de vie faible obligeant une maintenance, et la forte résolution spatiale souhaitée qui implique la mise en place d'un nombre important de capteurs avec un réseau de câblage adapté.

Il apparaît qu'une solution optique telle que le LIDAR, permettant une mesure à distance avec un système de mesure éloigné des sources radioactive et accessible à la maintenance semble une solution alternative intéressante qui pourrait être utilisée en remplacement ou en complément de ces capteurs in-situ pour permettre la redondance de la mesure.



# Chapitre 2

## Systemes optiques pour la detection d'hydrogene

L'objectif de ce chapitre est de justifier le choix de la technique lidar Raman comme étant la plus appropriée à la mesure de la concentration de l'hydrogene dans les alveoles répondant aux spécificités visées, listées dans le TABLEAU 1.2. On a vu dans le chapitre précédent qu'une technique optique serait a priori la plus adaptée pour permettre une mesure sur une longue distance avec une forte résolution spatiale tout en maintenant le système à distance des colis fortement radioactifs. Pour justifier notre choix on s'intéressera à la spectroscopie moléculaire dans le cas particulier des molécules diatomiques. Après une description des niveaux d'énergies, les processus d'interaction avec la matière, telles que l'absorption et la diffusion, ainsi que leurs techniques de mesure associées seront présentés. Finalement, la technique du Lidar Raman sera décrite en mettant l'accent sur les spécificités liées à la mesure d'hydrogene.

### 2.1 Introduction à la spectroscopie moléculaire

De nombreux phénomènes optiques observables dans notre environnement proviennent de l'interaction de la lumière avec la matière. On appelle « spectre » la répartition en fréquence de ces rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. La spectroscopie est l'ensemble des méthodes et techniques d'études générales de ces spectres électromagnétiques.

En spectroscopie moléculaire, le spectre électromagnétique s'étend sur plusieurs domaines optiques liés à différents modes d'interactions avec la matière. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie de la molécule est la somme de l'énergie de rotation, de l'énergie de vibration et de l'énergie électronique. Ces composantes de l'énergie de la molécule correspondent à des gammes d'énergies croissantes et se trouvent dans différents domaines du spectre électromagnétique. La FIGURE 2.19 présente ce spectre en reliant les domaines optiques aux énergies moléculaires associées.

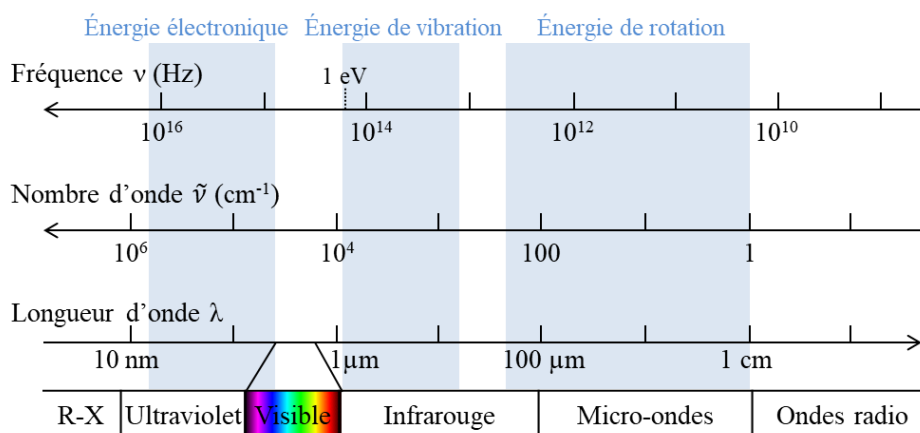


FIGURE 2.19 – Spectre électromagnétique

L'énergie de rotation, l'énergie de vibration et l'énergie électronique de la molécule se retrouvent respectivement dans le domaine des micro-ondes, de l'infrarouge et du domaine allant du proche-UV au visible. Selon la théorie quantique, ces énergies sont quantifiées en niveaux d'énergies discrets. Le mouvement de translation, qui correspond au déplacement de l'ensemble de la molécule, n'est pas quantifié et ne sera pas étudié ici.

En spectroscopie, le nombre d'onde<sup>†</sup>  $\tilde{\nu}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) est régulièrement utilisé plutôt que la fréquence  $\nu$  et la longueur d'onde  $\lambda$ . La conversion entre ces différentes grandeurs se fait comme ci-dessous :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc} \quad \text{Eq.2.1}$$

où  $c$  est la célérité de la lumière,  $h$  la constante de Planck et  $E$  la quantité d'énergie de la transition.

La théorie de la spectroscopie moléculaire présentée dans ce chapitre est basée sur les livres de [Her50] [Lon02] [Wan05] [Mea84]. On se limitera à la description des molécules diatomiques en apportant des précisions pour le cas des molécules diatomiques homonucléaires qui, comme  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , et  $\text{N}_2$  présentent deux atomes identiques.

## 2.2 Niveaux d'énergie d'excitation des molécules diatomiques

Pour la plupart des techniques optiques basées sur l'interaction de la lumière avec les molécules, le processus met en jeu un ou plusieurs niveaux d'énergies de la molécule. Le calcul de l'énergie de ces niveaux sera donc utile pour déterminer le domaine optique d'application des techniques qui permettront la détection de  $\text{H}_2$  avec précision.

### 2.2.1 Niveaux d'énergie rotationnelle

Une première approche pour décrire le mouvement de rotation de la molécule est d'utiliser le modèle mécanique en assimilant la molécule diatomique à un rotateur rigide. Les deux atomes sont modélisés par deux masses ponctuelles,  $m_1$  et  $m_2$ , séparées d'une distance  $r_e$  par une barre rigide de masse négligeable (FIGURE 2.20). Ce système isolé peut tourner dans toutes les directions autour de son centre de gravité  $G$ .

D'un point de vue de la mécanique, ce modèle peut être remplacé par un système équivalent où un atome unique de masse  $\mu$ , la masse réduite de l'ensemble, tourne autour d'un point fixe situé à la distance  $r_e$ . Ce système a ainsi le même moment d'inertie  $I$  que le premier système, c'est-à-dire :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r_e^2 \quad \text{Eq.2.2}$$

où  $r_1$  et  $r_2$  sont les distances au point  $G$  des masses  $m_1$  et  $m_2$  et la masse réduite a pour expression :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Eq.2.3}$$

---

<sup>†</sup> La notation «  $\sim$  » sera utilisée par la suite pour les grandeurs exprimées en nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ).



Pour une molécule homonucléaire telle que  $H_2$ , la masse réduite vaut :  $\mu_{H_2} = m_H/2$ .

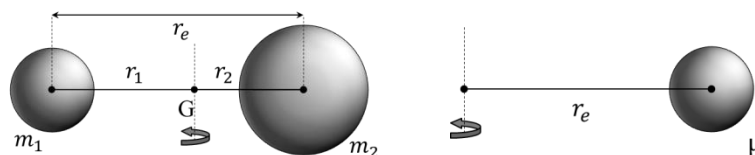


FIGURE 2.20 – Modèle mécanique du rotateur rigide et son équivalent mécanique

Classiquement, l'énergie rotationnelle  $E_{rot}$  de ce système réside dans son énergie cinétique et est donnée par :

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} \quad \text{Eq.2.4}$$

où  $L$  est le moment cinétique de la molécule et vaut, dans le cas classique,  $L = \mu v r_e$  avec  $v$  la vitesse purement tangentielle.

Avec cette approche classique, toutes les valeurs d'énergies sont possibles pour ce système en rotation. L'énergie rotationnelle de la molécule ne dépend que du moment cinétique de celle-ci, donc de sa vitesse de rotation.

Un traitement plus rigoureux, au moyen de la mécanique quantique, permet de calculer les niveaux d'énergies possibles. La démarche quantique appliquée à l'électron en rotation autour du noyau [Her50] peut être transposée ici. La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système dans un potentiel nul mène aux valeurs propres de l'énergie suivantes :

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1) \quad \text{Eq.2.5}$$

avec  $J = 0, 1, 2 \dots$ , le nombre quantique de rotation.

En spectroscopie, l'utilisation du terme rotationnel de l'énergie  $\tilde{F}(J)$  en  $cm^{-1}$  pour décrire ces niveaux d'énergies est préférée :

$$\tilde{F}(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = \tilde{B}J(J + 1) \quad \text{Eq.2.6}$$

avec  $\tilde{B}$  la constante de rotation en  $cm^{-1}$  donnée par :

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad \text{Eq.2.7}$$

Dans ces conditions, les valeurs successives des niveaux d'énergie rotationnelle sont donc :  $\tilde{F}(0) = 0$ ,  $\tilde{F}(1) = 2\tilde{B}$ ,  $\tilde{F}(2) = 6\tilde{B}$ , ... Typiquement, la valeur de ces niveaux d'énergie va de quelques  $cm^{-1}$  à quelques centaines de  $cm^{-1}$  suivant les molécules.

Dans la réalité, la liaison entre les atomes de la molécule n'est pas rigide et pour le modèle il faut alors considérer un rotateur non-rigide. Lors de la rotation de la molécule et sous l'effet de la force centrifuge, les atomes de la molécule ont tendance à s'éloigner augmentant  $r_e$  et donc le moment d'inertie  $I$  par la même occasion. La constante de rotation  $\tilde{B}$  décroît au fur et à mesure

que l'énergie rotationnelle augmente, réduisant d'avantage la valeur des niveaux d'énergies élevés et donc rapprochant légèrement ces niveaux d'énergies (FIGURE 2.21). Pour tenir compte de cet effet de force centrifuge, une correction est appliquée en introduisant la constante de distorsion centrifuge  $\tilde{D}$  :

$$\tilde{F}(J) = \tilde{B}J(J + 1) - \tilde{D}J^2(J + 1)^2 \quad \text{Eq.2.8}$$

L'ordre de grandeur du rapport  $\tilde{D}/\tilde{B}$  étant  $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  cet effet reste néanmoins faible et est notable uniquement pour les valeurs de  $J$  élevées.

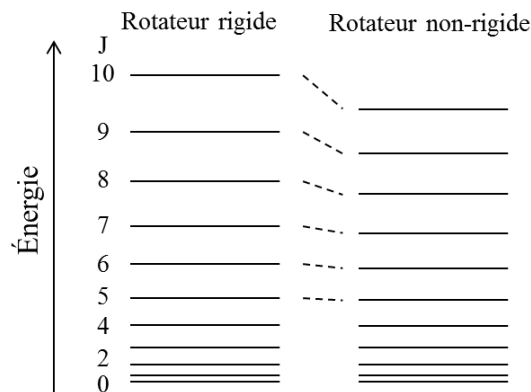


FIGURE 2.21 – Effet de la distorsion centrifuge sur les valeurs des niveaux d'énergie rotationnelle

### 2.2.2 Niveaux d'énergie vibrationnelle

De manière similaire à l'étude de la rotation de la molécule, la façon la plus simple de décrire la vibration de la molécule diatomique est le modèle mécanique de l'oscillateur harmonique. La molécule est toujours modélisée par deux masses ponctuelles,  $m_1$  et  $m_2$ , séparées à l'équilibre d'une distance  $r_e$  et d'une distance  $r_1$  et  $r_2$  respectivement de leur centre de gravité G. Dans ce modèle, ces deux masses sont reliées entre elles par un ressort de constante de rappel  $k$  (en N/m) (FIGURE 2.22).

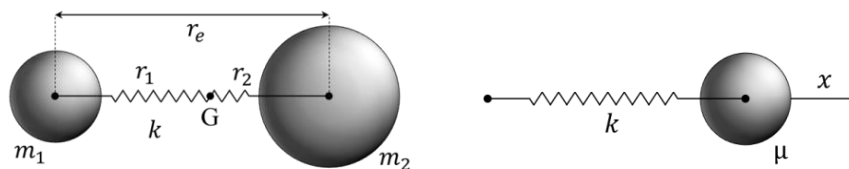


FIGURE 2.22 – Modèle de l'oscillateur harmonique et son équivalent mécanique

Ce système a pour équivalent mécanique une masse unique  $\mu$  ramenée vers sa position d'équilibre par une force de rappel  $F_r$  exercée par le ressort. Cette force de rappel est proportionnelle à l'élongation  $x$  du ressort (loi de Hooke) qui correspond à l'éloignement des atomes par rapport à leur position d'équilibre ou à la variation de la distance internucléaire  $r$  par rapport à sa valeur  $r_e$  à l'équilibre ( $x = r - r_e = \Delta r_1 + \Delta r_2$ ).

En appliquant le principe fondamental de la dynamique à ce système on obtient classiquement la relation suivante :

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = F_r = -kx \quad \text{Eq.2.9}$$

La solution de cette équation différentielle du mouvement est de la forme :

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu_v t + \varphi) \quad \text{Eq.2.10}$$

où  $\varphi$  est la phase de l'oscillateur et  $\nu_v$  est la fréquence d'oscillation donnée par :

$$\nu_v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq.2.11}$$

L'énergie du système se décompose en deux parties complémentaires : l'énergie potentielle et l'énergie cinétique. Au cours du mouvement d'oscillation, il y a une conversion de l'une en l'autre de façon continue. L'énergie potentielle  $V$  peut ainsi servir à caractériser l'énergie du système.

$$F_r = -\frac{dV}{dx} = -kx \quad \text{Eq.2.12}$$

A sa position d'équilibre,  $x = 0$ , l'énergie cinétique est maximale et l'énergie potentielle nulle. A l'inverse, au maximum d'élongation, l'énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle est maximale. En prenant en considérations ces éléments, l'énergie potentielle est donnée par :

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad \text{Eq.2.13}$$

Classiquement, lors de la vibration de la molécule, toutes les valeurs d'élongations sont possibles et donc toutes les valeurs de l'énergie sont atteignables.

Un traitement quantique de la molécule est nécessaire pour déterminer les valeurs de l'énergie réellement possibles pour le mouvement de vibration. Dans ce cas, le mouvement de la molécule est décrit par l'équation de Schrödinger appliquée à une particule de masse  $\mu$  soumise au potentiel  $V$  défini plus haut (Eq.2.13). Les valeurs propres de l'énergie qui en résultent sont :

$$E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq.2.14}$$

où  $\nu = 0,1,2 \dots$  est le nombre quantique de vibration qu'on prendra garde de différencier de la fréquence de l'onde électromagnétique  $\nu$ . On peut voir que les niveaux d'énergies sont alors équidistants et séparés d'une quantité  $h\nu_v$ .

Comme pour l'énergie rotationnelle, l'utilisation du terme vibrationnel de l'énergie  $\tilde{G}(\nu)$  en  $cm^{-1}$  est préférée en spectroscopie pour décrire l'énergie vibrationnelle. Dans l'approximation harmonique, son expression est donnée par :

$$\tilde{G}(\nu) = \frac{E_{vib}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq.2.15}$$

où  $\tilde{\nu}_e$  est la fréquence propre de l'oscillateur harmonique appelée également constante d'harmonicité de la molécule. Les niveaux d'énergies sont donc équidistants séparés d'une quantité  $\tilde{\nu}_e$  en partant d'un niveau fondamental d'énergie  $\tilde{\nu}_e/2$ . L'ordre de grandeur de cette quantité, exprimée en nombre d'onde, est de quelques milliers de  $cm^{-1}$  et son expression est :

$$\tilde{\nu}_e = \frac{\nu_v}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq.2.16}$$

En réalité le potentiel  $V$  diffère de l'expression parabolique décrite précédemment. En effet, l'approximation harmonique est valable uniquement pour de très petites oscillations autour de la position d'équilibre. Pour des positions plus éloignées de la position d'équilibre ( $r \ll r_e$  ou  $r \gg r_e$ ), on comprend que le potentiel harmonique est erroné. D'une part, la réduction de la distance internucléaire a pour effet d'augmenter la répulsion des atomes (causée par le rapprochement des nuages électroniques) donnant un potentiel plus abrupt. D'autre part, lorsque la distance internucléaire augmente, la force de liaison s'amointrit réduisant le potentiel. De plus, avec une certaine quantité finie d'énergie, qui serait infinie dans le cas harmonique, la molécule peut être dissociée. Ainsi, le potentiel décrit plutôt une courbe de Morse représentée sur la FIGURE 2.23. La résolution de l'équation de Schrödinger avec un tel potentiel donne alors l'expression de l'énergie vibrationnelle suivante :

$$\tilde{G}(\nu) = \tilde{\nu}_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{Eq.2.17}$$

où les termes d'ordres plus élevés ont été négligés.  $\tilde{\nu}_e x_e$  ( $cm^{-1}$ ) est la constante vibrationnelle d'anharmonicité avec  $x_e$  la correction d'anharmonicité. En considérant cette correction, on remarque que les niveaux d'énergies ne sont plus équidistants et se resserrent à mesure que  $\nu$  croît. Pour des valeurs importantes de  $\nu$ , les niveaux d'énergies tendent vers un continuum lorsque que l'on s'approche de l'énergie de dissociation de la molécule.

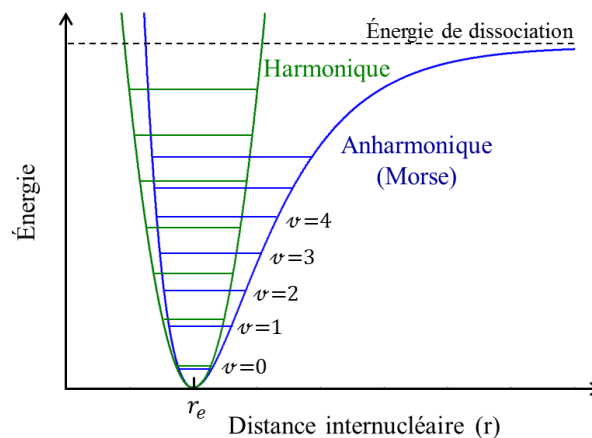


FIGURE 2.23 – Comparaison des potentiels harmonique et anharmonique pour une molécule diatomique

### 2.2.3 Niveaux d'énergie ro-vibrationnelle

La molécule diatomique vibre et tourne simultanément. En première approximation, les niveaux d'énergies ro-vibrationnels peuvent être déterminés, classiquement (modèle de l'oscillateur tournant) ou quantiquement, par la somme des énergies rotationnelles et vibrationnelles déterminées précédemment de façon indépendante :

$$E(\nu, J) = E_{vib}(\nu) + E_{rot}(J) \quad \text{Eq.2.18}$$

Néanmoins, même si cette approximation est valable dans de nombreux cas, il est préférable de considérer en général l'interaction vibration-rotation qui n'est pas toujours négligeable. De façon similaire à la correction due à la force centrifuge lors de la rotation de la molécule, on prendra en compte ici l'étirement due à la vibration. Ce besoin de correction s'explique par le fait que pour des nombres quantiques  $\nu$  élevés, l'anharmonicité du potentiel de Morse implique une augmentation de la valeur moyenne de la distance internucléaire  $\langle r \rangle$ . Le moment d'inertie lors d'un mouvement de vibration-rotation se retrouve donc modifié et *a fortiori* les constantes  $\tilde{B}$  (Eq.2.7) et  $\tilde{D}$  liées à la rotation aussi. Mathématiquement, ce couplage se manifeste par une légère dépendance en  $\nu$  du terme rotationnel  $\tilde{F}$  noté alors  $\tilde{F}_\nu$  ayant pour expression :

$$\tilde{F}_\nu(J) = \tilde{B}_\nu J(J+1) - \tilde{D}_\nu J^2(J+1)^2 \quad \text{Eq.2.19}$$

avec les nouvelles constantes dépendantes également du nombre quantique de vibration  $\nu$  :

$$\tilde{B}_\nu = \tilde{B}_e - \tilde{\alpha}_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq.2.20}$$

$$\tilde{D}_\nu = \tilde{D}_e - \tilde{\beta}_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq.2.21}$$

où  $\tilde{\alpha}_e$  et  $\tilde{\beta}_e$  sont des constantes petites devant  $\tilde{B}_e$  et  $\tilde{D}_e$  respectivement.  $\tilde{B}_e$  et  $\tilde{D}_e$  étant la constante rotationnelle et la constante de distorsion centrifuge pour une distance de séparation d'équilibre. La correction de distorsion centrifuge étant déjà faible ( $\tilde{D} \ll \tilde{B}$ ), l'ajout de ce couplage vibration-rotation à ce terme fait entrer dans un niveau de précision au-delà de ce qui est nécessaire dans cette étude. On négligera donc cet effet sur la constante de distorsion centrifuge et on considérera dans la suite du manuscrit que  $\tilde{D}_\nu \approx \tilde{D}$ .

Le terme total décrivant alors l'énergie lors de la vibration-rotation s'écrit :

$$\tilde{T}_\nu(\nu, J) = \tilde{G}(\nu) + \tilde{F}_\nu(J) \quad \text{Eq.2.22}$$

$$\tilde{T}_\nu(\nu, J) = \tilde{\nu}_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{B}_\nu J(J+1) - \tilde{D} J^2(J+1)^2 \quad \text{Eq.2.23}$$

Des corrections d'ordres supérieurs peuvent encore être appliquées à cette expression, cependant pour les applications visées, ce niveau de description est suffisant.

### 2.2.4 Niveaux d'énergie électronique et niveaux d'énergie ro-vibrationnelle associés

La description des niveaux électroniques d'une molécule est plus complexe que celle d'un atome ou que celle des niveaux rotationnels et vibrationnels. N'existant pas de formule de quantification générale pour décrire les niveaux d'énergie électronique, on utilisera simplement

le terme  $E_{el}$  (ou  $\tilde{T}_{el}$  en nombre d'onde) pour faire référence à ce type d'énergie. L'énergie des niveaux électroniques excités est bien supérieure à celle des niveaux rotationnels et vibrationnels. La valeur de  $\tilde{T}_{el}$  pour les premiers niveaux électroniques excités est de l'ordre de  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

Quel que soit l'état électronique de la molécule, celle-ci vibre et tourne simultanément. Traiter l'énergie totale comme la somme du terme d'énergie électronique  $\tilde{T}_{el}$  et du terme d'énergie de ro-vibration  $\tilde{T}_v$  calculé indépendamment, suppose que les mouvements de rotation et vibration restent inchangés quel que soit le niveau électronique considéré. Or, chaque courbe de potentiel est différente possédant sa propre distance internucléaire d'équilibre et sa propre énergie de dissociation (FIGURE 2.24). Les différentes constantes caractérisant les mouvements de vibration et de rotation (constante de rotation  $\tilde{B}_v^*$ , constante de distorsion centrifuge  $\tilde{D}^*$ , constante d'anharmonicité  $\tilde{\nu}_e^* x_e^*, \dots$ ) sont donc modifiées pour chaque niveau électronique excité. L'expression de l'énergie totale pour une molécule diatomique sur un état électronique excité est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \tilde{T}^* &= \tilde{T}_{el}^* + \tilde{G}^*(\nu) + \tilde{F}_v^*(J) \\ &= \tilde{T}_{el}^* + \tilde{\nu}_e^* \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e^* x_e^* \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{B}_v^* J(J+1) - \tilde{D}^* J^2(J+1)^2 \end{aligned} \quad \text{Eq.2.24}$$

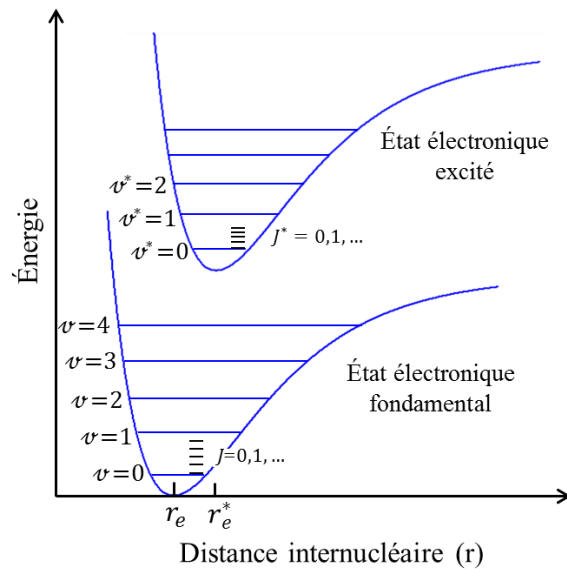


FIGURE 2.24 – Représentation des niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle pour une molécule diatomique.

## 2.4 Spectroscopie d'absorption moléculaire

Selon la mécanique quantique, le phénomène d'absorption d'un photon de fréquence  $\nu_{if}$  se traduit par l'excitation d'une molécule qui passe d'un état initial d'énergie  $E_i$  à un état final d'énergie  $E_f$ . Une condition nécessaire pour que l'absorption ait lieu est que les énergies mises en jeu vérifient :  $E_f - E_i = h\nu_{if}$ . Par la suite, la désexcitation de la molécule se fait généralement de façon non radiative (dans les cas, plus rares, où la molécule se désexcite de façon radiative, la transition s'effectue dans le sens inverse en émettant un photon d'énergie  $h\nu_{if}$ ).

Suivant le mode d'excitation de la molécule, un photon provenant de l'infrarouge lointain, du proche infrarouge ou du proche UV-visible, peut être absorbé par les niveaux d'énergie rotationnelle, vibrationnelle et électronique respectivement (FIGURE 2.19).

### 2.4.1 Absorption de H<sub>2</sub> par les niveaux d'énergie électronique

On parle d'absorption par les niveaux électroniques lorsqu'une molécule passe de l'état fondamental (de niveau d'énergie  $\tilde{T}_{el} = 0$ ) à un état électronique excité (de niveau d'énergie  $\tilde{T}_{el}^*$ ) par l'absorption d'un photon d'énergie appropriée. Une telle transition correspond au passage d'un électron dans une orbitale moléculaire inoccupée d'énergie supérieure.

Pour la molécule d'H<sub>2</sub>, les photons sont absorbés dans les bandes dites de Lyman ( $B^1 \Sigma_u^+ - X^1 \Sigma_g^+$ ) et Werner ( $C^1 \Pi_u - X^1 \Sigma_g^+$ ) [Sal15]. Les énergies des transitions de ces bandes s'étendent de 11,2 à 13,6 eV, correspondant à des photons absorbés de longueurs d'onde allant de 108 nm à 94 nm (domaine « Extrême UV »).

Ce domaine de longueurs d'onde est malheureusement inutilisable pour les applications visées dans cette étude. La principale raison est que cette plage de longueur d'onde correspond à la zone opaque de l'atmosphère, dans le sens où ces longueurs d'onde sont totalement et très rapidement absorbées par l'oxygène atmosphérique. La section efficace d'absorption de l'oxygène est de l'ordre de  $2 \times 10^{-22}$  m<sup>2</sup> autour de 100 nm. Pour un rapport de mélange en oxygène de 21%, la concentration moléculaire en O<sub>2</sub> est d'environ  $5,2 \times 10^{24}$  molécules/m<sup>3</sup>. L'absorption  $A_{atm}$  de l'atmosphère, autour de 100 nm, est obtenu via la loi de Beer-Lambert :  $A_{atm} = 1 - T_{atm} = 1 - \exp(-\sigma CL)$ . Pour L=1 cm seulement de propagation, le coefficient d'absorption vaut  $A_{atm} = 99,97$  %. Ce coefficient très élevé rend impossible toute utilisation de ces longueurs d'onde dans une atmosphère composée d'oxygène.

Une mesure de concentration de H<sub>2</sub> sur une portée de 500 m est donc impossible en utilisant le phénomène d'absorption par les niveaux d'énergie électronique.

### 2.4.2 Absorption de H<sub>2</sub> par les niveaux d'énergie ro-vibrationnelle

Dans le proche et moyen infrarouge, les photons sont absorbés par les niveaux d'énergie ro-vibrationnelle des molécules du milieu (excitation simultanée des modes de vibration et de rotation). Les transitions ro-vibrationnelles possibles sont déterminées par une description quantique de ce processus conduisant à des règles de sélections sur les nombres quantique  $\nu$  et  $J$  des niveaux mis en jeu lors des transitions.

Le spectre d'absorption généralement utilisé en spectroscopie infrarouge provient de transitions nécessitant que la molécule possède un moment dipolaire permanent. Dans ces

conditions, les règles de sélections sont :  $\Delta v = \pm 1$  et  $\Delta J = \pm 1$ , avec  $\Delta v$  (resp.  $\Delta J$ ) la différence entre le nombre quantique de vibration (resp. de rotation) du niveau final et du niveau initial. Pour la bande Stokes de vibration-rotation ( $\Delta v = +1$ ), le spectre d'absorption consiste en deux branches, P ( $\Delta J = -1$ ) et R ( $\Delta J = +1$ ), centrées sur la fréquence de vibration de la molécule.

Néanmoins, les molécules diatomiques homonucléaires comme  $H_2$  ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. En effet, ces molécules sont totalement symétriques. Les barycentres des charges négatives et positives sont constamment superposés, y compris pendant la vibration ou la rotation. Par conséquent, l'absorption de photons par l'interaction entre le moment dipolaire et l'onde électromagnétique incidente ne peut se faire pour une molécule comme  $H_2$ .

Bien que cela soit régulièrement rencontré dans la littérature, il est toutefois erroné de dire que les molécules diatomiques homonucléaires, et donc  $H_2$ , n'absorbent pas dans l'infrarouge. En effet, à défaut d'avoir un moment dipolaire permanent, ces molécules possèdent un moment électrique quadripolaire qui permet l'existence de transitions ro-vibrationnelles dans l'infrarouge. Dans ces conditions, les règles de sélections pour les transitions sont  $\Delta J = 0, \pm 2$  donnant un spectre d'absorption qui consiste en deux branches, O ( $\Delta J = -2$ ) et S ( $\Delta J = +2$ ), de part et d'autre d'une raie centrale Q. L'énergie correspondant à ces transitions peut être calculée de façon similaire à ce qui est fait pour la diffusion Raman (calcul détaillé ultérieurement dans la section 2.5.2). La base HITRAN permet d'obtenir la valeur de ces énergies de transitions et leur efficacité d'absorption associée pour la molécule de  $H_2$ . On s'intéresse uniquement ici à l'intensité de raie,  $S_{v_0}$  (cm/molécule), qui est relié au coefficient d'absorption intégré  $A_{v_0}$  (cm<sup>-2</sup>/molécule). Pour  $H_2$ , la valeur de ce paramètre pour la raie la plus intense est  $S_{v_0} = 3,2 \times 10^{-26}$  cm/molécule. Pour les molécules possédant un moment dipolaire permanent, la valeur de ce paramètre varie typiquement entre  $10^{-19}$  et  $10^{-18}$  cm/molécule soit une absorption  $10^7$  à  $10^8$  fois supérieure à celle de  $H_2$ . En pratique, il faut donc gagner un facteur sur la concentration d' $H_2$  et/ou sur la longueur d'interaction entre le gaz et l'onde incidente pour obtenir les mêmes performances de mesures entre  $H_2$  et les molécules possédant un moment dipolaire.

Les techniques de détection basées sur l'absorption nécessitent, pour l'hydrogène (et les autres molécules diatomique homonucléaire), l'utilisation de cavité optique multi-passages. La spectroscopie à cavité optique (CRDS pour « Cavity Ring-Down Spectroscopy » en anglais) permet ainsi la détection de l'hydrogène [Cam12] grâce à une interaction avec le gaz sur un parcours équivalent de plusieurs kms.

Néanmoins, les techniques à passage unique permettant une mesure à distance telle que la technique DiAL (Differential Absorption Lidar), ne peuvent pas être utilisées en raison de cette intensité de raie extrêmement faible du dihydrogène.

En conclusion, la mesure de la concentration d' $H_2$  à distance et résolue spatialement dans les alvéoles de stockage n'est pas possible en utilisant la spectroscopie d'absorption. D'une part, l'opacité de l'atmosphère dans le domaine de l'extrême UV (énergies des niveaux électroniques) empêche la propagation de l'onde lumineuse au-delà d'un cm. D'autre part, la très faible absorption par les niveaux ro-vibrationnels de  $H_2$  rend impossible la mesure de concentration par lidar DiAL.



## 2.5 Spectroscopie de diffusion Raman

La diffusion de la lumière dans un milieu gazeux telle que l'atmosphère est régie par trois phénomènes :

- la diffusion Mie par les particules et aérosols de l'atmosphère
- la diffusion Cabannes<sup>†</sup> par les molécules de l'atmosphère
- la diffusion Raman par les molécules de l'atmosphère

Les deux premiers phénomènes correspondent à un processus élastique (les photons diffusés possèdent, effet Doppler mis à part, la même fréquence que les photons incidents) et sont largement majoritaires. Le troisième, beaucoup plus faible, est un processus inélastique : les photons diffusés sont décalés en fréquence par rapport aux photons incidents.

La diffusion Mie peut donner une information sur la pollution de l'air d'un milieu par exemple puisqu'elle est liée à la distribution des particules le composant. Néanmoins, aucune information sur les gaz composant le milieu ne peut être déduite car ce phénomène ne décrit pas l'interaction de la lumière avec les molécules.

Pour la diffusion Cabannes, l'onde lumineuse interagit avec les molécules du milieu et est donc sensible au gaz qui le compose. Néanmoins, son caractère élastique ne permet pas d'avoir une sélectivité parmi les gaz composant le milieu.

Le processus de diffusion Raman, de par son caractère inélastique lors de l'interaction de la lumière avec les molécules, fournit de façon sélective des informations sur les gaz composant le milieu. Le but de cette étude étant de mesurer de façon sélective la concentration de l'hydrogène gazeux, seule le phénomène de diffusion Raman sera présenté dans la suite de ce chapitre.

A la différence du processus d'absorption présenté dans la section précédente, la diffusion est caractérisée par le fait que l'énergie du photon incident n'a pas besoin d'être égale à l'énergie correspondant à la différence entre deux niveaux d'énergie.

La spectroscopie Raman, du nom de Sir Venkata Raman qui a pour la première fois mis en évidence expérimentalement cet effet en 1928, est une technique complémentaire de la spectroscopie d'absorption. En effet, certaines transitions non actives (ou faiblement actives) en spectroscopie d'absorption infrarouge, comme pour les molécules diatomiques homonucléaires, le sont en spectroscopie Raman.

### 2.5.1 Principe de la diffusion Raman

La lumière peut être diffusée par un objet quelle que soit sa longueur d'onde. Lorsque l'objet, pour nous une molécule, est très petit devant la longueur d'onde du rayonnement incident, ce processus de diffusion peut être décrit par la théorie de Rayleigh. Classiquement, on explique ce phénomène par le fait que sous l'action du champ électromagnétique oscillant de l'onde incidente, les barycentres des charges positives et négatives de la molécule se déplacent, ce qui induit un moment dipolaire électrique  $\vec{p}_{ind}$ .

---

<sup>†</sup> Utilisation de la terminologie suggérée par Young [You81]. La diffusion Rayleigh regroupe la raie Cabannes et les raies rotationnelles Raman de part et d'autre de la raie Cabannes.

$$\vec{p}_{ind} = \bar{\alpha} \cdot \vec{E}_i(t) \quad \text{Eq.2.25}$$

où  $\vec{E}_i(t) = \vec{E}_i \cos(\omega_i t)$  est le vecteur du champ électromagnétique oscillant à la fréquence  $\omega_i$ . Le facteur de proportionnalité  $\bar{\alpha}$  est la polarisabilité de la molécule, elle caractérise la propension du nuage électronique à se déformer sous l'effet du champ électrique. Pour une molécule, la polarisabilité est un tenseur d'ordre 2. Pour les molécules diatomiques comme  $H_2$ , elle est définie par seulement deux paramètres  $\alpha_{xx} = \alpha_{\parallel}$ , la polarisabilité selon l'axe de la liaison, et  $\alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha_{\perp}$ , la polarisabilité selon l'axe perpendiculaire à la liaison (les autres composantes sont nulles).

La molécule est décrite ici en utilisant l'approximation classique de l'oscillateur harmonique développé précédemment, sans introduire le mouvement de rotation. On rappelle l'expression de l'élongation  $x$  de la molécule lors de sa vibration définie par  $x = x_0 \cos(\omega_v t + \varphi)$  (Eq.2.10, avec  $\omega_v = 2\pi\nu_v$ ).

La variation de la polarisabilité due à la vibration de la molécule peut être exprimée à l'aide d'un développement en série de Taylor autour de sa position d'équilibre.

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + x \left( \frac{d\bar{\alpha}}{dx} \right)_{x=0} + \dots \quad \text{Eq.2.26}$$

Pour alléger l'écriture on utilisera l'expression  $\alpha = \alpha_0 + x\alpha'_0$  où  $\alpha_0$  est la polarisabilité moyenne de la molécule à la position d'équilibre  $r_e$ . En utilisant l'expression du moment dipolaire induit on obtient :

$$\vec{p}_{ind} = \alpha_0 \vec{E}_i \cos(\omega_i t) + x_0 \alpha'_0 \vec{E}_i \cos(\omega_i t) \cos(\omega_v t + \varphi) \quad \text{Eq.2.27}$$

Le moment dipolaire généré par une molécule sous l'effet d'un champ électromagnétique oscillant vaut donc :

$$\vec{p}_{ind} = \alpha_0 \vec{E}_i \cos(\omega_i t) + \frac{x_0 \alpha'_0}{2} \vec{E}_i \cos[(\omega_i + \omega_v)t + \varphi] + \cos[(\omega_i - \omega_v)t + \varphi] \quad \text{Eq.2.28}$$

Le premier terme de cette équation décrit la diffusion Cabannes. Elle est élastique et dépend de la polarisabilité moyenne à l'équilibre.

Le second terme décrit la diffusion Raman vibrationnelle. Elle est inélastique et comprend deux composantes distinctes dont les signatures sont symétriques par rapport à la fréquence de l'onde incidente. La composante de pulsation  $\omega_i - \omega_v$  correspond à la diffusion Raman Stokes. La molécule a absorbé de l'énergie (l'équivalent de son énergie de vibration), l'onde diffusée possède alors une fréquence plus faible que celle de l'onde incidente. La seconde composante, de pulsation  $\omega_i + \omega_v$ , correspond à la diffusion Raman anti-Stokes. La molécule a cédé de l'énergie (l'équivalent de son énergie de vibration), l'onde diffusée possède alors une fréquence plus élevée que celle de l'onde incidente.

Les termes représentant la diffusion Raman rotationnelle pure ne sont pas visibles dans cette expression car le mouvement de rotation de la molécule n'a pas été pris en compte dans le modèle classique simplifié choisi ici.

De cette équation, on peut également déduire qu'une condition nécessaire à l'obtention de la diffusion Raman vibrationnelle est la présence d'une variation de la polarisabilité au voisinage de la position d'équilibre :

$$\alpha'_0 = \left( \frac{d\bar{\alpha}}{dx} \right)_{x=0} \neq 0 \quad \text{Eq.2.29}$$

La FIGURE 2.25 représente l'allure de la variation de la polarisabilité en fonction de la distance internucléaire  $r$  pour la molécule  $\text{H}_2$ . On peut remarquer qu'à l'équilibre ( $r=r_e$ ), la dérivée  $\alpha'_0$  est non nulle. Par conséquent, la molécule d'hydrogène est active en spectroscopie de diffusion vibrationnelle Raman. La généralisation de ce résultat permet de raisonnablement s'attendre à ce que les vibrations des molécules diatomiques homonucléaires soient également actives en diffusion Raman.

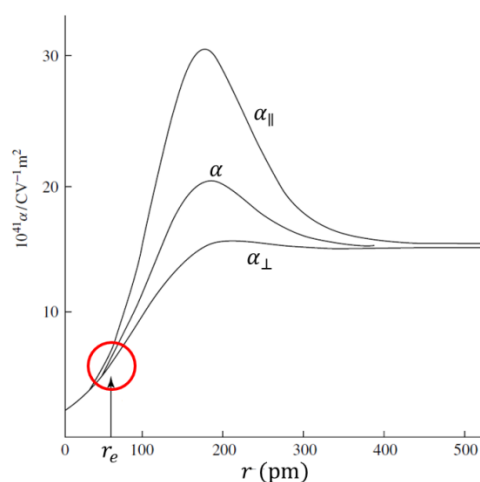


FIGURE 2.25 – Représentation de la variation de  $\alpha$ ,  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$  en fonction de la distance internucléaire  $r$  pour la molécule d' $\text{H}_2$ . La polarisabilité moyenne tend vers celle de l'Hélium quand  $r$  tend vers 0 et tend vers le double de celle de l'atome d'hydrogène lorsque  $r$  tend vers l'infini. A la distance internucléaire d'équilibre  $r_e$  ( $x = 0$ ), la dérivée de la polarisabilité est positive. [Long] p37

On a vu lors de la description des niveaux d'énergie vibrationnelle que la fréquence de vibration dépend notamment de paramètres structurels de la molécule, par conséquent sa valeur est propre à chaque molécule. La valeur  $\omega_v$  du décalage en fréquence de l'onde diffusée par rapport à celle de l'onde incidente est donc caractéristique de la molécule. La connaissance de ces fréquences de vibrations permet donc l'identification des molécules présentes dans un milieu gazeux grâce à l'analyse spectrale du rayonnement diffusé (ce qui est différent de la spectroscopie d'absorption où la sélectivité se fait par le choix de la longueur d'onde du rayonnement incident). C'est dans cette particularité que réside la sélectivité de la technique : au moyen d'un filtrage spectral il est possible de sélectionner le rayonnement Raman diffusé par le gaz d'intérêt, et donc être en théorie sensible uniquement à ce gaz.

### 2.5.2 Calcul des transitions Raman de vibration-rotation pour les molécules diatomiques

La description du processus de diffusion par la mécanique quantique conduit aux mêmes composantes que celles obtenues dans la description classique. Néanmoins, les transitions radiatives possibles sont soumises aux règles de sélection quantique entre les différents niveaux d'énergies décrits précédemment dans le paragraphe 2.2.

La description quantique montre que le processus de la diffusion Raman correspond à l'interaction d'un photon incident de fréquence  $\nu_i$  (ou de nombre d'onde  $\tilde{\nu}_i$ ) avec la molécule qui se retrouve excitée sur un niveau virtuel. Un photon est ensuite diffusé et sa fréquence  $\nu_R$  (ou  $\tilde{\nu}_R$ ) est décalée en fréquence d'une quantité  $\Delta\nu$  tel que  $\nu_R = \nu_i - \Delta\nu$ . Comme cela a été expliqué dans la description classique, on parle de diffusion Raman Stokes lorsque la molécule absorbe de l'énergie,  $\Delta\nu$  est alors positif. Lorsque la molécule cède de l'énergie, on parle alors de diffusion Raman anti-Stokes et  $\Delta\nu$  est négatif. Pour ne pas créer de confusion avec le signe de  $\Delta\nu$  on utilisera par la suite davantage la valeur absolue du décalage de fréquence  $|\Delta\nu|$ . La fréquence d'un photon Raman Stokes vaut alors  $\nu_R = \nu_i - |\Delta\nu|$  (réduite par rapport à celle du photon incident) et celle d'un photon Raman anti-Stokes vaut  $\nu_R = \nu_i + |\Delta\nu|$  (augmentée par rapport à celle du photon incident).

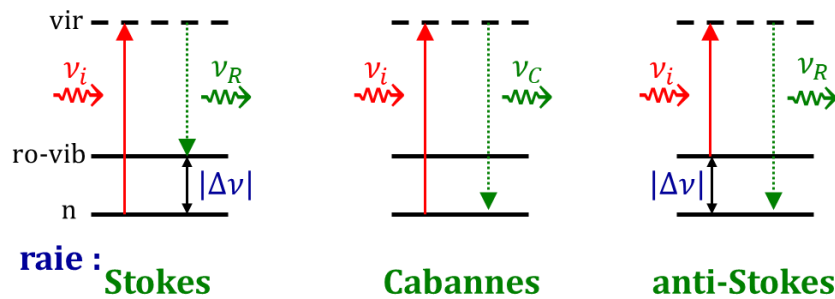


FIGURE 2.26 – Diagramme des niveaux d'énergie représentant la diffusion Raman ro-vibrationnelle et Cabannes.

On voit que les transitions Stokes et anti-Stokes sont symétriques puisqu'elles font appel aux mêmes niveaux d'énergie. Pour le calcul de l'énergie de ces transitions on ne s'intéresse donc qu'à la quantité  $|\Delta\tilde{\nu}|$  (en nombre d'onde) qui sépare les niveaux d'énergies. Pour obtenir la position des raies Raman Stokes et anti-Stokes il faut alors respectivement soustraire et ajouter cette quantité au nombre d'onde du photon incident  $\tilde{\nu}_i$ .

La différence entre les deux niveaux d'énergie de la transition peut être caractérisée par la quantité :

$$\begin{aligned} |\Delta\tilde{\nu}| &= \tilde{T}' - \tilde{T}'' \\ &= (\tilde{T}'_{el} - \tilde{T}''_{el}) + (\tilde{G}' - \tilde{G}'') + (\tilde{F}'_v - \tilde{F}''_v) \end{aligned} \quad \text{Eq.2.30}$$

où  $\tilde{T}$  est le terme d'énergie totale composée des termes d'énergie électronique  $\tilde{T}_{el}$ , vibrationnelle  $\tilde{G}$  et rotationnelle  $\tilde{F}_v$  et dont l'expression est donnée par l'Eq.2.24. Par convention, la notation ' sera utilisée pour le niveau d'énergie le plus élevé de la transition et la notation '' pour celui le

moins élevé. Par définition, la différence  $\tilde{T}' - \tilde{T}''$  est donc toujours positive et correspond bien à la valeur absolue de l'amplitude de la transition  $|\Delta\tilde{\nu}|$ .

Pour la suite, on supposera que la molécule est et demeure dans le niveau électronique fondamental ( $\tilde{T}'_{el} = \tilde{T}''_{el} = 0$ ) afin de limiter le terme de l'énergie totale aux seules contributions rotationnelles et vibrationnelles (cette hypothèse est généralement vérifiée en pratique, le changement d'état électronique de la molécule nécessite des énergies d'excitation plus importante que celle apportée par les photons incidents des rayonnements laser aux longueurs d'onde usuelles).

Toutes les transitions entre les niveaux d'énergie ne sont pas possibles. Pour les molécules diatomiques, les règles de sélections sont données par les relations suivantes :

$$\Delta\nu = 0, \pm 1^\dagger \text{ et } \Delta J = 0, \pm 2 \quad \text{Eq.2.31}$$

avec  $\Delta J = J' - J''$  et  $\Delta\nu$  la différence entre le nombre quantique de vibration du niveau final et du niveau initial. Les transitions pour lesquelles  $\Delta\nu = 0$  et  $\Delta J = 0$  correspondent à la diffusion Cabannes. Les transitions vérifiant  $\Delta\nu = +1$  conduisent à la bande Stokes de vibration-rotation, et celles avec  $\Delta\nu = -1$  conduisent à la bande anti-Stokes de vibration-rotation. Si le nombre quantique de rotation  $J$  reste inchangé ( $\Delta J = 0$ ), les raies Raman générées sont très proches les unes des autres et l'ensemble est appelé la branche Q. Dans certaines applications ne nécessitant pas une forte résolution spectrale, cette branche Q n'est pas résolue et l'on peut parler de la raie Q. Les variations de  $\Delta J = +2$  et  $\Delta J = -2$  conduisent respectivement aux branches S et O. Les branches rotationnelles de part et d'autre de la raie Cabannes sont des branches S puisque si  $\Delta\nu = 0$  on a forcément par définition  $J' > J''$ .

Pour la diffusion Raman rotationnelle pure ( $\Delta\nu = 0$ ) on a  $\tilde{G}' - \tilde{G}'' = 0$ . De plus, on considèrera uniquement ici les transitions pour lesquelles la molécule reste dans l'état vibrationnel fondamental,  $\nu' = \nu'' = 0$ . Les règles de sélections autorisent uniquement la branche S pour laquelle  $\Delta J = +2$ . Le nombre d'onde  ${}^{RR}_S|\Delta\tilde{\nu}|$  des transitions Raman rotationnelle (RR) pour la branche S vaut alors :

$$\begin{aligned} {}^{RR}_S|\Delta\tilde{\nu}|(J) &= \tilde{F}'_\nu - \tilde{F}''_\nu = \tilde{F}_0(J+2) - \tilde{F}_0(J) \\ &= 2\tilde{B}_0(2J+3) - \tilde{D}[3(2J+3) + (2J+3)^3] \end{aligned} \quad \text{Eq.2.32}$$

où  $J = 0, 1, 2, \dots$ . On peut remarquer que si l'on néglige la distorsion centrifuge ( $\tilde{D} = 0$ ) les nombres d'ondes des premières transitions rotationnelles valent  $6\tilde{B}_0, 10\tilde{B}_0, 14\tilde{B}_0, \dots$ . L'écart entre les raies rotationnelles successives issues de ces transitions est constant et vaut  $4\tilde{B}_0$ . La contribution de la distorsion centrifuge a tendance à rapprocher ces raies au fur et à mesure que  $J$  augmente.

Pour la diffusion Raman ro-vibrationnelle ( $\Delta\nu = \pm 1$ ) on a  $\tilde{G}' - \tilde{G}'' = \tilde{\nu}_{vib}$ . On considèrera ici uniquement les transitions se faisant entre les niveaux vibrationnels  $\nu = 0$  et  $\nu = 1$  (Stokes  $0 \rightarrow 1$  et anti-Stokes  $0 \leftarrow 1$ ). Dans ces conditions, le nombre d'onde vibrationnel vaut

---

<sup>†</sup> Lorsque l'anharmonicité de la molécule est prise en compte, des transitions vers de plus hauts niveaux vibrationnels ( $\Delta\nu = 2, \dots$ ) est possible faisant apparaître les harmoniques des raies vibrationnelles. Cet effet extrêmement faible ne sera pas traité ici.

$\tilde{\nu}_{vib} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e$  (cf Eq.2.17 pour l'expression de  $\tilde{G}(\nu)$ ). Les transitions Raman ro-vibrationnelle (VRR) ont ainsi pour nombres d'ondes :

$$\begin{aligned} {}^{VRR}|\Delta\tilde{\nu}|(J) &= \tilde{\nu}_{vib} + (\tilde{F}'_v - \tilde{F}''_v) \\ &= \tilde{\nu}_{vib} + (\tilde{F}'_1 - \tilde{F}''_0) \end{aligned} \quad \text{Eq.2.33}$$

Pour la branche S possédant la règle de sélection  $\Delta J = +2$  on a :

$$\begin{aligned} {}^{VRR}_S|\Delta\tilde{\nu}|(J) &= \tilde{\nu}_{vib} + \tilde{F}'_1(J+2) - \tilde{F}_0(J) \\ &= \tilde{\nu}_{vib} + 6\tilde{B}_1 + (5\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2 - \tilde{D}[3(2J+3) \\ &\quad + (2J+3)^3] \end{aligned} \quad \text{Eq.2.34}$$

où  $J = 0, 1, 2, \dots$

De façon similaire pour la branche O avec une règle de sélection  $\Delta J = -2$  on a :

$$\begin{aligned} {}^{VRR}_O|\Delta\tilde{\nu}|(J) &= \tilde{\nu}_{vib} + \tilde{F}'_1(J-2) - \tilde{F}_0(J) \\ &= \tilde{\nu}_{vib} + 2\tilde{B}_1 - (3\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0)J + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2 - \tilde{D}[3(2J-1) \\ &\quad + (2J-1)^3] \end{aligned} \quad \text{Eq.2.35}$$

où  $J = 2, 3, 4, \dots$ . Là encore, si l'on néglige le couplage vibration-rotation ( $\tilde{B}_0 = \tilde{B}_1$ ) et la distorsion centrifuge ( $\tilde{D} = 0$ ), on retrouve un écart constant de  $4\tilde{B}_0$  entre les différentes raies successives des branches O et S. Lorsque ces effets sont pris en compte, l'écart entre ces raies n'est plus constant et décroît à mesure que J augmente.

Finalement pour la branche Q ( $\Delta J = 0$ ) on a :

$$\begin{aligned} {}^{VRR}_Q|\Delta\tilde{\nu}|(J) &= \tilde{\nu}_{vib} + \tilde{F}'_1(J) - \tilde{F}_0(J) \\ &= \tilde{\nu}_{vib} + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J(J+1) \end{aligned} \quad \text{Eq.2.36}$$

où  $J = 0, 1, 2, \dots$ . D'après la définition de  $\tilde{B}_\nu$  (Eq.2.21) on a  $\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0 = -\tilde{\alpha}_e$ . Par ailleurs, on peut voir que si l'on néglige le couplage de vibration-rotation ( $\tilde{B}_0 = \tilde{B}_1$ ) toutes les transitions de la branche Q ont un décalage de  $\tilde{\nu}_{vib}$  et la branche Q peut être assimilée à une raie intense où toutes les transitions sont superposées.

L'ensemble de ces transitions et les positions des raies résultantes sont schématisées sur la FIGURE 2.27 pour la diffusion Raman Stokes. Pour la diffusion Raman anti-Stokes, les mêmes niveaux d'énergies sont sollicités mais les transitions se font dans le sens inverse. Les raies qui en résultent sont les symétriques des raies Stokes par rapport au nombre d'onde  $\tilde{\nu}_i$  du photon incident. Le calcul de la position de ces raies est possible pour  $N_2$ ,  $O_2$  et  $H_2$  en utilisant les valeurs des constantes fournies dans le TABLEAU 2.1.

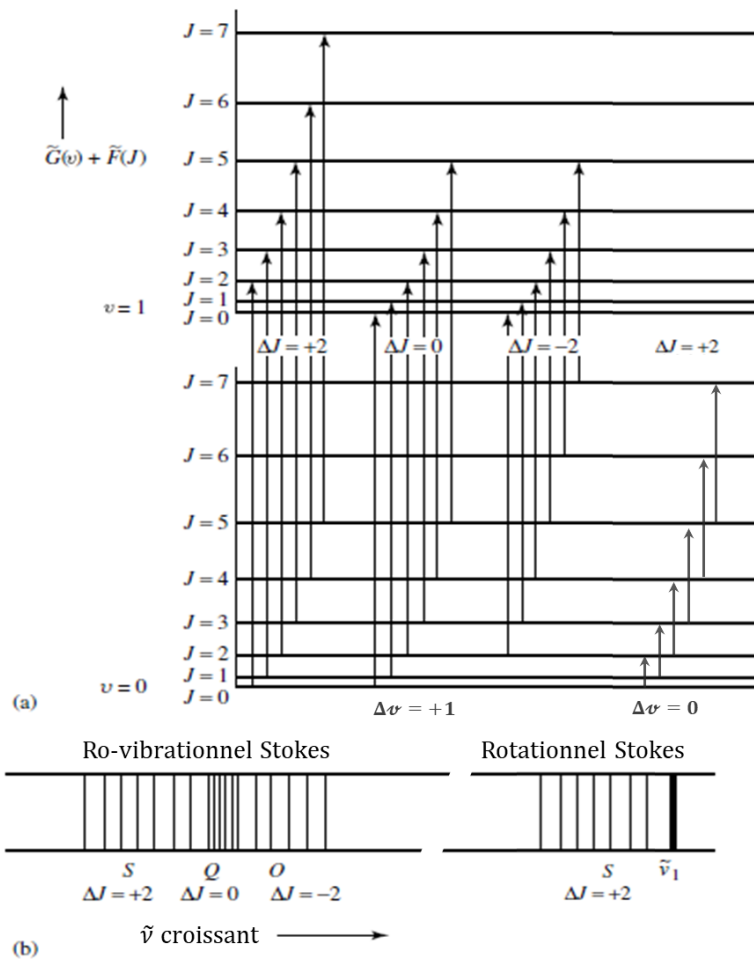


FIGURE 2.27 – (a) Niveaux d'énergies de vibration-rotation, transitions Raman et (b) spectres résultant pour une molécule diatomique non-rigide et anharmonique. [Long] p178

### 2.5.3 Calcul des sections efficaces et détermination du spectre Raman pour $N_2$ , $O_2$ et $H_2$

Dans notre analyse des transitions Raman on ne s'est intéressé jusqu'alors qu'à la position des raies Raman sans se soucier de leur intensité. L'intensité des raies observées lors d'une expérience de diffusion Raman dépend notamment de la section efficace  $\sigma$  de la molécule. Elle est liée à la probabilité de la transition et à la population du niveau d'énergie initial.

Pour une molécule donnée, la répartition de la population des niveaux d'énergies suit la statistique de Boltzmann ( $N \propto e^{-E/k_B T}$ ). A la température ambiante, les niveaux excités vibrationnels sont très faiblement peuplés par rapport aux niveaux de basse énergie. C'est pourquoi, les transitions de diffusion Raman anti-Stokes (partant des niveaux de plus haute énergie) sont moins intenses que celles de diffusion Raman Stokes qui partent de l'état fondamental.

La différence d'intensité des raies Raman entre différentes molécules est principalement liée à leur polarisabilité. Pour la diffusion Raman rotationnelle, les paramètres déterminants sont la polarisabilité moyenne  $a$  et l'anisotropie de polarisabilité  $\gamma$  de la molécule (en  $m^3$ ). Pour une molécule diatomique ces paramètres sont définis par :

$$a = \frac{1}{3} \text{Tr}(\bar{\alpha}) = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$$

$$\gamma^2 = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2$$
Eq.2.37

Pour la diffusion Raman vibrationnelle, les paramètres déterminants sont les dérivées  $a'$  et  $\gamma'$  qui correspondent aux variations de la polarisabilité moyenne et de l'anisotropie de polarisabilité par rapport à l'élongation de la molécule lors de la vibration.

Dans la majorité des expériences de diffusion Raman, seule une fraction de la diffusion totale de la molécule est observée. Dans ces conditions, le paramètre utile est la section efficace différentielle  $d\sigma/d\Omega$  (section efficace par unité d'angle solide). Ici, on s'intéresse à la diffusion à  $180^\circ$ , dans ce cas particulier la section efficace différentielle est appelée section efficace de rétrodiffusion. Elle sera calculée pour une lumière incidente linéairement polarisée ou non-polarisée, et sans tenir compte à la réception de la polarisation de la lumière diffusée. Une description par polarisation observée peut être trouvée dans [Long].

Pour la diffusion Raman rotationnelle (RR), la valeur de la section efficace de rétrodiffusion est donnée pour chaque raie par l'expression suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\pi}^{RR} = (2\pi)^4 (\tilde{\nu}_L \pm |\Delta\tilde{\nu}|)^4 \frac{g_J \Phi_J}{Q} \exp\left(-\frac{hc\tilde{F}_0(J)}{k_B T}\right)$$
Eq.2.38

avec  $g_J$  le facteur de dégénérescence de la molécule. Pour une molécule diatomique homonucléaire, à la différence d'une molécule hétéronucléaire, il est différent pour les  $J$  pairs et les  $J$  impairs (cf TABLEAU 2.5).  $Q$  est la fonction de partition et est définie par :  $Q \approx k_B T (2I_{sp} + 1)^2 / (2hcB_0)$  avec  $I_{sp}$  le spin de la molécule,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Le terme en exponentiel correspond à la loi de distribution de Boltzmann qui régit la répartition de la population des niveaux rotationnels. L'expression utilisée avec le signe moins vaut pour la diffusion Stokes alors qu'à l'inverse, la diffusion Raman anti-Stokes rotationnelle correspond au signe plus.

La fonction  $\Phi_J$  contient les coefficients de Placzek-Teller qui régissent la répartition en intensités des différentes transitions et est donnée par :

$$\Phi_J = \begin{cases} \frac{7(J+1)(J+2)}{30(2J+3)} \gamma'^2 & \text{Branche Stokes} \quad J = 0,1,2, \dots \\ \frac{7J(J-1)}{30(2J-1)} \gamma'^2 & \text{Branche anti-Stokes} \quad J = 2,3,4, \dots \end{cases}$$
Eq.2.39

Pour la diffusion Raman ro-vibrationnelle, la section efficace pour les raies Raman anti-Stokes, plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que celle de la diffusion Stokes, ne sera pas calculée ici. L'expression de la section efficace de rétrodiffusion pour la diffusion Raman ro-vibrationnelle Stokes est donnée pour chaque raie par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\pi}^{VRR} = (2\pi)^4 (\tilde{\nu}_L - |\Delta\tilde{\nu}|)^4 \frac{g_J \Phi_J}{Q} \frac{b_v^2}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{vib}/k_B T)} \exp\left(-\frac{hc\tilde{F}_0(J)}{k_B T}\right)$$
Eq.2.40



avec  $b_v^2 = h/(8\pi^2 c \tilde{\nu}_{vib})$ . Le terme  $(1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{vib}/k_B T))$  correspond à la fraction de population de molécules dans l'état vibrationnel fondamental, déterminée là encore en utilisant la loi de distribution de Boltzmann dans les conditions atmosphériques. En pratique, ce terme est peu différent de 1 à la température ambiante. La fonction  $\Phi_J$  vaut ici :

$$\Phi_J = \begin{cases} \left[ \alpha'^2 + \frac{7J(J+1)}{45(2J+3)(2J-1)} \gamma'^2 \right] (2J+1) & \text{Branche } Q \quad J = 0,1,2, \dots \\ \frac{7J(J-1)}{30(2J-1)} \gamma'^2 & \text{Branche } O \quad J = 2,3,4, \dots \\ \frac{7(J+1)(J+2)}{30(2J+3)} \gamma'^2 & \text{Branche } S \quad J = 0,1,2, \dots \end{cases} \quad \text{Eq.2.41}$$

Dans les deux cas de diffusion rotationnelle et vibrationnelle, on peut remarquer que l'intensité est proportionnelle à la puissance quatrième du nombre d'onde. Cette caractéristique favorise ainsi l'emploi de courte longueur d'onde.

	unité	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
$\tilde{\nu}_{vib}$	cm <sup>-1</sup>	2330,7	1556,4	4161,2	[Mea84]
$\tilde{B}_0$	cm <sup>-1</sup>	1,99	1,44	59,3	
$\tilde{B}_1$	cm <sup>-1</sup>	1,97	1,42	56,3	
$\tilde{D}$	cm <sup>-1</sup>	$5,76 \times 10^{-6}$	$4,85 \times 10^{-6}$	$4,65 \times 10^{-2}$	
$I_{sp}$		1	0	1/2	[Lon02]
$g_J$					
impair pair		3 6	1 0	3 1	
$\alpha^2$	m <sup>6</sup>	$3,17 \times 10^{-60}$	$2,66 \times 10^{-60}$	$0,6 \times 10^{-60}$	[Tho81]
$\gamma^2$	m <sup>6</sup>	$0,52 \times 10^{-60}$	$1,26 \times 10^{-60}$	$8,6 \times 10^{-62}$	[Flo87]
$\alpha'^2$	m <sup>4</sup> /kg	$2,62 \times 10^{-14}$	$1,63 \times 10^{-14}$	$1,81 \times 10^{-13}$	[Mur69]
$\gamma'^2$	m <sup>4</sup> /kg	$4,23 \times 10^{-14}$	$6,46 \times 10^{-14}$	$1,03 \times 10^{-13}$	
[Wan05]					

TABLEAU 2.5 – Constantes moléculaires pour le calcul des énergies et des sections efficaces des transitions Raman de l'azote, l'oxygène et l'hydrogène.

Les données regroupées dans le TABLEAU 2.1 permettent de calculer l'intensité des raies Raman et de dessiner les spectres Raman rotationnels et ro-vibrationnels (FIGURE 2.28 et FIGURE 2.29) pour H<sub>2</sub> et les molécules diatomiques N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> abondantes dans l'atmosphère. Pour les paramètres de la molécule d'hydrogène, la littérature s'est révélée éparse et hétérogène sur les

unités et notations employées. Ce travail de synthèse bibliographique a donc été effectué et était nécessaire car, à la différence de la spectroscopie d'absorption pour laquelle il existe une librairie claire et accessible à tous permettant de calculer les sections efficaces d'absorption (base HITRAN), il n'existe rien de tel pour le calcul des sections efficaces Raman des différentes espèces.

Sur les spectres dessinés, les raies de la branche Q ont été superposées pour former une raie centrale Q de forte intensité. Pour ces spectres et pour la suite de ce manuscrit, on considère une excitation laser à une longueur d'onde de 355 nm. Les motivations qui ont conduit au choix de cette longueur d'onde seront détaillées dans le Chapitre 3. Pour le moment on peut simplement arguer qu'une longueur d'onde courte, dans l'UV, a été préférée afin d'exalter le processus de diffusion Raman.

Au regard des spectres rotationnels, on peut remarquer que les raies de  $N_2$  et  $O_2$  sont très proches entre elles, sont difficilement discernables, et forment une bande quasi-continue de part et d'autre de la longueur d'onde laser. À l'inverse, les raies Raman rotationnelles pour la molécule d'hydrogène sont très distantes entre elles. Un faible nombre d'entre elles sont observables car leur intensité décroît rapidement à mesure que  $J$  augmente. Cette différence de profil est due à la différence importante entre les constantes rotationnelles  $B_0$  de ces molécules (l'écart entre les raies vaut  $4B_0$  en 1<sup>ère</sup> approximation). Cette valeur élevée de  $B_0$  vient d'une petite distance internucléaire et d'une faible masse réduite (la plus petite des molécules  $\mu_{H_2} = m_H/2$ ).

Le même phénomène est observé pour la diffusion vibrationnelle. Là encore le spectre de  $H_2$  s'étend sur un plus grand domaine spectral et avec beaucoup moins de raies intenses que pour les spectres de  $N_2$  et  $O_2$ . De plus, on observe bien dans ce cas des spectres séparés avec un décalage fréquentiel central qui est propre à chaque molécule, ce qui constitue la base de la spectroscopie Raman vibrationnelle. Pour une excitation laser à 355 nm, la diffusion Raman vibrationnelle de l'oxygène est centrée à une longueur d'onde de 375,8 nm, celle de l'azote est centrée à 386,7 nm et l'hydrogène à 416,1 nm. Pour l' $H_2$ , l'étendue du spectre est telle qu'il est préférable de ne sélectionner que quelques-unes des raies, voire uniquement la raie Q d'autant plus qu'elle représente près de 95% de l'énergie contenue dans l'ensemble de la bande ro-vibrationnelle de  $H_2$ . Concernant l'intensité de ces sections efficaces, on remarque que la molécule d'hydrogène présente un important effet Raman, sa raie Q est 2 à 3 fois plus intense que celle des deux autres molécules diatomiques étudiées ici.

La contribution de chaque branche dans l'intensité totale de diffusion Raman est obtenue en sommant l'intensité de chaque raie des différentes branches. Le TABLEAU 2.2 rassemble la valeur des sections efficace de rétrodiffusion Raman rotationnelle et ro-vibrationnelle par branche pour les molécules  $N_2$ ,  $O_2$  et  $H_2$ .

Section efficace de rétrodiffusion Raman ( $\text{m}^2/\text{sr}$ )	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2$
Rotationnelle Stokes+anti-Sokes	$5,9 \times 10^{-33}$	$1,4 \times 10^{-32}$	$9,1 \times 10^{-34}$
Ro-vibrationnelles Stokes			
Branche Q	$2,3 \times 10^{-34}$	$2,6 \times 10^{-34}$	$6,5 \times 10^{-34}$
Branches O+S+Q	$2,7 \times 10^{-34}$	$3,7 \times 10^{-34}$	$6,9 \times 10^{-34}$

TABLEAU 2.6 - Valeur des sections efficaces de rétrodiffusion Raman rotationnelle et ro-vibrationnelle pour  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  avec une excitation laser à 355nm. La section efficace par branche est obtenue en faisant la somme des intensités de toutes les raies composant cette branche.

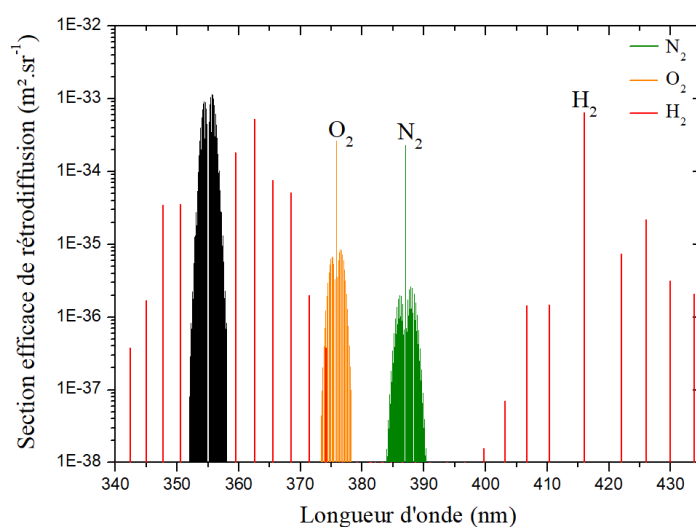


FIGURE 2.28 - Spectre de sections efficaces Raman rotationnelles et ro-vibrationnelles de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  à 300K pour une excitation laser à 355 nm.

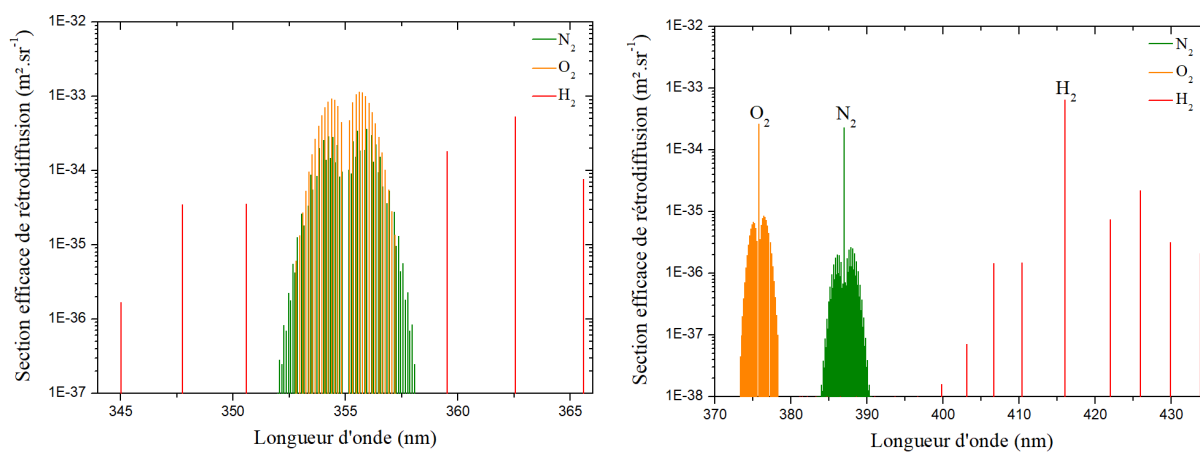


FIGURE 2.29 - Zoom sur le spectre de sections efficaces Raman rotationnelles (à gauche) et ro-vibrationnelles (à droite) à 300K pour une excitation laser à 355 nm.

### 2.5.4 Cas de la molécule d'eau et mise en évidence du recouvrement des spectres $H_2/H_2O$

La vapeur d'eau, présente dans l'atmosphère en quantité variable (0-4%), fait partie des gaz les plus abondants dans notre atmosphère ( $N_2$ : 78 %,  $O_2$ : 21%, Ar: 0,9% en air sec). La détermination de son spectre Raman et la mesure de sa concentration présentent deux intérêts. D'une part, l'humidité dans les alvéoles de stockage de colis radioactifs est une donnée intéressante pour la surveillance de ces alvéoles. La molécule d'eau entre en jeu dans des réactions physico-chimiques qui pourraient causer la dégradation de certains éléments tels que les colis de stockage ou certains instruments de mesure. D'autre part, on montrera par la suite que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de mesure peut influencer la mesure de concentration d'hydrogène.

La molécule d'eau étant non linéaire, le calcul de son spectre Raman est bien plus compliqué que celui de l'hydrogène. À la différence des molécules diatomiques qui ne possèdent qu'un seul mode de vibration, la molécule d'eau en possède trois (2 modes d'élongation et 1 mode de déformation). Ces modes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  sont illustrés sur la FIGURE 2.30.

Le mode  $\nu_1$ , d'une fréquence de  $3658\text{ cm}^{-1}$ , correspond à une vibration d'élongation symétrique. La longueur des deux liaisons OH varie en phase. Lorsque la liaison s'étire, les électrons sont fermement « tenus » par le noyau ce qui rend la liaison davantage polarisable. Le mode  $\nu_2$ , de fréquence  $1595\text{ cm}^{-1}$ , correspond à une vibration de déformation. Les atomes d'hydrogène se rapprochent et s'éloignent dans un mouvement de cisaillement. Finalement, le mode  $\nu_3$  a une fréquence de  $3756\text{ cm}^{-1}$  et correspond à une vibration d'élongation antisymétrique. La longueur des liaisons OH varient en opposition de phase. Ces modes de vibrations sont à la fois actifs en spectroscopie Raman et en spectroscopie d'absorption IR.

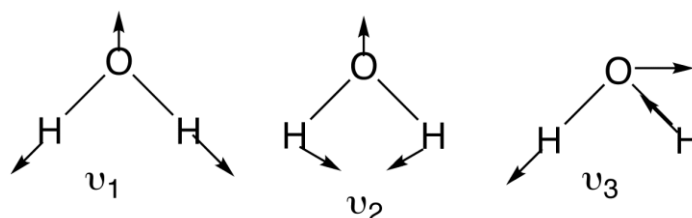


FIGURE 2.30 – Représentation des modes de vibration de la molécule d'eau

La bande de diffusion ro-vibrationnelle Raman la plus importante se situe entre  $3500$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  pour la vapeur d'eau. Les modes de vibrations qui entrent en jeu pour cette bande sont les modes  $\nu_1$ , et  $\nu_3$  ainsi que celui de l'harmonique  $2\nu_2$ . On cherche à étendre la représentation du spectre de  $H_2O$  au-delà de  $4161\text{ cm}^{-1}$ , valeur correspondant au nombre d'onde de la raie vibrationnelle Q de  $H_2$ .

Pour cela, on utilise le travail effectué par Avila [Avi04] qui s'est appuyé sur ses travaux précédents [Avi99] ainsi que sur ceux de Murphy [Mur78]. Il donne dans cette étude les coefficients  $A^{[MN]}$  permettant de calculer la section efficace de rétrodiffusion de plus de 120000 transitions entre  $2390$  et  $5000\text{ cm}^{-1}$ . La formule suivante est alors utilisée pour chaque transition :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i \rightarrow f}^{[MN]} = (\nu_L - \nu_{if})^4 \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z(T)} A_{i \rightarrow f}^{[MN]} \quad \text{Eq.2.42}$$

où  $\nu_L$  est la fréquence laser d'excitation,  $\nu_{if}$  le décalage de fréquence entre le niveau initial et le niveau final,  $E_i$  l'énergie du niveau initial,  $Z(T)$  la fonction de partition ( $Z(T = 300K) = 178,1$ ),  $A_{i \rightarrow f}^{[MN]}$  les coefficients fournis par la publication d'Avila. M et N sont respectivement les directions de polarisation de l'onde incidente et de l'onde observée, elles peuvent prendre la valeur X ou Y. Ainsi, si la direction de polarisation à l'émission est selon l'axe X et que l'on cherche la section efficace indépendamment de la polarisation on doit utiliser le coefficient  $A^{tot} = A^{[XX]} + A^{[XY]}$ . Pour une excitation laser à 355 nm, la somme des raies de la branche Q donne une section efficace de  $6,9 \times 10^{-34} \text{m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$  ce qui est très proche de la valeur pour la branche Q de l' $\text{H}_2$  ( $6,5 \times 10^{-34} \text{m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ ).

Les sections efficaces ro-vibrationnelles Raman de la vapeur d'eau et de l' $\text{H}_2$  sont visibles sur le spectre Raman de la FIGURE 2.31.

Le précédent travail de la même équipe en 2003 [Avi03] nous permet de calculer de façon similaire la section efficace Raman de rétrodiffusion pour la branche rotationnelle Stokes (visible sur la FIGURE 2.32).

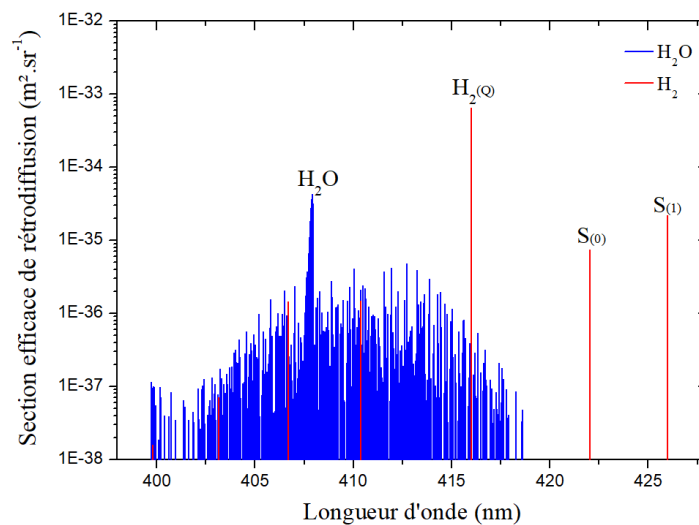


FIGURE 2.31 – Zoom sur le spectre Raman ro-vibrationnel d' $\text{H}_2\text{O}$  et d' $\text{H}_2$  à 300K pour une excitation laser à 355 nm.

Le spectre Raman de la vapeur d'eau est plus complexe que celui des molécules diatomiques présentées précédemment. Le point important à relever est que le spectre Raman ro-vibrationnel de la vapeur d'eau couvre le même domaine spectral que la branche ro-vibrationnelle O de  $\text{H}_2$  et s'étend jusqu'à la raie Q de  $\text{H}_2$ . Deux options se présentent pour déterminer la concentration d' $\text{H}_2$  dans une atmosphère humide. Soit une ou plusieurs raies de la branche ro-vibrationnelle S (ou rotationnelle pure) de l' $\text{H}_2$  sont utilisées, au détriment de plus d'un ordre de grandeur sur l'intensité mesurée. Soit on utilise la raie intense Q de l' $\text{H}_2$  mais il faut

alors tenir compte de la contribution de la vapeur d'eau dans l'intensité mesurée et corriger le biais lors de la détermination de la concentration d'H<sub>2</sub>.

Lors d'une expérience de diffusion Raman tout le spectre est en théorie accessible en utilisant un instrument tel qu'un spectrographe. Néanmoins, l'acquisition d'un spectre avec une forte résolution spectrale sur une grande gamme spectrale peut prendre plusieurs dizaines de secondes rien que pour une mesure in-situ (la perte de photons par le réseau et les optiques supplémentaires rend la mesure compliquée à distance). Pour notre application, comme la concentration de seulement une ou deux espèces est désirée, on a choisi de mesurer l'intensité dans une gamme spectrale restreinte au moyen d'un système de filtrage spectral associé à un détecteur. La sélectivité de l'instrument dépend alors de la proximité de raies Raman provenant d'autres espèces et de la largeur de la bande spectrale observée.

Sur le spectre Raman ro-vibrationnel limité à H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> présenté sur la FIGURE 2.31 on voit que quelle que soit la largeur du filtre choisie autour de la raie Q de H<sub>2</sub>, la vapeur d'eau contribue forcément à l'intensité mesurée dans cette gamme spectrale. Cependant, le profil différent des deux spectres fait qu'en réduisant la largeur du filtre il est possible de réduire la contribution de la vapeur d'eau tout en conservant toute l'intensité de la raie Q de H<sub>2</sub> comme montré dans le TABLEAU 2.3. Ce tableau donne pour différentes largeurs de filtre H<sub>2</sub> la valeur de  $\sigma_{H_2O \subset F_{H_2}} / \sigma_{H_2(Q)}$  qui correspond au rapport de la somme des sections efficaces des raies H<sub>2</sub>O comprises dans le filtre H<sub>2</sub> ( $\sigma_{H_2O \subset F_{H_2}}$ ) et de la section efficace de la raie Q de H<sub>2</sub> ( $\sigma_{H_2(Q)}$ ). La deuxième ligne représente la fraction de l'intensité attribuée à la vapeur d'eau (le complément étant attribué à l'H<sub>2</sub>). Pour ce calcul on suppose des filtres avec un profil parfaitement rectangulaire centré sur la raie Q à 416,1 nm.

Largeur filtre	15 nm	10 nm	5 nm	1 nm
Rapport $\sigma_{H_2O \subset F_{H_2}} / \sigma_{H_2(Q)}$	0,23	0,13	$3,6 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$
Rapport $\sigma_{H_2O \subset F_{H_2}} / (\sigma_{H_2(Q)} + \sigma_{H_2O \subset F_{H_2}})$	19%	12%	3,4%	0,45%

TABLEAU 2.7 – Contribution du signal Raman H<sub>2</sub>O dans la voie H<sub>2</sub>

### 2.5.5 Spectre de rétrodiffusion Raman $\beta_\pi$ pour H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

La puissance optique rétrodiffusée est non seulement proportionnelle à la section efficace de rétrodiffusion de la molécule mais aussi à la concentration  $N_i$  (en  $m^{-3}$ ) de l'espèce concernée dans le mélange de gaz sondé. On définit alors le coefficient de rétrodiffusion  $\beta_\pi$  (en  $m^{-1}.sr^{-1}$ ) comme ci-dessous :

$$\beta_{\pi,i} = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\pi,i} N_i \quad \text{Eq.2.43}$$

Ce coefficient pondère la section efficace de chaque espèce par sa proportion dans l'environnement. L'équation lidar, qui sera vue dans la section 3.2 du Chapitre 3, régit la puissance optique reçue par le lidar (fonction de différents paramètres tels que le coefficient de rétrodiffusion, la propagation des faisceaux incidents et diffusés, les conditions géométriques, la transmission des optiques,...). Pour la puissance optique rétrodiffusée (en excluant dans

l'équation lidar la propagation dans l'atmosphère et le filtrage optique de l'onde Raman rétrodiffusée), les caractéristiques de l'espèce gazeuse considérée interviennent uniquement dans le coefficient  $\beta_{\pi}$ . Ce dernier est donc un indicateur sur les rapports de puissances optiques Raman rétrodiffusées pour différentes espèces gazeuse.

Sur la FIGURE 2.32 est représenté le coefficient de rétrodiffusion Raman  $\beta_{\pi}$  pour un exemple de milieu gazeux composé de 78% de  $N_2$ , 20% de  $O_2$ , 1% d' $H_2O$  et 1% d' $H_2$ . La forte efficacité Raman de  $H_2$ , visible sur le spectre de sections efficaces Raman (FIGURE 2.28), est ici pondérée par une concentration faible dans l'atmosphère par rapport aux espèces abondantes  $N_2$  et  $O_2$ . Sachant que l'on cherche à mesurer des faibles concentrations d' $H_2$  pouvant descendre jusqu'à quelques centaines de ppm, le rapport de puissance optique entre  $H_2$  et  $N_2$  (ou  $O_2$ ), déjà défavorable pour 1% d' $H_2$ , pourrait l'être davantage.

Concernant le recouvrement des spectres Raman  $H_2O/H_2$ , le rapport  $\beta_{H_2O \subset F_{H_2}}/\beta_{H_2(Q)}$  dépend également de la concentration des espèces et est donc pondéré par le rapport  $N_{H_2O}/N_{H_2}$ . La valeur de  $\beta_{H_2O \subset F_{H_2}}/\beta_{H_2(Q)}$  et donc la contribution de la vapeur d'eau dans la puissance optique comprise dans la bande passante du filtre  $H_2$ , sont d'autant plus importantes que les concentrations d' $H_2$  sont faibles. Typiquement, avec une concentration en vapeur d'eau de 1% et une concentration d' $H_2$  de 500 ppm, les valeurs  $\sigma_{H_2O \subset F_{H_2}}/\sigma_{H_2(Q)}$  du TABLEAU 2.3 quantifiant le recouvrement  $H_2O/H_2$  doivent être multipliées par un facteur 20. Les valeurs du TABLEAU 2.4 sont alors obtenues. Dans ces conditions, l'impact de la vapeur d'eau n'est pas négligeable même pour un filtre étroit de 1 nm.

Largeur filtre	15 nm	10 nm	5 nm	1 nm
Rapport $\beta_{H_2O \subset F_{H_2}}/\beta_{H_2(Q)}$	4,7	2,6	0,7	$9,1 \times 10^{-2}$
Rapport $\beta_{H_2O \subset F_{H_2}}/(\beta_{H_2(Q)} + \beta_{H_2O \subset F_{H_2}})$	83%	72%	42%	8,4%

TABLEAU 2.8 – Contribution de la vapeur d'eau dans la puissance Raman comprise dans la bande passante du filtre  $H_2$  pour un mélange de gaz avec 500 ppm de  $H_2$  et 1% de  $H_2O$

Les concentrations d' $H_2$  et d' $H_2O$  pouvant évoluer, la valeur de ce recouvrement est susceptible de varier également. Une correction fixe ne peut donc pas être appliquée, elle doit dépendre de la concentration des gaz en question. La solution d'une mesure simultanée des puissances Raman  $H_2$  et  $H_2O$  est indispensable. Elle permet d'obtenir une mesure précise et non biaisée de la concentration en  $H_2$  en déterminant la concentration en vapeur d'eau d'une part, et en retirant la contribution de la vapeur d'eau sur la voie  $H_2$  d'autre part.

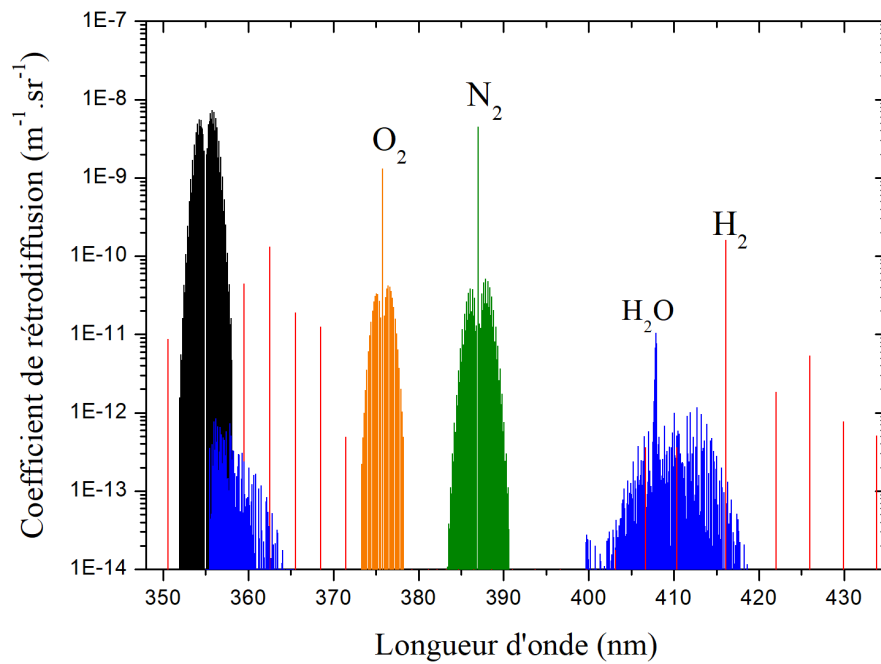


FIGURE 2.32 – Spectre Raman rotationnel et ro-vibrationnel pour une composition de l'atmosphère de N<sub>2</sub> : 78%, O<sub>2</sub> : 20%, H<sub>2</sub>O : 1% et H<sub>2</sub> : 1% à 300K pour une excitation laser à 355 nm.



### 2.5.6 État de l'art sur la mesure de H<sub>2</sub> par diffusion Raman

La spectroscopie Raman, comme la spectroscopie d'absorption, a bénéficié du développement des lasers, pouvant générer une lumière intense et monochromatique, pour faire de nombreuses avancées ces dernières décennies. Elle peut être utilisée pour sonder la matière afin d'obtenir des informations structurales, caractériser des liaisons et déterminer des constantes de vibrations et/ou de rotations de molécules simples ou complexes. Une fois les caractéristiques de la molécule suffisamment répertoriées, la spectroscopie Raman peut servir à l'identifier dans un mélange. Une autre information accessible par la spectroscopie Raman est la température du milieu sondé. La répartition de l'intensité dans les différentes raies rotationnelles donne une information sur la distribution de la population des états excités rotationnels. En utilisant la loi de distribution de Boltzmann il est donc possible d'obtenir la température du gaz sondé. Pour la mesure de la température, la technique CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) est parfois utilisée, en particulier pour la mesure non-invasive de température élevée de gaz lors de combustion. Dans notre cas, c'est l'intensité absolue de la diffusion Raman (vibrationnelle en général, pour permettre une meilleure sélectivité), liée à la concentration du gaz, qui est le paramètre d'intérêt.

Pour obtenir cette information, une des possibilités est d'utiliser un spectrographe sur des échantillons gazeux (ou liquides) prélevés dans le milieu d'intérêt. Le dispositif est composé d'un laser de haute puissance (de préférence dans l'UV ou le visible pour favoriser l'effet Raman) dont le rayonnement traverse le milieu gazeux au moyen de miroirs (potentiellement orientables pour permettre une analyse en 2 ou 3 dimensions). Le signal Raman diffusé est analysé et mesuré au moyen d'un monochromateur et d'un photomultiplicateur. Ce dispositif permet d'obtenir des spectres riches dans un grand nombre de conditions expérimentales différentes car le faisceau laser peut être orientable et focalisable. Afin d'améliorer la détectivité et la sensibilité d'un tel système, il peut être associé à une cavité dans laquelle est disposé le milieu sondé. Le faisceau laser fait ainsi de multiples allers retours dans la cavité ce qui allonge considérablement la longueur effective d'interaction avec le gaz [AGo92, Sal12]. Néanmoins, ce genre de dispositif ne permet pas une mesure à distance ni d'effectuer de façon aisée une mesure de profils de concentrations sur plusieurs dizaines voire centaines de mètres (besoin de prélever le gaz à différents endroits de l'alvéole). Dans certains cas, une fibre optique est utilisée pour envoyer le laser dans l'échantillon et recueillir la lumière diffusée Raman et ainsi permettre une mesure in vivo ou à distance. Là encore, la mesure est locale et ne permet pas d'obtenir un profil de concentration [DeG94]. De plus, même si la mesure peut se faire à distance du système d'analyse au moyen d'une fibre optique, cela nécessiterait tout de même de disposer du matériel dans les alvéoles, au plus proches des colis radioactifs et les mêmes problématiques que celles rencontrées avec les dispositifs in-situ présentés au chapitre précédent apparaîtront à nouveau.

Une autre technique est d'appliquer ce principe général de spectroscopie Raman à la technique LIDAR (Light Detection And Ranging). Le lidar désigne une technique optique active de télémétrie en espace libre, visant à caractériser à distance un objet ou un milieu, en procédant à son illumination par laser et à l'analyse des échos qui en sont issus. Le but est d'utiliser les mêmes propriétés d'interaction de la lumière avec la matière (effet Doppler,

absorption optique, diffusion Mie, diffusion Raman,...) utilisées entre autre en spectroscopie classique mais de le faire à distance. Pour ce faire, on utilise un laser, pour sa cohérence et sa faible divergence, possédant une forte puissance optique pour générer un signal intense sur des distances importantes pouvant aller jusqu'à plusieurs kilomètres. Pour collecter le signal diffusé, on utilise un télescope avec une pupille réceptrice d'un diamètre allant de quelques centimètres à plus d'un mètre suivant les applications et les portées souhaitées.

Il existe différents types de techniques lidar que l'on peut classer en deux catégories :

- les lidars sur cibles dures pour lesquels le signal utilisé est rétrodiffusé localement à la surface de la cible. Ils peuvent servir à déterminer des distances (télémètre), des vitesses d'objets en mouvement (lidar Doppler) ou d'autres caractéristiques de l'objet ou de sa surface interceptant le faisceau laser (imagerie par lidar, détection de substance chimique,...).

- les lidars atmosphériques pour lesquels le signal est rétrodiffusé de façon continue par les éléments constituant l'atmosphère. Ils peuvent servir à mesurer la vitesse du vent (lidar Doppler), la température atmosphérique (lidar Raman) ou la composition de l'atmosphère (lidar aérosols ou lidar gaz (Dial ou Raman)).

Pour les lidars atmosphériques, il est possible d'utiliser un laser impulsionnel pour obtenir une information sur la distribution spatiale de la grandeur mesurée. Grâce à cette résolution spatiale et à leur potentielle longue portée, les lidars gaz sont beaucoup utilisés pour caractériser les différentes couches de l'atmosphère. Les profils de température et de concentration en vapeur d'eau sont des paramètres importants pour aider à la compréhension des processus météorologique complexes. En ce sens de nombreux systèmes lidar Raman ont été développés [Whi92, Ben02, Rei12, Dio15,...] et permettent un suivi de ces grandeurs en continu et plus maîtrisé qu'avec des ballons sondes.

Du fait de son faible impact sur le climat, dû entre autres, à une très faible concentration dans l'atmosphère et un faible pouvoir réchauffant, l'hydrogène n'a été jusqu'alors que peu traité en Lidar. Néanmoins, quelques systèmes lidars ont été développés pour répondre à des besoins particuliers telle que la détection de fuites d'H<sub>2</sub> pour la sécurité dans le secteur spatial ou les différentes installations de stockage et de transport de l'H<sub>2</sub>. De plus, un rapport de la NASA [Sel00] désigne le lidar Raman comme la technologie la plus avancée parmi celles applicables à l'H<sub>2</sub> pour sa mesure de concentration à distance.

Le principe général d'un système lidar basé sur la diffusion Raman vibrationnelle est présenté en FIGURE 2.33.

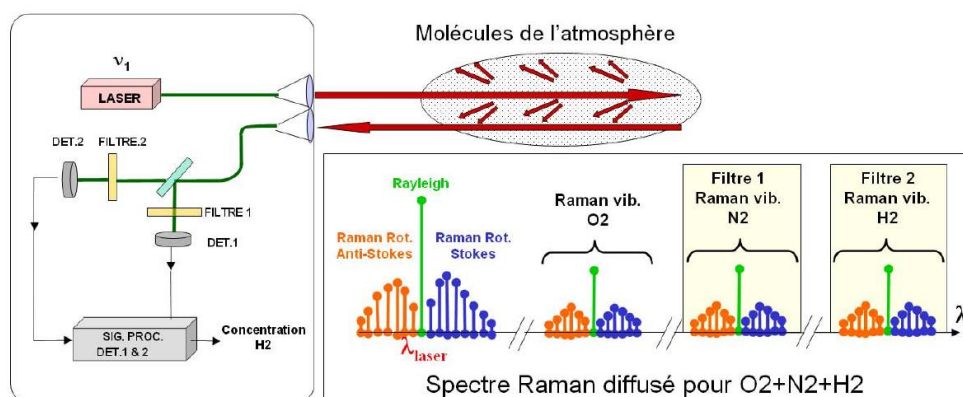


FIGURE 2.33 – Principe général du lidar Raman vibrationnel pour la mesure d'H<sub>2</sub>

Habituellement, dans le cas d'une mesure de concentration par lidar Raman, le signal Raman de l'azote (concentration stable et connue en règle générale) est également mesuré pour servir de référence radiométrique. Pour cela, après avoir collecté le signal Raman rétrodiffusé à l'aide d'un télescope, le signal Raman azote et celui provenant du gaz d'intérêt sont séparés et filtrés spectralement ("démultiplexés") puis chacun redirigé vers un détecteur pour mesurer leur intensité. L'impact potentiel de la vapeur d'eau sur la mesure d' $H_2$ , associé à l'intérêt de connaître sa teneur dans les alvéoles, rendent nécessaire la conception d'un lidar Raman à 3 voies de mesures  $H_2$ - $H_2O$ - $N_2$  afin de déterminer les rapports de mélange en hydrogène et en vapeur d'eau dans les alvéoles MA-VL/HA.

La description à venir permet de faire l'inventaire des différents lidars Raman  $H_2$  documentés dans la littérature.

En 2005, à l'Université de Floride, A.J Ball [Bal05] a développé en laboratoire un système basé sur la diffusion Raman spontanée pour la mesure de concentration d'hydrogène à distance. Les résultats obtenus au moyen d'un montage expérimental (FIGURE 2.34 (a)) avec une portée de 2,2 à 6,58 m représentent les prémices d'un Lidar Raman  $H_2$ . Le laser utilisé est un laser solide Nd:YAG dont la fréquence a été triplée pour fonctionner à 355 nm (la fréquence double, à 532 nm, est aussi utilisée mais de moins bons résultats ont été obtenus et ne sont pas présentés ici). Il fonctionne dans un régime impulsionnel avec une fréquence de répétition de 10Hz et délivre des impulsions de 250 mJ avec un diamètre de faisceau de 5 cm. Ce faisceau est dirigé vers la cellule de mesure composée d'un mélange  $H_2/N_2$  permettant de générer des concentrations en  $H_2$  allant de 100% à 0,78%. Le signal Raman diffusé est filtré (et atténué pour les fortes concentrations afin de conserver la linéarité du détecteur) puis focalisé dans une fibre optique et finalement dirigé vers le spectromètre dont le détecteur est un PMT (PhotoMultiplier Tube). Le système est réglé de façon à mesurer uniquement le signal Raman provenant de l'hydrogène. L'observation de l'amplitude du signal mesuré par le PMT se fait au moyen d'un oscilloscope, un exemple de signal est montré en FIGURE 2.34 (b).

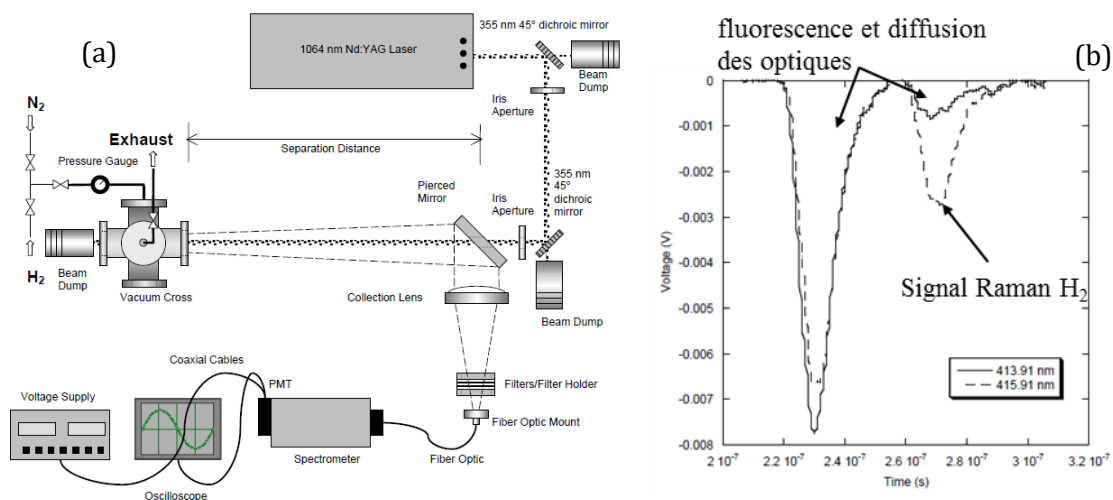


FIGURE 2.34 – (a) Schéma du montage expérimental de mesure à distance de l' $H_2$  par diffusion Raman et (b) exemple de signal visualisé à l'oscilloscope [Bal05]

Il est composé de deux pics, le 1<sup>er</sup> correspond à la diffusion sur les optiques et le second, fortement dépendant de la longueur d'onde et de la concentration en H<sub>2</sub>, est attribué au signal Raman H<sub>2</sub> (avec une composante provenant de la fluorescence des optiques). La concentration de H<sub>2</sub> est déterminée en mesurant l'amplitude de ce second pic et une relation linéaire est bien obtenue après soustraction du signal parasite. Une détectivité de 0,76% à 2 m a été obtenue. Ce système basé sur la diffusion Raman démontre la capacité d'un Lidar Raman à détecter de l'hydrogène à distance et à mesurer des faibles concentrations inférieures au pourcent dans une cellule. Cette dernière permet d'obtenir un mélange contrôlé mais est en contrepartie la source de fluorescence parasite qui complique la mesure.

Une éventuelle influence de la vapeur d'eau n'est pas évoquée. La mesure se faisant dans une cellule avec un mélange de gaz sans vapeur d'eau, il n'y a pas vraiment de raison que la vapeur d'eau ait un impact dans cette expérience. De plus, une ligne de base est mesurée au préalable et soustraite pour la mesure. Par conséquent, s'il n'y a pas de modification des conditions hygrométriques (c'est à priori le cas dans un laboratoire) l'éventuel biais causé par la présence de vapeur d'eau est corrigé.

Au cours de ces dix dernières années, l'équipe du Shikoku Research Institute a mené différentes expériences de lidar Raman pour la détection d'hydrogène. L'objectif est de développer un système capable de détecter des fuites d' H<sub>2</sub> au niveau des installations de stockage et de transport d'H<sub>2</sub> en vue de son développement comme source d'énergie. En 2007, Ninomiya publie les résultats d'une expérience visant à détecter la présence d' H<sub>2</sub> au-dessus de la buse d'une bouteille d'H<sub>2</sub> pure situé à 30 m grâce à un système optique scannant. Le lidar est conçu pour fonctionner en extérieur et de jour.

Le laser utilisé est là aussi un Nd : YAG impulsif (20Hz) délivrant 60 mJ à 355 nm. Pour collecter le signal Raman diffusé, le dispositif utilise un télescope de Newton dont le miroir secondaire de 68mm fait obstruction à un miroir primaire de 212 mm de diamètre. Le système de détection est présenté en FIGURE 2.35 (a) et est composé d'un filtre passe haut servant à supprimer la diffusion Rayleigh (60 dB de réjection) et dispose de deux voies de détection de l'hydrogène. La première utilise la diffusion Stokes Rotationnelles à 362,2 nm (raie S(2)) grâce à un filtre passe bande de 1,6 nm de FWHM (Full Width at Half Maximum) et de transmission T=21%. La seconde voie utilise la raie Q de la diffusion vibrationnelle Stokes à 416,1 nm. Pour cela un filtre passe-bande de 0,9 nm et de transmission T=29% est utilisé.

Le signal Raman provenant de H<sub>2</sub> est distinctement visible pour les deux voies de mesures (FIGURE 2.35 (b)) et une carte 2D permettant de visualiser les zones de présence d'H<sub>2</sub> a pu être obtenue avec ce système scannant. Une détection diurne jusqu'à 50 m est annoncée ce qui laisse présager une portée supérieure ou une meilleure détectivité lors de mesure dans le noir comme ça serait le cas pour notre application dans les alvéoles.

Là encore l'influence de la vapeur d'eau n'est pas prise en compte. Cependant, la bande passante des filtres est extrêmement étroite limitant l'influence de la vapeur d'eau d'autant plus que la concentration d'hydrogène utilisée ici est de 100%. De plus, ici il s'agit uniquement de détection par conséquent il suffit que le signal « sorte » du plancher de bruit pour que la mesure fonctionne. Ce plancher de bruit pourrait présenter un offset (qui pourrait être dû à la vapeur d'eau) et la détection fonctionnerait toujours.

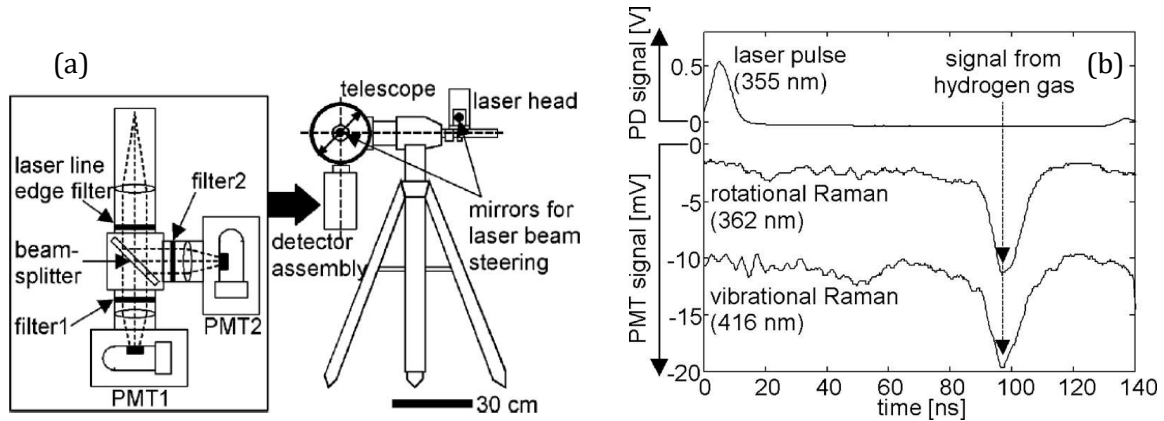


FIGURE 2.35 – (a) Schéma de la réception du lidar Raman et (b) exemple de signaux obtenus pour une mesure effectuée à 11m [Nim07]

En 2012, une expérience de la même équipe est rapportée par Asahi [Asa12]. Ici l'objectif n'est plus seulement la détection, mais la mesure de la concentration d'hydrogène au-dessus d'une buse reliée à une bouteille d'hydrogène pure. La configuration de l'expérience (FIGURE 2.36) est relativement similaire à celle de l'expérience précédente, néanmoins le système lidar est un peu modifié. L'énergie du laser est 10 fois plus faible (6 mJ) avec une cadence de répétition 5 fois plus élevée (100 Hz). Le dispositif de réception (FIGURE 2.37 (a)) est composé d'une lentille de Fresnel de 17 cm de diamètre et de deux voies de mesures dédiées au signal Raman diffusé de l'azote et de l'hydrogène. L'axe d'émission et l'axe de réception ne sont plus colinéaires et la mesure est donc restreinte à une zone spatiale autour de la bouteille.

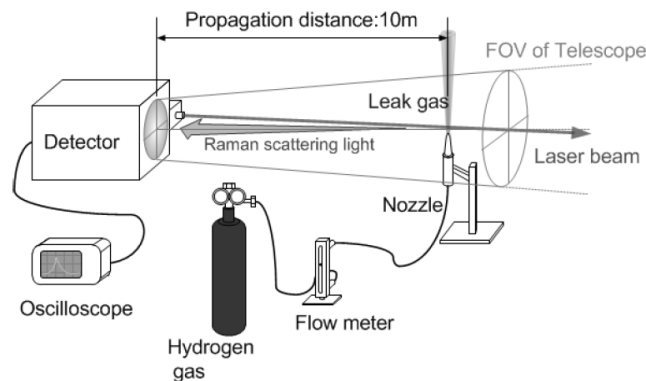


FIGURE 2.36 – Schéma de l'expérience de lidar Raman H<sub>2</sub> [Asa12]

Après une calibration du lidar à l'aide d'une petite cellule d'H<sub>2</sub> (effectuée avec une observation à 90° à 13 m), une mesure de la concentration d'hydrogène a pu être obtenue au-dessus de la buse située à 10 m avec un débit d'H<sub>2</sub> de 50 L/min. Le profil de concentration obtenu est visible sur la FIGURE 2.37 (b) où l'on peut voir qu'une concentration allant jusqu'à 5% a été mesurée avec ce dispositif.

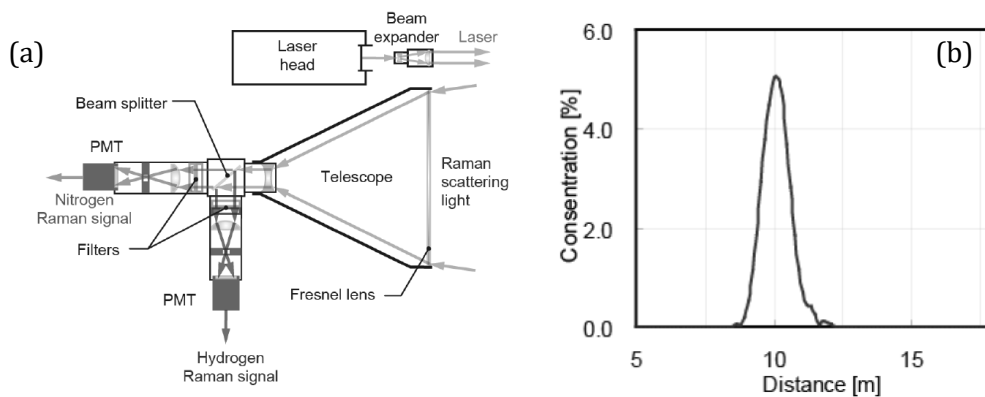


FIGURE 2.37 – (a) Schéma de la réception du lidar Raman et (b) exemple de signaux obtenus pour une mesure effectuée à 11m [Nim07]

Des indications sur la résolution spatiale (et temporelle) du système sont manquantes. De l'hydrogène à 100% est relâché avec un très fort débit (50L/min), par conséquent on s'attend à ce que la concentration d'hydrogène soit proche de 100% au-dessus de l'embout de la bouteille de gaz. De plus, il n'y a pas de comparaison avec un capteur au-dessus de la bouteille (simultanément ou lors d'une autre expérience). Il est difficile de savoir si ces 5% d'H<sub>2</sub> mesurés correspondent à une vérité terrain ou s'il s'agit d'une valeur moyennée sur une zone de l'espace bien plus grande que la section du jet d'hydrogène. Néanmoins, même si cette incertitude demeure, ces travaux montrent que de l'hydrogène a été détecté à 10 m sans ambiguïté de jour avec un laser de 6mJ/impulsion et répond vraisemblablement à un objectif de détection de fuite.

En 2017, Asahi et Sugimoto décrivent deux nouvelles expériences de lidar Raman pour la mesure de concentration d'H<sub>2</sub> [Asa17, Sug17]. Ces mesures sont très locales et effectuées à plus courte distance (<1 m, FIGURE 2.38), on s'éloigne donc de la définition du lidar et des conditions souhaitées pour notre application. Le résultat intéressant de Sugimoto est que des faibles concentrations descendant jusqu'à 200 ppm (0,02%) ont été détectées dans une cellule avec une détection à 90° et un laser faible énergie (120 μJ) haute cadence (1 kHz). Pour Asahi, le déplacement d'hydrogène gazeux dans un tube en Quartz a pu être observé. Le faisceau laser traverse le tube dans le sens de propagation du gaz et l'observation du signal Raman diffusé se fait au moyen d'une caméra CDD dans une direction perpendiculaire.

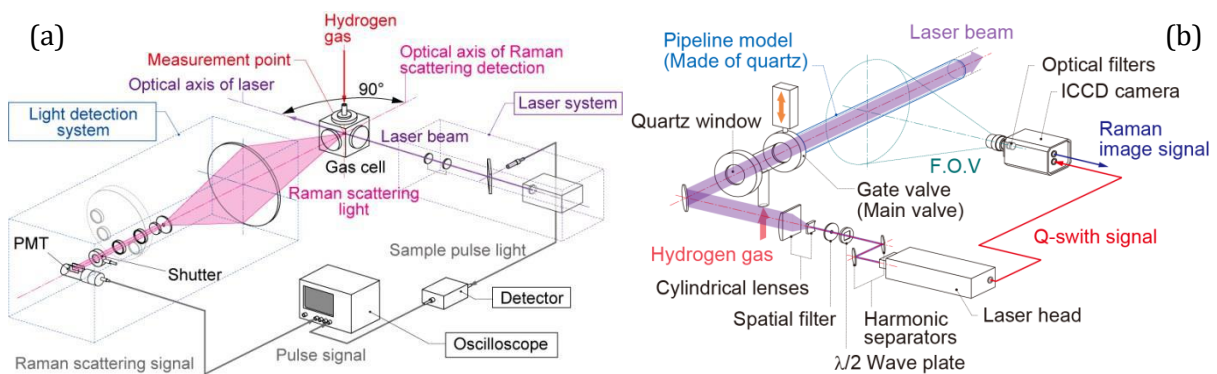


FIGURE 2.38 – Schéma de l'expérience de lidar Raman H<sub>2</sub> de Sugimoto (a) et Asahi (b)

En résumé, la faisabilité d'un système lidar basé sur la diffusion Raman permettant la détection d' $H_2$  à distance a été démontrée. La possibilité de détecter des fuites d' $H_2$  a été montrée de jour à 50 m [Nin07] et des mesures de concentrations faibles (0,76% [Bal05], 0,02% [Sug17]) ont été effectuées à faible distance dans des cellules de gaz. Les mesures de calibration de Asahi et al. [Asa12] laissent penser que des concentrations d' $H_2$  allant de 0,6% à 100% peuvent être mesurées à 13 m.

Bien que ces résultats soient très encourageants, il n'en demeure pas moins que tous ces systèmes sont optimisés pour une détection dans une zone restreinte (cellule de gaz ou voisinage de la bouteille de gaz). De plus, les portées atteintes sont encore loin des 500 m attendus pour notre application et les faibles concentrations d' $H_2$  proches de notre seuil de détectivité visé 0,05% (500 ppm) ont été mesurées uniquement à moins d'un mètre de portée.

Ces limitations peuvent être nuancées car les mesures en extérieur du groupe du Shikoku Research Institute ont été faites de jour et des meilleures performances peuvent être attendues dans l'obscurité des alvéoles de stockages des colis radioactifs. De plus, la fluorescence des optiques due à l'utilisation d'une cellule de gaz pour les expériences de Ball ajoute des difficultés pour la mesure. Des meilleures performances ont d'ailleurs été obtenues par l'équipe du Shikoku Research Institute qui a observé le signal Raman diffusé dans une direction perpendiculaire pour s'affranchir de ces signaux parasites. Dans notre application, il ne devrait pas avoir d'optique proche de la zone de mesure par conséquent, si il y a de la diffusion et de la fluorescence sur les optiques, elles devraient pouvoir être discriminées temporellement.

Il est à noter également qu'aucun de ces systèmes ne fait état d'une influence de la vapeur d'eau sur la mesure. Ceci peut s'expliquer par deux éléments qui s'ajoutent : d'une part la bande passante des filtres sélectifs présents dans ces systèmes est très étroite (de l'ordre du nanomètre). D'autre part, soit la détection est faite pour des concentrations élevées d' $H_2$  rendant l'impact de la vapeur d'eau négligeable, soit, lorsque les concentrations sont plus faibles, des cellules de gaz sont utilisées et il n'y a pas de présence de vapeur d'eau.

Afin d'estimer les performances d'un lidar Raman présentant des spécifications spatiales proches de celles visées dans les alvéoles MAVL, i.e 500 m de portée avec 3 m de résolution spatiale, le lidar Raman  $H_2O$  de l'équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne est présenté ici [Fro13]. La résolution spatiale et temporelle de ce lidar peuvent descendre jusqu'à 1,25 m et 1 s respectivement et la mesure de la concentration en vapeur d'eau dans la couche limite de l'atmosphère peut être effectuée avec une portée allant jusqu'à 500 m. Ce système est également intéressant pour notre étude dans la mesure où une voie vapeur d'eau serait nécessaire à notre système pour débiaiser le mesure de concentration d' $H_2$ .

Le dispositif est composé d'un laser Nd :YAG quadruplé à 266 nm, impulsionnel (100 Hz) délivrant des impulsions de 40 mJ. Le choix de cette longueur d'onde est justifié par le fait que le signal Raman vibrationnel rétrodiffusé possède une longueur d'onde inférieur à 300 nm et se trouve dans la zone dite « solar blind » où la quasi-totalité des rayonnements solaires sont absorbés par l'ozone de la stratosphère. De cette façon des mesures diurnes peuvent être réalisées sans être gêné par le rayonnement de fond de ciel.



Le système de réception (FIGURE 2.39) est plutôt original avec un dispositif de collection composé de 4 télescopes dont les diamètres ( $\Phi 10$  cm, 20 cm, 20 cm et 30 cm) et les distances de mises au point sont optimisées de façon à ce que le signal Raman sommé possède moins de 60% de variations d'intensités dues à la variation de distance. Le système de filtrage spectral (un pour l'ensemble des télescopes) est lui composé d'un enchaînement de prismes permettant de séparer spatialement les différentes voies Raman de l'oxygène, l'azote et la vapeur d'eau.

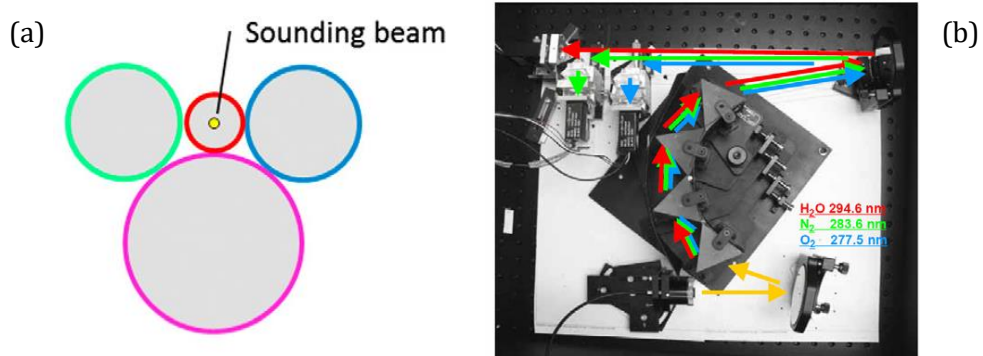


FIGURE 2.39 – (a) Configuration de dispositif de collection composé de 4 télescope [Fro13] et (b) photographie de l'analyseur spectral à 3 voies de mesures ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ )

L'expérience de mesure de concentration de vapeur d'eau est effectuée au-dessus d'un lac dans une zone multi-instrumentée (mâts instrumentés, ballon sonde, SONAR) montrée en FIGURE 2.40 (a). Deux configurations de mesures sont testées, horizontalement et en faisant varier l'angle de visée grâce à un système scannant. Un exemple de résultat pour la configuration horizontale est montré en FIGURE 2.40 (b) pour une résolution spatiale de 12,5 m et temporelle de 15s et une acquisition de 35 min.

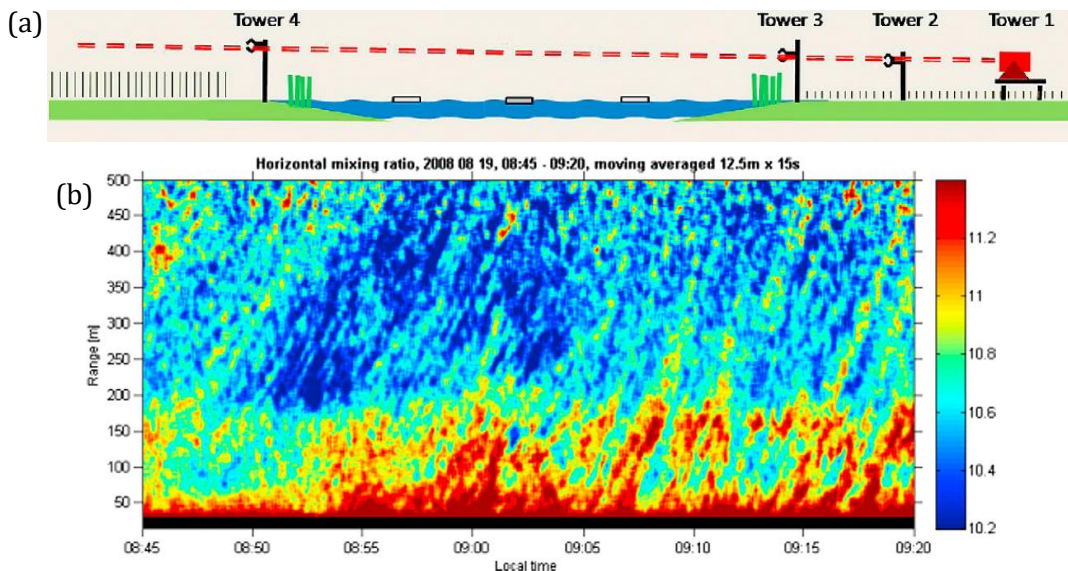


FIGURE 2.40 – (a) Configuration de mesure lidar horizontale et (b) rapport de mélange obtenu dans cette configuration. Le vent souffle dans une direction allant du lidar vers le lac entrainant la vapeur d'eau provenant du terrain d'herbe.



Concernant l'incertitude de mesure, une comparaison avec des capteurs positionnés sur les mâts a été menée. Avec une résolution spatiale de 3,75 m (moyenne sur 3 cases distance) et une résolution temporelle de 2 min, une incertitude relative de moins de 4% est obtenue pour des concentrations de l'ordre de 1,4% (9g/kg) (donnant une incertitude absolue de l'ordre de 570 ppm).

Ces résultats sont encourageants à la fois pour une mesure de la vapeur d'eau et pour une mesure de la concentration d'H<sub>2</sub> étant donné que la section efficace de l'hydrogène est du même ordre de grandeur que celle de la vapeur d'eau. D'autant plus que pour notre application dans les alvéoles MA-VL, la mesure peut être effectuée avec une accumulation d'une heure. Il faut cependant noter qu'un diamètre maximal de 15 cm pour le télescope peut être utilisé étant donné que le jeu entre les colis est de 10-15 cm.

## 2.6 Conclusion du Chapitre 2

Après une description des niveaux d'énergies pour les molécules diatomiques, on a vu que la molécule d'hydrogène, comme toutes les molécules diatomiques, ne présentait pas de moment dipolaire. Par conséquent, le phénomène d'absorption basé sur la présence d'un moment dipolaire, qui est régulièrement utilisé en spectroscopie infrarouge, ne peut être utilisé pour  $H_2$ . Cette molécule présente seulement un moment quadripolaire qui lui permet d'absorber ce rayonnement avec une efficacité  $10^7$  à  $10^8$  fois inférieure à celle des molécules absorbant grâce à la présence d'un moment dipolaire. Cette faible absorption ne permet pas une mesure à distance puisque, pour que l' $H_2$  soit détectable par absorption, il faut une longueur d'interaction de plusieurs kilomètres obtenue dans une cavité multi passages (CRDS) ce qui n'est pas transposable dans un système de mesure à distance.

La diffusion Raman des molécules diatomiques a ensuite été présentée. On a vu que la molécule d'hydrogène présente une section efficace de diffusion Raman relativement élevée rendant possible la détection de  $H_2$  par cette méthode. Néanmoins, un recouvrement des spectres Raman entre la vapeur d'eau et l'hydrogène a été mis en évidence. En milieu humide, ce recouvrement biaise la mesure de concentration d' $H_2$ . Ainsi, l'ajout d'une voie de mesure permettant de contrôler la concentration de vapeur d'eau et corriger son impact sur la mesure d' $H_2$  est nécessaire pour mesurer des faibles concentrations d'hydrogène, en particulier si la concentration de vapeur d'eau est susceptible de varier dans le temps.

Parmi les techniques utilisant la diffusion Raman pour la détection de gaz, la seule permettant une mesure à distance avec une résolution spatiale sur plusieurs centaines de mètres sans nécessiter une quelconque installation à l'intérieur des alvéoles est la technique du lidar Raman. Bien que cette technique ait été beaucoup appliquée à la vapeur d'eau pour des mesures atmosphériques, peu de systèmes ont été développés pour l' $H_2$ . Sa faisabilité a tout de même été démontrée, d'une part par des systèmes capables de détecter de jour de l' $H_2$  à plusieurs dizaines de mètres et d'autre part, par des systèmes mesurant des concentrations en deçà du pourcent avec une portée de quelques mètres. Néanmoins, tous ces systèmes sont destinés à une mesure relativement locale et aucun des systèmes sensibles à l'hydrogène développés jusqu'à présent ne permet une mesure d'un profil de concentration avec les spécificités visées par l'Andra.

Il a été montré en revanche qu'un lidar Raman dédié à la vapeur d'eau a été développé et présente des performances, en termes de précision, de portée et de résolution spatiale, proches de celles attendues sur l' $H_2$  pour notre application.

Ces éléments combinés sont encourageants quant à la faisabilité d'un lidar Raman avec 3 voies de mesures,  $H_2$ ,  $H_2O$  et  $N_2$ , pour la mesure de la teneur en vapeur d'eau et en hydrogène de l'atmosphère des alvéoles radioactives du projet Cigéo.

## Chapitre 3

# Développement d'un Lidar Raman pour la mesure d'hydrogène

L'objectif de ce chapitre est de présenter les éléments qui ont permis le dimensionnement et la réalisation d'un lidar Raman avec 3 voies de mesures,  $H_2$ ,  $H_2O$  et  $N_2$  pour le suivi de la concentration de l'hydrogène gazeux et de la vapeur d'eau dans les alvéoles de stockages de colis radioactifs. Pour cela, les possibilités d'intégration du lidar Raman dans les alvéoles seront présentées afin de situer les spécificités d'utilisation de ce système lidar. Ensuite, un rappel théorique sur l'instrument lidar nous permettra d'identifier les paramètres déterminants du système qui nous guideront dans le choix des différents éléments du lidar. Finalement, les performances de cet instrument seront estimées au moyen d'un modèle numérique.

### 3.1 Le système lidar dans les alvéoles MA-VL/HA

Le schéma de principe des alvéoles de stockages de colis radioactifs a été présenté dans le Chapitre 1. Dans cette section on va s'intéresser aux possibilités d'intégration du lidar Raman dans ces alvéoles. Ici seules les contraintes dues à la géométrie des alvéoles seront prises en compte. Son intégration au milieu des appareils d'exploitation et d'autres instruments de mesures ne sera pas traitée ici mais devra être considérée pour une version plus opérationnelle.

#### 3.1.1 Configuration d'utilisation dans les alvéoles MA-VL et HA

La partie utile des alvéoles MA-VL est un parallélépipède de 500 m de long. Suivant les différents types d'alvéoles, l'agencement de colis MA-VL se fait sur 2-3 colonnes/niveaux (pour les Colis de Stockage de type CS1 à CS5 [Andra16]). Un exemple pour les colis CS3 est présenté FIGURE 3.41. Ces alvéoles possèdent une largeur d'environ 4,5 m-5 m et une hauteur d'environ 5 m. Pour effectuer la mesure de concentration d'hydrogène par la technique lidar, deux configurations de lignes de visée peuvent être envisagées :

- Au-dessus des colis (marqueurs verts) : une ligne de visée par colonne dans la réservation de 23 cm présente au-dessus des colis. L'avantage de cette zone est qu'il s'agit du jeu le plus grand pour la propagation du faisceau laser. De plus, l'hydrogène étant beaucoup moins dense que l'air, celui-ci aura tendance à s'accumuler en haut de l'alvéole. Cette zone est donc potentiellement la plus dangereuse concernant le risque lié à l'hydrogène et est donc intéressante à contrôler. Néanmoins, pour effectuer cette mesure il ne faut pas que l'alvéole soit incurvée dans l'axe vertical car ce jeu de 23 cm ne serait plus entièrement visible sur toute la longueur de l'alvéole. De plus, cette zone n'est pas facile à atteindre pour l'instrument lidar car il suppose une émission à une hauteur de 5 mètres, au plus proche du plafond. Enfin, la présence du pont stockeur (visible dans le chapitre 1, figure 1.11) dans la position supérieure de l'alvéole est potentiellement gênante.

- Entre les colis (marqueurs rouges) : une ligne de visée par niveau entre chaque colonne dans le jeu de 10-15 cm disponible. Le jeu disponible pour la propagation du faisceau laser est

plus petit que celui présent en haut d'alvéole. De plus, de façon semblable à la visée au-dessus des colis, pour effectuer cette mesure il ne faut pas que l'alvéole soit incurvée dans l'axe horizontal (ce qui serait à priori, d'un point de vue génie minier, plus aisé à réaliser lors de la construction par rapport à l'axe vertical). Néanmoins, cette configuration présente l'avantage d'une mesure au plus proche de tous les colis permettant un meilleur suivi de la répartition de l'hydrogène dans les alvéoles. L'identification d'un colis au comportement anormal est donc facilitée par cette méthode. De plus, les lignes de visée sont suffisamment loin des parois de l'alvéole pour que l'adressage de ces lignes par l'instrument soit plus aisé. L'instrument lidar, ou une partie de celui-ci (l'émission et la réception), pourrait se trouver sur un robot élévateur de façon à adresser toutes ces lignes de visée.

A priori, cette dernière configuration semble mieux s'intégrer aux contraintes spatiales de l'alvéole et paraît procurer une meilleure discrimination des colis. Par conséquent, uniquement cette configuration sera traitée dans cette étude.

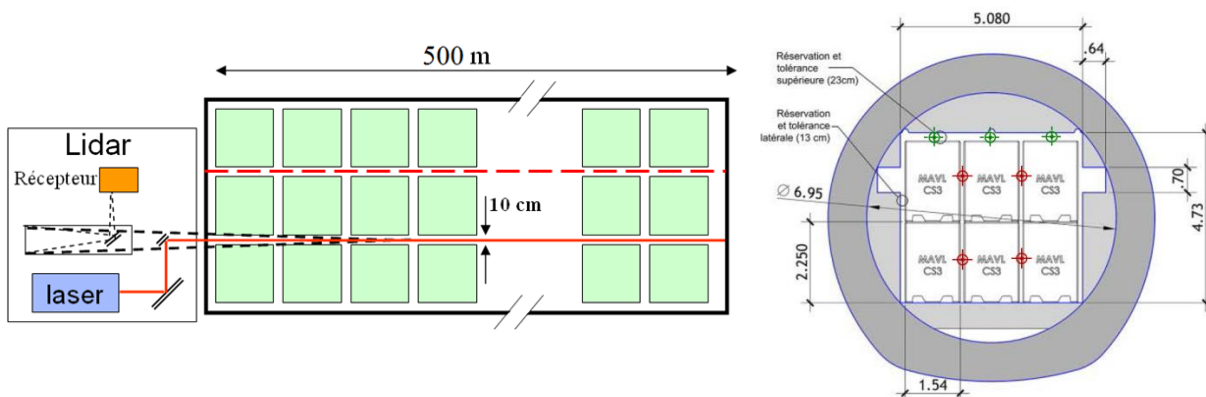


FIGURE 3.41 – Schéma d'emploi du lidar dans une alvéole MA-VL (type CS3). Gauche : vue de dessus. Droite : vue de face. [Andra16]

Pour les alvéoles HA, la partie utile (à l'intérieur du chemisage) est un cylindre de 80 m de long et d'environ 70 cm de diamètre. Pour la configuration de mesure par la technique lidar, une seule ligne de visée est possible : dans un jeu de 3 cm entre la partie supérieure des colis et le chemisage. Ici, l'alvéole ne doit être incurvée ni dans l'axe vertical ni dans l'axe horizontal.

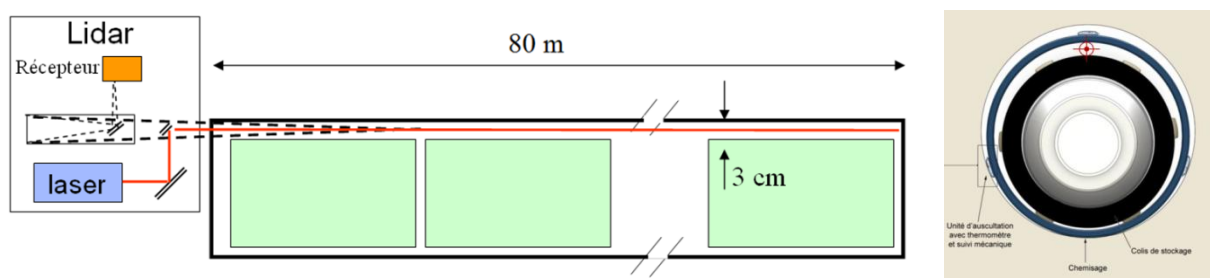


FIGURE 3.42 – Schéma d'emploi du lidar dans une alvéole HA (concept 2009). Gauche : vue de dessus. Droite : vue de face [Andra09]

Il est à noter que ces concepts n'étant pas encore totalement figés, la configuration des alvéoles et a fortiori l'éventuelle intégration du lidar dans celles-ci, évoluent dans le projet Cigéo.

L'étude présentée dans ce manuscrit s'est basée en priorité sur un dimensionnement du lidar en vue d'un sondage entre les colis dans les alvéoles MA-VL. Cela se justifie d'une part par le fait que le concept des alvéoles HA est plus changeant et d'autre part, un système développé pour les alvéoles MA-VL devrait a priori pouvoir s'adapter aux alvéoles HA (qui sont plus courtes).

Pour ces deux types d'alvéoles, l'instrument lidar serait situé à l'extérieur de la partie utile des alvéoles. Cet aspect est primordial pour conserver l'intérêt d'une mesure optique à distance (réduisant l'impact de la radioactivité et permettant la maintenance de l'instrument) en comparaison des capteurs in situ présentés dans le chapitre 1. Pour des raisons de radioprotection, les colis radioactifs doivent être confinés le plus hermétiquement possible. Néanmoins, pour le fonctionnement du lidar, un accès optique est nécessaire entre l'extérieur et la partie utile de l'alvéole, ce qui pose la question de l'interface entre le lidar et l'alvéole.

#### 3.1.2 Interface entre le lidar et l'alvéole

Pour permettre l'utilisation d'un lidar placé à l'extérieur des alvéoles malgré les contraintes de radioprotection, deux types d'interfaces optiques ont été envisagés : l'interface par fibres optiques et l'interface par hublot. Là encore, tous les concepts ne sont pas figés et peuvent évoluer avec l'avancée du projet.

- **Interface par fibres optiques**

Dans ce mode d'interfaçage, l'accès optique se fait par une gaine dédiée au lidar (ou déjà présente pour l'instrumentation de l'alvéole). Pour cela, des fibres optiques glissées dans la gaine permettent la propagation du faisceau laser vers l'alvéole et du signal Raman depuis l'alvéole vers le dispositif d'analyse spectrale à 3 voies de mesures. Comme il est montré sur la FIGURE 3.43, bien que le laser et le dispositif d'analyse soient à l'extérieur de l'alvéole, cette configuration nécessite un dispositif optique à l'intérieur de l'alvéole. Ce dernier consiste d'une part à mettre en forme le faisceau laser (ajustement de la taille du faisceau au jeu disponible entre les colis) à la sortie de la fibre optique au moyen de lentilles et d'autre part, à collecter le signal Raman au moyen d'une pupille de collection et le focaliser dans cette fibre optique de transfert.

L'avantage de cette configuration est la réduction au maximum de l'ouverture dans la paroi de l'alvéole. En effet, une seule ouverture d'un diamètre de l'ordre du centimètre est nécessaire pour faire passer ces fibres. De plus, il est même envisageable d'utiliser d'autres gaines destinées en premier lieu à d'autres dispositifs d'instrumentation des alvéoles, préservant la paroi d'une ouverture supplémentaire.

Néanmoins, cette interface présente plusieurs inconvénients :

- La présence du dispositif optique à l'intérieur de l'alvéole affaiblit la durée de vie du système. En effet, les différentes optiques et fibres optiques présentes dans la partie utile de l'alvéole vont subir l'agression de la radioactivité. Cet effet peut causer une détérioration anticipée de l'efficacité de transmission et de propagation des optiques sans que celles-ci ne soient facilement accessibles pour la maintenance. Cette inaccessibilité est également gênante en

cas de nécessité d'alignement des axes optiques (pointé entre les colis et/ou superposition des axes laser et télescope) due à un simple désalignement ou, dans le cas d'une configuration multi-lignes de visée, au déplacement du dispositif d'une ligne de visée à une autre. Une motorisation de ces réglages peut être envisagée évitant une intervention humaine mais cela ajoute des éléments (avec leur câblage) dans l'alvéole, qui subiraient également les conditions hostiles de l'alvéole sans maintenance possible.

- L'injection du faisceau laser dans une fibre optique est potentiellement problématique. En effet, les fortes énergies par impulsions nécessaires pour compenser la faible efficacité de l'effet Raman peuvent endommager les fibres. L'utilisation d'impulsions laser courtes de l'ordre de quelques nanosecondes pour permettre d'avoir une forte résolution spatiale, implique des puissances crêtes importantes qui sont encore plus limitantes pour l'utilisation de fibres optiques (endommagement facilité, effet Brillouin limitant la propagation,...). Néanmoins, des fibres de grands diamètres ou des bundles (paquets de fibres optiques) peuvent être utilisés pour pallier à ces effets mais généralement au détriment de la qualité du faisceau.

Pour entrevoir les possibilités d'utilisation des fibres optiques dans ces conditions on peut s'intéresser au travail de Parry et al. [Par07] pour lequel des bundles ont été utilisés pour transmettre des impulsions de fortes énergies. L'application visée ici est la PIV (Particle Image Velocimetry) dans une cellule de combustion où l'accès optique par hublot est proscrit. Des impulsions aux caractéristiques (60 mJ dans des impulsions de 6 ns à 532 nm) semblables aux sources utilisées pour les lidars Raman présentés dans le Chapitre 2, ont été guidées sans dommage dans un bundle de fibres à large cœur (la longueur des fibres composant le bundle n'est pas mentionnée par ailleurs). Pour répartir l'énergie dans chaque fibre, un montage spécifique comprenant un élément diffractif est utilisé. Il est à noter que ce genre de dispositif est très sensible à l'alignement, de plus la puissance injectée est limitée ici à 30% de la puissance émise (nécessitant un surdimensionnement en énergie du laser). Finalement, la qualité du faisceau après recombinaison des faisceaux en sortie du bundle est dégradée. Il faudrait alors s'assurer que cette dégradation de la qualité du faisceau soit néanmoins compatible avec la propagation d'un faisceau sur 500 m dans un jeu de seulement 10 cm. D'autres travaux [Jaw15-Deb14] visant à conserver une bonne qualité de faisceau pour effectuer du micro-usinage de précision utilisent des fibres micro-structurées à la place d'un bundle. Néanmoins, les énergies mises en jeu dans ces conditions sont plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux énergies qui peuvent être guidées dans les bundles, dégradant le rapport signal à bruit du signal mesuré. Pour compenser cette perte de qualité du signal mesuré, il faut compter sur une accumulation des signaux à fortes fréquences de répétitions.

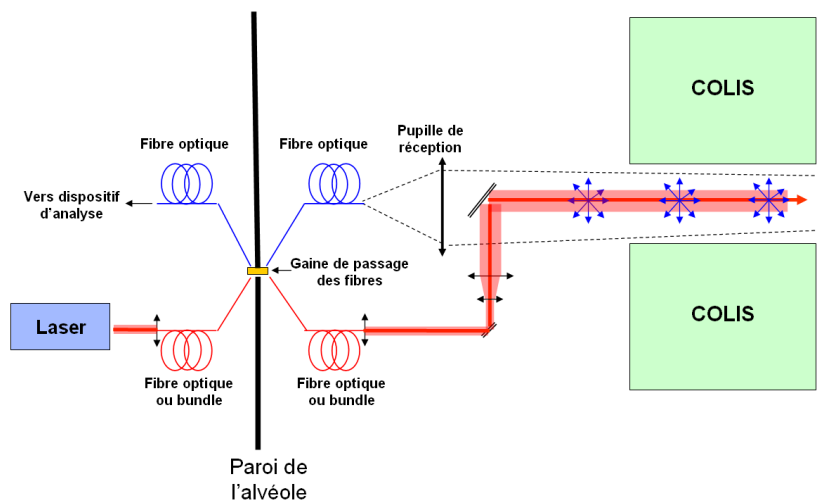


FIGURE 3.43 – Schéma d'une possible interface par fibres optiques

- **Interface par hublot**

Une autre possibilité pour rendre la partie utile de l'alvéole accessible optiquement au lidar situé à l'extérieur est d'utiliser un hublot. Comme montré sur la FIGURE 3.44, dans cette configuration le hublot est scellé dans la paroi de l'alvéole, dans l'axe de la ligne de visée. Le faisceau laser est mis en forme coté lidar avant de traverser le hublot. Le signal Raman rétrodiffusé est collecté du même côté au moyen d'une pupille de collection puis dirigé vers le dispositif d'analyse spectrale.

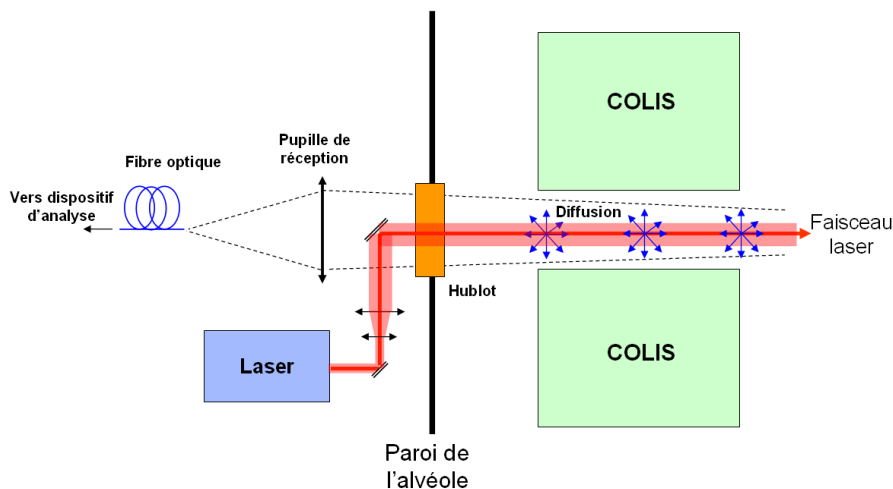


FIGURE 3.44 – Schéma d'une possible interface par hublot

Avec ce mode d'interfaçage, l'herméticité de l'alvéole est réduite car le diamètre de l'ouverture doit correspondre au jeu entre les colis si l'on veut collecter un maximum de signal. De plus, dans le cas où plusieurs lignes de visée sont envisagées, plusieurs hublots sont nécessaires (un par ligne de visée). Une autre option est d'utiliser un seul hublot et d'ajouter des miroirs à l'intérieur des alvéoles pour rediriger le faisceau vers les autres lignes de visée mais cela fait rencontrer à nouveau tous les problèmes dus à la présence de matériels à l'intérieur de l'alvéole (réglage, détérioration, maintenance...). De surcroît, ce hublot doit répondre à plusieurs

exigences qui ne sont pas nécessairement évidentes à combiner dans un même matériau. Il faut qu'il réponde aux exigences de solidité (en considérant un diamètre d'environ 15 cm) et de radioprotection tout en étant transparent pour les longueurs d'onde laser et Raman considérées. De plus, on cherche à minimiser l'impact d'une éventuelle fluorescence qui a pu être observée par les auteurs travaillant avec des cellules de gaz à accès optiques, et par nous-même (voir section 4.4 du Chapitre 4). Si le choix d'une interface par hublot est effectué, une étude approfondie devra être menée pour choisir l'optique optimale répondant à toutes ces exigences.

Cette configuration reste néanmoins la plus simple d'utilisation d'un point de vue lidar. Tout le système est en dehors de l'alvéole ce qui permet une maintenance plus aisée. L'intérêt de la technique lidar qui est de permettre une mesure non intrusive à distance, avec tous les éléments du système éloignés de la zone très fortement radioactive, est donc préservé dans ce cas.

Pour la suite de l'étude et le dimensionnement du lidar, on considérera une interface hublot. Tous les éléments du lidar seront supposés être réunis d'un même côté, dans la zone de manutention de l'alvéole accessible à la maintenance.

D'un point de vue pratique le lidar peut être conçu de façon à tenir dans une baie mobile pouvant se déplacer "d'un bloc" pour atteindre les différents accès (hublots) pour effectuer la mesure sur les différentes lignes de visée. Une autre possibilité est de prévoir deux blocs avec d'une part, un ensemble mobile comprenant la partie émission et réception pouvant adresser toutes les lignes de visée et d'autre part, une partie fixe comprenant le dispositif d'analyse spectrale et l'ensemble des éléments servant à l'acquisition et au traitement des signaux.

### 3.1.3 Rappel des performances visées

Les performances souhaitées pour la mesure de l'hydrogène dans les alvéoles de stockage de colis radioactifs sont brièvement rappelées dans le TABLEAU 1.2 (qui reprend une partie des données énoncées dans le Chapitre 1). Ces valeurs vont permettre de dimensionner les différents éléments du lidar qui le rendront spécifique à une utilisation dans les conditions de mesures particulières que représentent les alvéoles de stockage.

Caractéristiques	MA-VL	HA
Gamme de mesure	[0-4%]	
Incertitude	[0-4%] ± 500 ppm dans l'air	
Seuil de détectabilité	500 ppm	
Portée de mesure	500 m	80 m
Résolution spatiale	3 m	1,6 m à 3 m
Jeux libre	10 à 15 cm	3 cm
Sélectivité facteurs d'influence	La mesure devra être sélective à l'hydrogène et prendre en compte la présence d'autres gaz dont la concentration pourra évoluer (H <sub>2</sub> O notamment)	
Stabilité	Plusieurs décennies à 100 ans	
Temps de réponse	L'heure (h)	
Maintenance	limitée	

TABLEAU 3.9 – Tableau récapitulatif des performances visées pour la mesure de concentration d'hydrogène suivant le type d'alvéole



### 3.2 Équation lidar

On cherche ici à établir l'équation lidar, c'est-à-dire à établir le bilan de liaison entre l'émission et la réception d'un lidar impulsif pour le signal Raman de l'hydrogène. Le but est de connaître l'ordre de grandeur de la puissance optique arrivant sur le détecteur pour des valeurs instrumentales typiques et dans les conditions particulières des alvéoles. Cela permettra également d'identifier les différents paramètres influents qui auront un impact sur dimensionnement du lidar.

La formation temporelle du signal lidar est schématisée sur la FIGURE 3.45 représentant le diagramme espace-temps de la propagation d'une impulsion laser. Ce diagramme nous permet de visualiser également la résolution spatiale minimum du système. Initialement, une impulsion de durée  $\tau_L$  est émise par le laser. La propagation de cette impulsion laser est représentée par deux droites de pente  $+c$  (front montant et descendant de l'impulsion). Le signal lidar reçu à l'instant  $t_0$  de mesure s'est propagé dans l'atmosphère dans la direction inverse. Sa propagation est représentée par la droite de pente  $-c$ . Le segment rouge représente ainsi la zone participant à l'établissement du signal optique mesuré à l'instant  $t_0$ . Cette zone correspond à un volume d'atmosphère de longueur  $\Delta z_L = c\tau_L/2$  qui représente la limite inférieure de résolution spatiale du lidar. Dans notre application, le souhait de vouloir discriminer deux colis successifs impose une résolution spatiale de 3 m ce qui contraint l'impulsion laser à une durée inférieure à 20 ns (11 ns dans le cas le plus contraignant des alvéoles HA).

En réalité, pour déterminer la limite inférieure de la résolution spatiale du lidar, il faut également prendre en compte le temps d'intégration du détecteur  $\tau_d$ . Dans ce diagramme, il faudrait ajouter une deuxième droite de pente  $-c$  qui correspondrait à la propagation dans l'atmosphère du signal lidar reçu à l'instant  $t_0 + \tau_d$ . La résolution spatiale minimum dans ce cas serait de  $\Delta z_{L,d} \approx c(\tau_d + \tau_L)/2$  (la durée d'intégration du détecteur est donc un autre facteur limitant pour la résolution spatiale et apporte une contrainte supplémentaire sur la durée d'impulsion laser nécessaire).

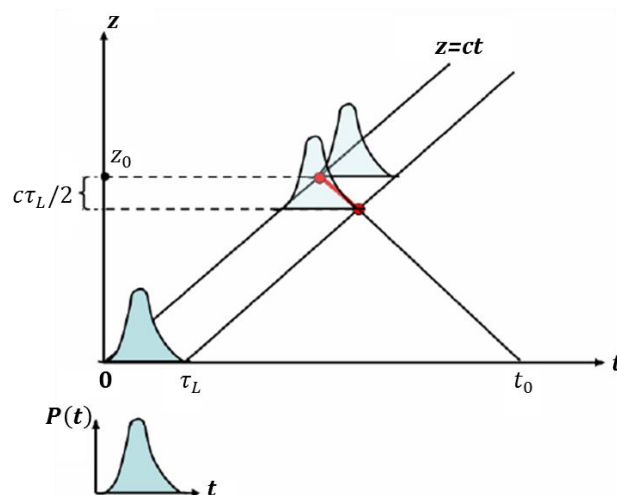


FIGURE 3.45 – Diagramme espace-temps de la propagation d'un faisceau laser impulsif

Dans la suite, l'intervalle de la résolution spatiale  $\Delta z$  est appelé « case distance » (« case temps » pour son équivalent temporel). De façon générale, la longueur de cet intervalle correspondra à la résolution spatiale visée :  $\Delta z = 3 \text{ m}$  (soit  $\Delta t = 20 \text{ ns}$ ).

Avant d'établir l'équation lidar pour le signal Raman reçu, quelques hypothèses simplificatrices sont effectuées :

- l'impulsion laser est temporellement assimilée à un créneau rectangulaire, de durée  $\tau_L$  et de puissance crête constante  $P_L = E_L/\tau_L$ , où  $E_L$  est l'énergie d'une impulsion ;
- les paramètres de diffusion atmosphérique sont invariants à l'échelle du segment de longueur  $\Delta z_L = c\tau_L/2$ , et  $\Delta z_L$  est plus petit que la distance  $z_0$  de la zone de mesure dont le signal reçu à l'instant  $t_0$  est issu;
- le signal Raman  $H_2$  mesuré correspond uniquement à la branche Q vibrationnelle à  $\lambda_{H_2} = 416,15 \text{ nm}$  (la présence de certaines raies  $H_2O$  dans la gamme spectrale d'intégration n'est pas considérée pour le moment);

Dans ces conditions, la puissance optique, en Watt, du signal lidar Raman hydrogène reçu à  $t_0$  sur le détecteur s'écrit (adapté de [Mea84]) :

$$P_{H_2}(t_0) = \frac{c}{2} E_L \xi(z_0) \beta_{\pi, H_2}(z_0) \frac{A_{pup}}{z_0^2} \left[ T_{\lambda_L}^{opt} T_{\lambda_L}^{atm}(z_0) \right] \left[ T_{\lambda_{H_2}}^{opt} T_{\lambda_{H_2}}^{atm}(z_0) \right] \quad \text{Eq.3.44}$$

et dépend des paramètres instrumentaux suivants :

- $E_L$  est l'énergie de l'impulsion laser émise (J)
- $\beta_{H_2}$  est le coefficient de rétrodiffusion Raman du gaz  $H_2$  ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ )
- $A_{pup}$  est la surface effective de la pupille collectrice ( $\text{m}^2$ )
- $z_0$  est la distance moyenne parcourue (m) par l'impulsion au temps  $t_0/2$
- $\xi(z_0)$  est le rendement direct du lidar à la distance  $z_0$  (détaillé au paragraphe 3.3.4).
- $T_{\lambda_L}^{opt}$  est la transmission instrumentale, à l'émission, à la longueur d'onde du laser  $\lambda_L$
- $T_{\lambda_{H_2}}^{opt}$  est la transmission instrumentale à la réception à la longueur d'onde Raman  $\lambda_{H_2}$
- $T_{\lambda_L}^{atm}(z_0)$  et  $T_{\lambda_{H_2}}^{atm}(z_0)$  sont les transmissions de l'atmosphère aux longueurs d'onde  $\lambda_L$  et  $\lambda_{H_2}$  sur la distance  $z_0$ . Pour un milieu homogène dont le coefficient d'extinction est  $\alpha_{ext}$  (en  $\text{m}^{-1}$ ), la transmission sur une distance  $z_0$  est donnée par l'équation de Beer-Lambert suivante :

$$T_{\lambda}^{atm}(z_0) = \exp(-\alpha_{ext}(\lambda) \cdot z_0)$$

L'équation bilan du signal lidar va nous permettre d'identifier les paramètres d'influence qui nous aideront à dimensionner les différents éléments du lidar Raman. Le TABLEAU 3.10 associe les termes de l'équation bilan aux paramètres du lidar qui impacteront les valeurs de ces termes et donc la puissance optique reçue par le détecteur.

	Élément du système	Paramètre de l'instrument concerné
$E_L$	Laser	Énergie du laser
$\beta_{\pi,H_2} = N_{H_2} \cdot \sigma_{\pi,H_2}$	N : Atmosphère $\sigma_{\pi,H_2}$ : Laser	Concentration des espèces (indépendant du lidar) Longueur d'onde du laser (car $\sigma_{\pi,H_2} \propto 1/\lambda_L^4$ )
$A_{pup}$	Télescope	Diamètre du télescope
$\xi(z_0)$	Laser/Télescope	Faisceau/Champ de vue/Obstruction du télescope
$T_{\lambda_L}^{opt}$	Optiques à l'émission	Transmission des optiques de mise en forme et de renvoi du faisceau laser
$T_{\lambda_{H_2}}^{opt}$	Optiques à la réception	Réflexion/Transmission du télescope et des filtres de l'analyseur spectral
$T_{\lambda}^{atm}$	Atmosphère	Distribution en aérosols de l'atmosphère des alvéoles (indépendant du lidar) Longueur d'onde du laser

TABLEAU 3.10 – Éléments du lidar ayant une influence sur la puissance optique Raman reçue

Avant de dimensionner les différents éléments, on cherche à déterminer l'ordre de grandeur du signal optique attendu pour un lidar Raman dont les caractéristiques sont basées sur la littérature. Les valeurs de ces paramètres seront corrigées dans la suite du chapitre suite à un dimensionnement approfondi, davantage justifié, adapté aux contraintes de l'application et correspondant aux caractéristiques de produits existants.

Pour cette application numérique on suppose un système similaire à celui décrit par Ninomiya et al. [Nin07] (présenté en fin de Chapitre 2) que l'on adapte aux contraintes géométriques des alvéoles de stockage.

Ainsi les valeurs pour les différents paramètres sont listées ci-dessous :

- Source laser :  $\lambda_L = 355$  nm et  $E_L = 60$  mJ. (Ainsi,  $\lambda_{H_2} = 416,15$  nm)
- Section efficace de rétrodiffusion Raman :  $\sigma_{\pi,H_2} = 6,48 \cdot 10^{-34}$  m<sup>2</sup>.sr<sup>-1</sup> (pour  $\lambda_L = 355$  nm)
- Télescope :  $D_{pup} = 10$  cm (limité par le jeu entre les colis) d'où,  $A_{pup} = 7,9 \cdot 10^{-3}$  m<sup>2</sup>
- Transmission des optiques :  $T_{\lambda_{H_2}}^{opt} = 0,26$  ( $= 0,29 \times 0,9$ ) et  $T_{\lambda_L}^{opt} = 0,9$
- Transmission atmosphérique : On suppose une atmosphère chargée en aérosols avec une visibilité de 5 km :  $\alpha_{ext}(\lambda = 355$  nm)  $\approx 1,21$  km<sup>-1</sup> [Pat89]. En première approximation, une transmission atmosphérique identique aux longueurs d'onde  $\lambda_L$  et  $\lambda_{H_2}$  est considérée. D'où,  $T_{\lambda_{H_2}}^{atm} \approx T_{\lambda_L}^{atm} = \exp(-1,21 \cdot 10^{-3} \cdot z_0)$ .
- Deux distances sont considérées :  $z_0 = 200$  m et  $z_0 = 500$  m. La première correspond à la distance où le signal lidar est proche de son maximum (dû en partie au profil de la fonction de recouvrement cf paragraphe 3.3.4) et la seconde est la portée maximale dans les alvéoles et donc la zone où le signal est le plus faible. Cela permet donc d'anticiper la dynamique de la puissance optique reçue.
- Pour ces deux distances, on considère un rendement direct du lidar à son maximum :  $\xi(z_0) = 1$ .

Pour effectuer ce calcul on considère dans un premier temps une valeur de rapport de mélange d'H<sub>2</sub> de 1% dans l'air (choisie de façon arbitraire entre le minimum à détecter 0,05% (500ppm) et la LIE de 4% dans l'air). Dans les conditions atmosphériques normales, ce rapport

de mélange correspond à une concentration de  $N_{H_2} = 2,48.10^{23}$  molécules.m<sup>-3</sup>. En utilisant l'Eq.3.44, l'ordre de grandeur de la puissance optique reçue pour le signal Raman hydrogène vaut alors :

$$P_{H_2}(z_0 = 200 \text{ m}) = 40 \text{ pW}$$

$$P_{H_2}(z_0 = 500 \text{ m}) = 3 \text{ pW}$$

L'intensité de ce signal lidar est extrêmement faible. Pour mieux s'en rendre compte, on peut calculer la quantité  $N_{H_2}^{ph}(z_0)$  qui correspond au nombre de photons reçus pour une case distance de longueur  $\Delta z = 3 \text{ m}$  centrée à la distance  $z_0$ . Pour simplifier l'écriture, on considère que la puissance optique est constante sur la longueur de la case distance. Par conséquent, l'expression de ce nombre de photons par case distance est :

$$N_{H_2}^{ph}(z_0) = \frac{E_{H_2}(z_0)}{h\nu_{H_2}} = \frac{E_{H_2}(z_0) \cdot \lambda_{H_2}}{hc} = \frac{P_{H_2}(z_0) \cdot \Delta t \cdot \lambda_{H_2}}{hc} \quad \text{Eq.3.45}$$

Le TABLEAU 3.11 regroupe les valeurs de ce nombre de photons par case distance pour les deux distances considérées et pour les rapports de mélange en H<sub>2</sub> minimum et maximum qu'on l'on souhaite mesurer : 0,05% et 4%, ainsi que pour la valeur intermédiaire 1%. Pour cette dernière, l'ordre de grandeur du niveau de signal lidar attendu est de l'ordre d'un photon par case distance. Un tel niveau de signal montre la difficulté de la mesure et donc le besoin à la fois d'un système de détection efficace, d'un laser de relativement forte énergie, et d'une accumulation sur de nombreux tirs pour obtenir un signal exploitable. Compte tenu du niveau de signal, un système de comptage de photons devrait être plus approprié pour la détection. Par la suite, le flux optique reçu sera donc davantage exprimé en photons par unité de temps (ou de distance) plutôt qu'avec une puissance optique en Watt.

Rapport de mélange en H <sub>2</sub> Concentration (molécules.m <sup>-3</sup> )	0,05% (500 ppm) (1,2.10 <sup>22</sup> )	1 % (2,5.10 <sup>23</sup> )	4 % (9,9.10 <sup>23</sup> )
Nombre de photon max (z <sub>0</sub> = 200 m) par case distance de 3 m (20 ns)	~ 0,1	~ 2	~ 7
Nombre de photon min (z <sub>0</sub> = 500 m) par case distance de 3 m (20 ns)	~ 0,01	~ 0,1	~ 0,5

TABLEAU 3.11 – Ordre de grandeur du nombre de photons par case distance pour différentes concentration d'hydrogène.

### 3.3 Dispositif d'émission et de réception

#### 3.3.1 Choix de la source laser du lidar Raman

Dans cette section on cherche à préciser les caractéristiques du laser nécessaire pour satisfaire nos besoins suivant les critères suivants : la compacité et la robustesse du laser, la classe de laser, la durée d'impulsion, la longueur d'onde et la géométrie du faisceau. Une fois ces caractéristiques définies, le choix d'une source laser répondant aux exigences de notre application sera possible.

- **Compacité et robustesse du laser**

Le système lidar déployé dans la zone de manutention pour la mesure doit s'intégrer dans l'environnement multi-instrumenté des alvéoles de stockage. L'espace étant limité, le lidar et donc le laser doivent être le moins encombrant possible. De plus, le besoin d'adresser plusieurs lignes de visée implique un système mobile et donc des éléments robustes, peu sensibles aux vibrations. Finalement, le laser doit nécessiter peu de maintenance et être utilisable facilement.

Les sources impulsionnelles de type Nd:YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme) sont très utilisées dans le domaine des lidars Raman. Elles ont l'avantage de posséder une grande maturité technologique leur permettant notamment d'être à la fois compact et robuste. Ces caractéristiques en font des sources privilégiées dans les applications où la maintenance n'est également pas possible comme pour les systèmes spatiaux (davantage contraignants).

Pour la suite, on se basera sur le choix d'un laser Nd:YAG impulsionnel commercial pour définir les autres caractéristiques de la source.

- **Régime d'utilisation du laser**

Pour une même puissance optique moyenne délivrée on peut considérer de façon simplifiée deux régimes d'utilisations liés à l'énergie et la cadence du laser : Le régime basse cadence – haute énergie (BC-HE) d'une part et le régime haute cadence – basse énergie (HC-BE) d'autre part. Pour les sources Nd:YAG commerciales, le régime BC-HE correspond typiquement à une cadence de quelques dizaines de Hz associée à des impulsions de plusieurs dizaines de mJ. Pour le régime HC-BE, une cadence de plusieurs dizaines de kHz et des impulsions de l'ordre d'une centaine de  $\mu\text{J}$  sont considérées.

Le régime HC-BE permet l'utilisation de puissances crêtes limitées réduisant ainsi le risque de dommage des éléments optiques du système. Par exemple, dans le cas où une interface fibrée serait finalement privilégiée, ce genre de régime serait plus approprié pour la propagation dans une fibre optique. Néanmoins, le niveau du signal lidar obtenu pour un tir laser serait plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que celui calculé dans le paragraphe précédent. La détection déjà délicate le serait davantage compte tenu de la sensibilité des mesures aux différents bruits.

Le régime BC-HE est généralement privilégié dans le domaine des lidars Raman car il permet d'avoir un rapport signal à bruit acceptable malgré la faible efficacité de l'effet Raman. Le pompage par lampes flash utilisé dans ce régime est néanmoins moins robuste que le pompage par diodes laser souvent employé dans le régime haute cadence et basse énergie.

Dans le but de limiter les contraintes sur la chaîne de détection, un régime faible cadence et forte énergie est donc préféré pour le choix du laser Nd :YAG. Le rapport signal à bruit par tir est donc maximisé de cette façon et la faiblesse de la cadence peut toujours être compensée par une accumulation plus longue dans un premier temps.

- **Durée d'impulsion**

Dans le paragraphe 3.2 précédent, on a montré que la durée d'impulsion avait un impact sur la résolution spatiale du lidar le long de la ligne de visée. En effet, cette dernière est donnée par  $\Delta z \approx c(\tau_d + \tau_L)/2$  où  $\tau_L$  est la durée de l'impulsion laser (largeur à mi-hauteur) et  $\tau_d$  est le temps d'intégration du détecteur ( $\tau_d \approx 1/3B_h$  lorsque ce temps d'intégration est limité par la bande passante  $B_h$  du détecteur). Si l'on néglige dans un premier temps la contribution du détecteur, une résolution spatiale de 3 m impose que la largeur à mi-hauteur de l'impulsion soit inférieure à 20 nanosecondes. Pour assurer une totale indépendance des signaux lidar pour deux colis adjacents et afin de relâcher un peu de contrainte sur la vitesse de réponse du détecteur, il semble prudent de prendre une certaine marge. Ainsi, le critère retenu sur la largeur à mi-hauteur est  $2\tau_L < 2\Delta z/c$ , c'est à dire ici  $\tau_L < 10$  ns.

- **Longueur d'onde**

Le choix de la longueur d'onde du laser est un élément capital, car il a un impact à la fois sur les caractéristiques du laser, sur l'efficacité de l'interaction de lumière avec les molécules de l'atmosphère et sur la capacité de détection du signal Raman. Ces différents éléments vont être considérés pour effectuer ce choix dans le but de maximiser le niveau du signal Raman mesuré.

- L'énergie par impulsion du laser en fonction de la longueur d'onde

Pour un laser de type Nd :YAG, la longueur d'onde fondamentale est de 1064 nm, dans l'infrarouge. A partir de celle-ci d'autres longueurs d'onde peuvent être générées au moyen de modules permettant une conversion vers les différentes fréquences harmoniques. Ainsi, les longueurs d'onde 532 nm et 355 nm sont régulièrement proposées dans des systèmes commerciaux toujours robustes et compacts. Les quatrièmes (266 nm) et cinquièmes (213 nm) harmoniques sont plus rarement proposées.

Le processus de conversion ne permet pas un transfert de toute l'énergie vers les fréquences harmoniques. Pour les sources commerciales, on observe typiquement que cette décroissance de l'énergie par impulsion est approximativement d'un facteur 2 à 532 nm et d'un facteur 3 à 355 nm. La chute est plus drastique aux 4èmes (facteur entre 6 et 10) et 5èmes harmoniques (plus d'un facteur 20). De plus, de façon intrinsèque au processus de conversion, le nombre de photons par impulsion décroît avec l'ordre de l'harmonique à énergie constante.

Si l'intensité du signal lidar ne dépendait que de l'énergie par impulsion, la fréquence fondamentale à 1064 nm permettrait de maximiser le signal. Néanmoins, d'autres critères influent sur le niveau du signal lidar mesuré et pour trouver la longueur d'onde optimale il faut les considérer également.

- La section efficace Raman en fonction de la longueur d'onde

Il a été montré dans le Chapitre précédent que la section efficace de rétrodiffusion Raman  $\sigma_\pi$  est proportionnelle à la puissance quatrième du nombre d'onde et donc à  $\lambda^{-4}$ . La puissance optique du signal lidar étant proportionnelle à  $\sigma_\pi$  on s'attend donc à avoir la même dépendance en longueur d'onde pour ce dernier. Néanmoins, comme évoqué à l'issue du calcul de l'ordre de grandeur du signal optique, la faiblesse du signal tend à privilégier le comptage de photon pour la détection. L'énergie d'un photon étant  $E = h\nu = hc/\lambda$ , le flux de photons rétrodiffusés est donc proportionnel à  $\lambda^{-3}$ . Ainsi, à nombre égal de photons incidents, l'excitation d'un gaz à la longueur d'onde 532 nm, 355 nm, 266 nm et 213 nm va respectivement générer 8 fois, 27 fois, 64 fois et 125 fois plus de photons Raman que pour une excitation à la longueur d'onde fondamentale à 1064 nm.

- La transmission atmosphérique

Ces tunnels souterrains que sont les alvéoles de stockage risquent par nature d'être très poussiéreux. La ventilation et le déplacement de colis à l'intérieur de celles-ci peuvent participer à la mise en suspension de particules. Ainsi, il est fort probable que l'atmosphère des alvéoles présente des concentrations élevées de poussières. Sur des distances de propagation de l'ordre de 500 m, la transmission atmosphérique aux différentes longueurs d'onde est donc un paramètre à également prendre en compte. L'atténuation provient d'une part de la diffusion Rayleigh sur les molécules (également proportionnelle à  $\lambda^{-4}$ ) et d'autre part, de façon dominante ici, de l'atténuation par les poussières/aérosols rencontrés.

En l'absence d'informations détaillées sur la composition en poussières et aérosols des alvéoles, un modèle dit « Urbain » d'aérosols de la base de données OPAC est considéré ici. Cette base est communément utilisée dans le domaine des lidars atmosphériques. Ce modèle urbain consiste en un mélange d'aérosols (solubles dans l'eau, non solubles, et suies) avec une concentration totale de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dans le TABLEAU 3.12 on rassemble les coefficients d'extinction  $\alpha_{ext}$  (en  $\text{m}^{-1}$ ) calculé pour différentes longueurs d'onde afin d'en déduire la transmission atmosphérique aller/retour  $T = \exp(-2\alpha_{ext}z)$  (on suppose la transmission identique à la longueur d'onde laser et à la longueur d'onde Raman pour simplifier le calcul ici).

On constate que la transmission est d'autant plus faible que la longueur d'onde est courte. Ainsi, alors qu'une transmission de 88% est atteinte pour la longueur d'onde fondamentale, seulement la moitié du signal est obtenue pour une longueur d'onde excitatrice à 355 nm et un quart pour la cinquième harmonique à 213 nm.

Longueur d'onde	$\alpha_{ext}$ -Rayleigh ( $\text{m}^{-1}$ )	$\alpha_{ext}$ - aerosols ( $\text{m}^{-1}$ )	$\alpha_{ext}$ -total ( $\text{m}^{-1}$ )	Transmission atmosphérique pour z=500 m
1064 nm	$0,75 \cdot 10^{-6}$	$130 \cdot 10^{-6}$	$131 \cdot 10^{-6}$	0,88
532 nm	$12 \cdot 10^{-6}$	$370 \cdot 10^{-6}$	$380 \cdot 10^{-6}$	0,68
355 nm	$61 \cdot 10^{-6}$	$620 \cdot 10^{-6}$	$680 \cdot 10^{-6}$	0,51
266 nm	$192 \cdot 10^{-6}$	$770 \cdot 10^{-6}$	$960 \cdot 10^{-6}$	0,38
213 nm	$468 \cdot 10^{-6}$	$900 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,25

TABLEAU 3.12 – Transmission atmosphérique en fonction de la longueur d'onde pour un modèle d'aérosols dit « urbain » [Hes98].

En considérant ces trois derniers paramètres que sont l'énergie par impulsion, la section efficace et la transmission atmosphérique, on peut d'ores et déjà estimer l'évolution du nombre de photons arrivant sur le détecteur en fonction de la longueur d'onde choisie pour le laser. Dans le TABLEAU 3.13, le bilan des pertes et des gains normalisés à ceux de la longueur d'onde 1064 nm est calculé pour les différentes harmoniques d'un laser Nd :YAG.

On constate que pour maximiser le flux de photons qui arrive sur le détecteur, l'utilisation de la troisième harmonique (355 nm) est préférable et permet un gain d'un facteur 5 par rapport à l'utilisation de la fréquence fondamentale. Les longueurs d'onde 266 nm et 532 nm ne sont pas dénuées d'intérêt puisqu'elles permettent un gain d'un facteur 4 et 3 respectivement.

Longueur d'onde	Energie délivrée par impulsion	Gain en $\lambda^{-3}$ sur l'efficacité Raman	Perte en transmission pour z=500 m	Bilan sur le flux de photons rétrodiffusés reçu par le détecteur
1064 nm	1	1	1	1
532 nm	1/2	8	0,8	3,2
355 nm	1/3	27	0,6	5,4
266 nm	1/6	64	0,4	4,2
213 nm	1/20	125	0,3	1,9

TABLEAU 3.13 – Récapitulatif des gains/pertes (normalisé à 1064 nm) en fonction de la longueur d'onde du laser (base Nd :YAG).

- La sensibilité des détecteurs

La longueur d'onde 355 nm permet de maximiser le flux de photons arrivant sur le détecteur. Néanmoins, dans le choix de la longueur d'onde du laser il faut également prendre en compte la sensibilité du détecteur. En effet, ce paramètre va permettre de déterminer quel est le nombre de photons réellement pris en compte par le détecteur.

Pour des faibles signaux Raman (cas de faibles concentrations d'H<sub>2</sub> par exemple), une très bonne chaîne de détection et donc une forte sensibilité du détecteur à la longueur d'onde du signal rétrodiffusé sont nécessaires. Le tableau suivant récapitule les meilleures sensibilités pour des détecteurs permettant le comptage de photon : les PMTs (Photomultiplicateur à tube) et les SiPMs (Photomultiplicateur à Silicium) pour différentes longueurs d'onde chez Hamamatsu et SensL (ils seront davantage détaillés dans le paragraphe 3.4.2). On exclue ici la longueur d'onde 1064 nm, pour laquelle il n'existe actuellement quasiment pas d'offre en comptage de photon.

		PMT - Photon counting	SiPM - Photon Counting	
		Hamamatsu	Hamamatsu	SensL
$\lambda_L$ (nm)	$\lambda_{H_2}$ (nm)	Sensibilité ( $s^{-1}, pW^{-1}$ )	Photon Detection Efficiency - PDE	Photon Detection Efficiency - PDE
532	683,2	$4,0 \cdot 10^5$	20%	10%
355	416,2	$6,1 \cdot 10^5$	43%	41%
266	299,1	$3,9 \cdot 10^5$	1%	3%

TABLEAU 3.14 – Efficacité de détection à la longueur d'onde Raman en fonction de la longueur d'onde laser pour des détecteurs fonctionnant à très faible flux optique.



La sensibilité et l'efficacité de détection de ces détecteurs sont maximales dans le cas d'une longueur d'onde d'excitation à 355 nm. Le gain apporté sur le flux détcté de photons par l'utilisation de cette longueur d'onde est donc intensifié par rapport aux autres longueurs d'onde. On peut également noter que pour les SiPMs, une longueur d'onde d'excitation de 266 nm ne permet qu'une efficacité de détection de quelques pourcents aux longueurs d'onde Raman.

#### - La sécurité oculaire

Dans le cadre de notre application, la sécurité oculaire est une contrainte relativement secondaire. En effet, le but de ce système est de permettre un fonctionnement sans présence humaine et donc sans danger oculaire. Néanmoins, cet aspect est important lorsque l'on considère un démonstrateur avec utilisation en extérieur dans un premier temps.

Suivant la longueur d'onde, le faisceau laser n'est pas transmis de la même manière à travers l'œil et les dommages sont différents. L'énergie maximale permise (EMP) à l'œil nu en fonction de la durée d'impulsion et de la longueur est régie par la norme NF EN 60825-1. Typiquement, pour une impulsion de quelques nanosecondes, l'EMP est maximale (quelques dizaines de  $J/m^2$ ) pour les harmoniques se trouvant dans l'UV (355, 266 et 213 nm) avec un léger avantage pour celle à 355 nm. Les EMP pour les longueurs d'onde à 1064 nm et 532 nm sont plusieurs ordres de grandeurs inférieures, n'autorisant donc qu'une exposition faible.

#### - Bilan

Au vu de l'étude de ces critères, la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_L = 355$  nm est la plus appropriée pour le développement de ce lidar Raman destiné au sondage des alvéoles de stockage. Elle permet d'une part de maximiser le flux de photons Raman arrivant sur le détecteur en prenant en compte le compromis entre l'énergie laser délivrée, le gain en  $\lambda^{-3}$  du flux de photons et la transmission atmosphérique. D'autre part, une meilleure efficacité de détection de ces photons est atteinte à cette longueur d'onde pour les systèmes permettant le comptage de photons telle que la technologie SiPM. Finalement, la meilleure sécurité oculaire est également atteinte pour cette troisième harmonique du laser Nd :YAG.

#### • **Qualité spatiale du faisceau laser**

L'enjeu ici est d'avoir une qualité spatiale du faisceau laser suffisante pour permettre à ce dernier d'être compris dans le jeu entre les colis de l'alvéole de stockage. Cette spécification est importante d'autant plus que le besoin est exigeant. On rappelle qu'un diamètre maximal de faisceau de 3 cm sur 80 m pour les alvéoles HA est nécessaire (TABLEAU 1.2). Pour les alvéoles MA-VL, on part du principe que le jeu est de 10 cm sur les 500 m (jeu spécifié 10-15 cm). Ainsi, si le jeu est à terme de 15 cm, une marge sera disponible pour les réglages d'alignement (à l'inverse, réduire la taille du faisceau à 10 cm après un dimensionnement pour 15 cm n'est pas forcément possible).

Pour un faisceau laser collimaté, l'évolution du rayon lors de sa propagation est donnée par :

$$w(z) = \sqrt{w_L^2 + (\vartheta_L \cdot z)^2} \quad \text{Eq.3.46}$$

où  $\vartheta_L$  est la demi-divergence du faisceau laser et  $w_L$  son « waist » (rayon à  $1/e^2$  en intensité mesuré au col du faisceau gaussien, c'est-à-dire ici à l'émission). En bout d'alvéole de longueur  $L$ , le rayon d'un faisceau vaut alors :

$$w(z = L) = w_{end} = \sqrt{w_L^2 + (\vartheta_L \cdot L)^2} \approx \vartheta_L L \quad \text{Eq.3.47}$$

En première approximation, pour que le rayon du faisceau soit inférieur à la moitié du jeu entre les colis, la demi-divergence du faisceau laser doit être inférieure à 0,1 mrad dans les alvéoles MA-VL et 0,19 mrad dans les alvéoles HA. Malheureusement, l'ordre de grandeur de la demi-divergence des lasers commerciaux de régime haute énergie et basse cadence n'est que rarement inférieure à 0,5 mrad.

Afin de remédier à ce problème, une mise en forme de faisceau est nécessaire. En effet, en élargissant le faisceau, la divergence de celui-ci diminue d'un même facteur. Le grandissement  $x$  est défini par  $x = w_{pup}/w_L = \vartheta_L/\vartheta_{pup}$  où  $w_{pup}$  et  $\vartheta_{pup}$  sont respectivement le waist et la demi-divergence du faisceau sur la pupille émettrice, après mise en forme de celui-ci.

En plus de cette mise en forme, une légère focalisation du faisceau laser à l'intérieur des alvéoles permettrait d'obtenir des conditions encore moins restrictives sur le choix du laser. L'évolution du rayon d'un faisceau focalisé lors de sa propagation est donnée par (adapté de [Val05] pp. 50-51) :

$$w(z) = \sqrt{w_{pup}^2 \left(1 - \frac{z}{z_{dist}}\right)^2 + (\vartheta_{pup} \cdot z)^2} \quad \text{Eq.3.48}$$

où  $z_{dist}$  est la distance pour laquelle on cherche à minimiser la taille du faisceau. Dans notre cas on cherche à minimiser le faisceau en bout d'alvéole donc  $z_{dist} = L$ . Cette distance est différente de la distance de focalisation qui se fait en amont. En bout d'alvéole, le rayon d'un faisceau focalisé de façon à minimiser le rayon en ce point vaut alors :

$$w_{end} = \vartheta_{pup} \cdot L = \frac{\vartheta_L w_L}{w_{pup}} \cdot L = \frac{BPP}{w_{pup}} \cdot L \quad \text{Eq.3.49}$$

où BPP est le Beam Parameter Product (en mm.mrad), lié à la qualité de faisceau et correspondant au produit du rayon du faisceau (mesuré au waist) et de la demi-divergence du faisceau (mesuré en champ lointain). L'avantage d'utiliser ce paramètre est qu'il est conservé durant la mise en forme du faisceau  $BPP = \vartheta_L \cdot w_L = \vartheta_{pup} \cdot w_{pup}$ . De plus il permet de s'affranchir du grandissement dans le calcul et peut se calculer immédiatement à partir des spécifications fournies par les fabricants de laser. Sur la FIGURE 3.46 est représentée l'évolution du rayon du faisceau en bout d'alvéole en fonction du BPP et du rayon du faisceau à l'émission. En trait blanc est tracée la limite acceptable pour laquelle le rayon du faisceau en bout d'alvéole est égal à la

moitié du jeu disponible entre les colis. Cette limite tient compte de la stabilité de pointé du laser (typiquement  $\sim 50 \mu\text{rad}$  réduit du même facteur que la divergence par la mise en forme).

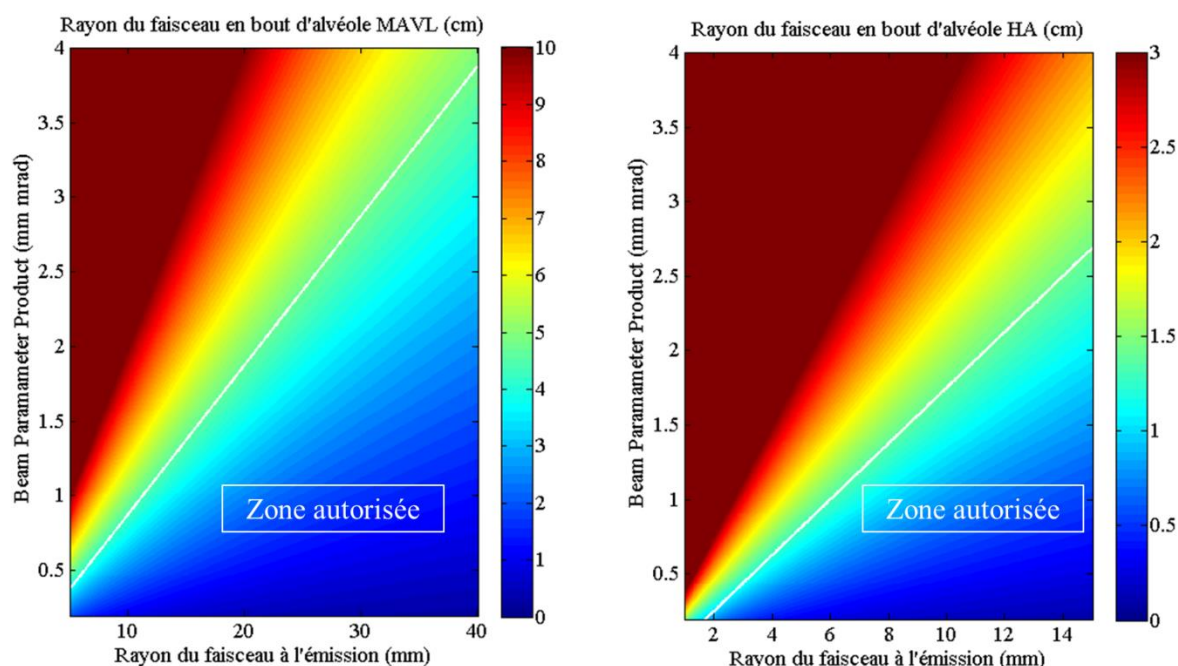


FIGURE 3.46 – Rayon du faisceau (focalisé) en bout d'alvéole en fonction du rayon du faisceau à l'émission et de son Beam Parameter Product pour (à gauche) une alvéole MA-VL et (à droite) une alvéole HA.

Ces courbes permettent de voir si un laser donné possède un BPP suffisant pour répondre au besoin géométrique d'une application Lidar dans les alvéoles, et si oui, quel est le domaine acceptable de rayon de faisceau à l'émission. On peut fixer une limite supérieure de ce rayon à l'émission justifiée par le fait que plus le faisceau est large à l'émission, plus le diamètre du miroir de renvoi sur la ligne de visée est important et plus l'aire d'obstruction du miroir primaire du télescope est conséquente, réduisant le rendement de la collection du signal optique. Typiquement, il semble raisonnable d'éviter une aire d'obstruction supérieure à 25% du total, et donc de choisir un rayon de faisceau à l'émission inférieur à la moitié du rayon du télescope (soit  $w_{pup} \lesssim 25 \text{ mm}$  en alvéole MA-VL et  $w_{pup} \lesssim 7,5 \text{ mm}$  en alvéole HA). En tenant compte de ces considérations, on peut établir les spécifications suivantes, portant sur le Beam Parameter Product (BPP) du laser :

- en alvéole MA-VL :  $\text{BPP} \lesssim 2 \text{ mm.mrad}$
- en alvéole HA :  $\text{BPP} \lesssim 1,25 \text{ mm.mrad}$

Ces valeurs sont des limites supérieures préférables mais ne constituent en aucun cas des limites infranchissables. En effet, un BPP légèrement supérieur ne rendrait pas le système inopérant mais impliquerait un faisceau à l'émission légèrement plus large et donc un rendement de collection du signal légèrement plus faible.

• **Choix du laser**

Au regard des différents paramètres mis en évidence dans cette étude et d'une analyse du marché des lasers commerciaux, le laser Ultra-100 de Quantel a été retenu pour notre système lidar. Les principales spécifications de ce laser sont rassemblées dans le TABLEAU 3.15.

Paramètre laser	LASER QUANTEL ULTRA 100	Valeur recommandée	
Longueur d'onde	355 nm (1064 nm et 532 nm disponible)	355 nm	
Durée d'impulsion	5,5 ns à 355 nm	<10 ns	
Énergie par impulsion	30 mJ	Plusieurs dizaines de mJ	
Cadence	20 Hz	La plus élevée possible	
Demi-divergence	<0,75 mrad	MA-VL	HA
Diamètre de faisceau	4 mm		
BPP	<1,5 mm.mrad	≤2 mm.mrad	≤1,25 mm.mrad
Stabilité de pointé	<50 µrad	La plus faible possible	

TABLEAU 3.15 – Spécifications du laser Quantel-Ultra 100 et celles souhaitées pour répondre aux besoins de notre application.

Ce laser répond quasiment à toutes les recommandations issues de notre étude. Le seul critère qui ne correspond pas tout à fait à la valeur recommandée est le BPP dans le cas des alvéoles HA, ce qui va impacter la possibilité de maintenir le faisceau laser dans le jeu disponible dans les alvéoles. Il sera donc nécessaire soit d'agrandir le faisceau à l'émission altérant légèrement le rendement de collection du signal, soit d'utiliser un laser d'une qualité de faisceau supérieure spécialement pour les alvéoles HA mais qui serait potentiellement moins énergétique ou plus couteux. Il est important de noter pour le système lidar que de par son design, le laser Quantel Ultra-100 est particulièrement robuste, fiable et peu encombrant. D'un point de vue financier, son coût à l'achat est faible, tout comme son coût de maintenance.

Durant notre analyse de marché, notre attention s'est attardée sur deux autres lasers : le Q-smart de Quantel et le Spitlight DPSS-100 d'Innolas. Les spécifications du Q-smart sont relativement similaires à celles du laser Ultra 100 cependant il dispose d'un design modulaire qui le rend plus encombrant et vraisemblablement moins robuste et donc moins adapté à un système lidar dont l'utilisation se ferait hors laboratoire sur un système mobile. Le Spitlight DPSS-100 d'Innolas se différencie des deux autres lasers en particulier par sa cadence à 100 Hz. Il permettrait donc une mesure atteignant les mêmes précisions dans un temps 5 fois plus court. Néanmoins, ce laser, au poids et à l'encombrement plus important, a un coût d'achat 2,6 fois plus élevé ce qui est un frein non négligeable. Pour un démonstrateur, le laser Ultra-100 est donc suffisant pour effectuer les mesures. Si le temps de mesure s'avère être à terme un paramètre critique dans l'obtention des performances souhaitées, le passage au laser Spitlight DPSS-100 pourrait être envisagé.

### 3.3.2 Système de réception du signal Raman diffusé

Le dispositif de réception est composé d'une pupille d'entrée pour collecter le flux lumineux rétrodiffusé par les molécules de l'atmosphère des alvéoles. Cette pupille permet également de focaliser le rayonnement vers un diaphragme de champ, qui limite le champ de vue du récepteur.

Le dispositif de réception choisi pour notre système lidar est un télescope de Newton. Ce dispositif, composé de deux miroirs, de par son fonctionnement en réflexion permet d'éviter les aberrations chromatiques. Ce problème est présent dans les dispositifs basés sur la réfraction tels que les lunettes astronomiques et peut être gênant lors de l'utilisation de plusieurs longueurs d'onde. Le télescope de Newton possède un rapport  $f/D$  ( focale/diamètre) de son miroir primaire plus grand que celui du télescope de Cassegrain. Cette caractéristique rend la collimation du télescope de Newton moins sensible aux petits déplacements de la mécanique de réglage et en fait un télescope plus stable que le Cassegrain. De plus, l'obstruction nécessaire au Cassegrain est généralement plus grande, réduisant ainsi la quantité de signal collectée.

Dans le cas d'un télescope de Newton, la pupille collectrice est un miroir parabolique dit miroir primaire du télescope. Le diamètre de ce dernier est choisi le plus grand possible afin d'augmenter la quantité de signal collecté et donc améliorer les performances. Néanmoins, l'encombrement et surtout le coût étant croissants avec son diamètre, il faut éviter de le surdimensionner et trouver le diamètre optimal. Pour notre application dans les alvéoles, c'est le jeu disponible entre les colis qui limite le diamètre du télescope. En effet, pour une alvéole remplie, un diamètre plus grand que le jeu est inutile (dans l'axe horizontal) car la présence de colis agit comme un masque bloquant tout rayonnement qui arrive avec un angle plus important. Ainsi, le diamètre du miroir primaire est limité à 3 cm pour les alvéoles HA et à 15 cm pour les alvéoles MA-VL. En effet, pour le télescope la valeur supérieure de l'incertitude sur le jeu entre les colis (10-15 cm) est considérée pour ne pas perdre de signal quel que soit le jeu final. Dans le cas d'un jeu plus étroit, cela aura seulement pour effet d'avoir une zone non-utilisée sur le miroir.

Comme évoqué au début de ce chapitre, le dimensionnement du lidar est effectué en priorité en vue d'un sondage entre les colis dans les alvéoles MA-VL. Ainsi le miroir primaire du télescope, fourni par CVI Melles Griot, possède un diamètre de 152,4 mm ouvert à  $f/4$  correspondant à une focale de 609,6 mm. Un traitement haute réflexion ( $R > 99\%$ ) large bande (385-420 nm) est appliqué sur ce miroir afin de maximiser la réflexion aux longueurs d'onde Raman. Le miroir secondaire disposé à  $45^\circ$  permet de renvoyer le signal rétrodiffusé à  $90^\circ$  de l'axe optique. Il s'agit d'un miroir elliptique plan de 25 mm de petit axe avec un traitement large bande ( $R \geq 98\%$  @385-750 nm) de Thorlabs.

Le signal est ensuite collecté par une fibre optique multimode qui sert d'une part de diaphragme de champ et d'autre part à rediriger le signal Raman vers l'analyseur spectral. L'utilisation d'une fibre optique permet de désolidariser l'analyseur spectral du dispositif d'émission/réception donnant plus de souplesse à l'architecture du lidar. Un gain en compacité peut alors être envisagé en superposant les différents éléments du lidar dans une baie. Cette désolidarisation peut permettre également de simplifier l'adressage des différentes lignes de visées dans les alvéoles MA-VL en rendant mobile uniquement le dispositif d'émission et de réception et en conservant fixe le reste du système lidar. Le support de cette fibre optique est

positionné sur une platine de translation de précision afin de pouvoir faire varier la distance de mise au point du télescope.

### 3.3.3 Configuration du dispositif d'émission et de réception

La configuration choisie, représentée sur la FIGURE 3.47, est un lidar bistatique, c'est-à-dire que la pupille d'émission est différente de la pupille de réception, et coaxial, ce qui permet de maximiser la zone spatiale de recouvrement du faisceau laser et du champ de vue du télescope.

Pour ce faire, l'énergie du faisceau laser est tout d'abord contrôlée et ajustée au moyen d'une lame demi-onde et d'un polariseur de Glan permettant de faire varier l'énergie suivant la loi de Malus. De plus, en reliant l'énergie de la fuite du polariseur de Glan à l'énergie transmise, il est possible de suivre l'énergie du faisceau laser émise par le lidar. Le faisceau laser est ensuite mis en forme grâce à un système de deux lentilles (plan concave de focale -25 mm et plan convexe de focale 200 mm) permettant d'agrandir le faisceau d'un facteur huit. La première lentille est placée sur une platine de translation millimétrique permettant de faire varier légèrement la distance entre les deux lentilles et donc focaliser le faisceau laser à différentes distances. Le faisceau laser est finalement redirigé à l'aide de deux miroirs de façon à être coaxial à l'axe optique du télescope. Les paramètres du faisceau émis et du récepteur sont récapitulés dans le TABLEAU 3.16.

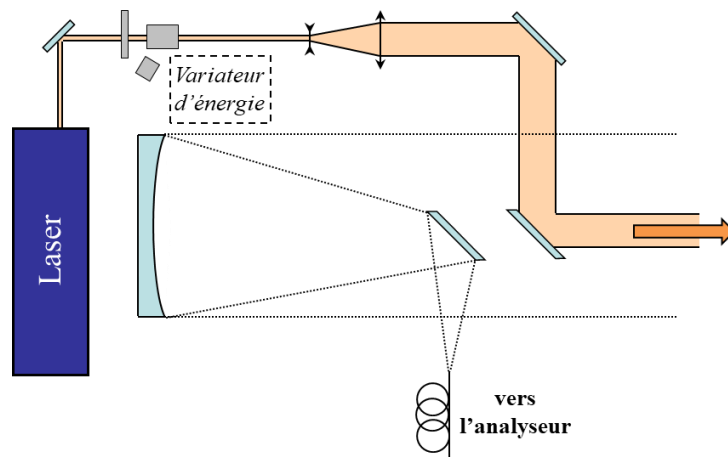


FIGURE 3.47 – Schéma du dispositif d'émission et de réception du lidar Raman

En parallèle de ce dispositif est ajoutée une diode laser à 532 nm qui, une fois couplée à la fibre optique de collection, permet de visualiser le champ de vue du télescope et de faciliter l'alignement des deux axes optiques.

Diamètre miroir primaire	152,4 mm
Focale miroir primaire	609,6 mm
Diamètre miroir obstruction centrale	38 mm
Diamètres de fibre utilisés	200 $\mu\text{m}$ /400 $\mu\text{m}$
Champ de vue total en réception	330 $\mu\text{rad}$ /660 $\mu\text{rad}$
Diamètre du faisceau à l'émission	32 mm
Divergence totale du faisceau	190 $\mu\text{rad}$

TABLEAU 3.16 – Récapitulatif des paramètres du faisceau émis et du récepteur

### 3.3.4 Rendement direct du lidar

Le facteur géométrique  $\xi(z, \vec{\rho})$  (« geometrical form factor » en anglais) représente la probabilité (déterminée sur des considérations géométriques) qu'un rayon provenant de la position  $\vec{\rho}$  à la distance  $z$  du plan objet atteigne le détecteur, ou ici le cœur de la fibre de collection. On appellera ce facteur « rendement direct du lidar » par analogie avec la définition du rendement hétérodyne utilisé dans le domaine des lidars cohérents. Dans ce facteur est régulièrement inclus la fonction de recouvrement  $O(z)$  de l'aire du faisceau laser et du champ de vue du télescope. Néanmoins, étant donné que l'architecture lidar choisie est coaxiale, on peut considérer que cette fonction de recouvrement vaut toujours  $O(z) = 1$  en partant du principe que le faisceau laser est toujours compris dans le champ de vue du télescope.

Le rendement direct est alors dû d'une part au fait que le miroir primaire du télescope possède une obstruction centrale (miroir de renvoi et miroir secondaire) et d'autre part que la fibre optique (diaphragme de champ), plus petite que l'optique de réception, cause un phénomène de vignettage en champ proche. Ce phénomène de vignettage est illustré en FIGURE 3.48. Sur cette figure on peut voir que pour le point A, 100% du signal collecté par la pupille est restitué au point image A'. Pour le point B, seulement une fraction du signal collecté par la pupille est restituée au point image B'. Dans notre cas, cela signifie qu'une partie du signal n'est pas couplée dans la fibre optique et n'est donc pas transmise à l'analyseur spectral. Cette fraction du signal peut être assimilée à la fraction utile de la surface de la pupille  $S$ , qui correspond sur la figure à l'intersection de la pupille et du cercle rouge.

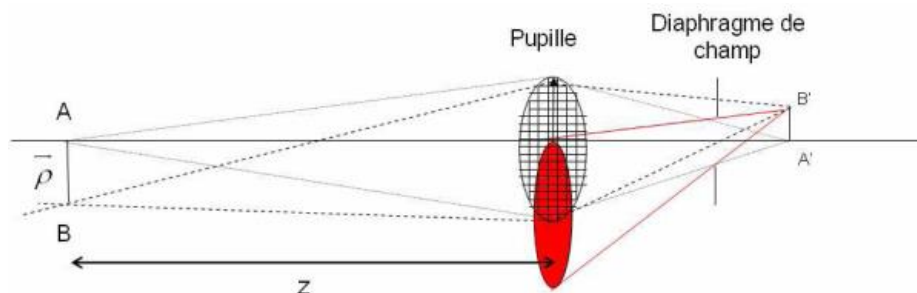


FIGURE 3.48 – Phénomène de vignettage d'un système optique. Suivant le point considéré, une fraction plus ou moins importante du flux collecté par la pupille parvient au cœur de la fibre optique. [Cez08]

Le calcul de cette surface utile  $S(z, \vec{\rho})$  peut se faire numériquement en réalisant un maillage de la pupille en petits éléments de surface et en déterminant le nombre de ces éléments compris dans le disque correspondant à la section, dans le plan de la pupille, du cône issu de B' et s'appuyant sur le contour du diaphragme.

Le dispositif d'émission/réception ayant été développé pour une configuration type alvéole MA-VL, on s'intéressera au calcul de cette surface uniquement pour ce type d'alvéole. Les valeurs des paramètres du faisceau émis et du récepteur sont données TABLEAU 3.16.

Le champ de vue nécessaire est de 15 cm de diamètre à 500 m de distance, soit un angle total de  $FOV = 300 \mu\text{rad}$ . Une fibre de collection de diamètre de cœur  $\Phi_{fib} = 200 \mu\text{m}$  donnant un champ de vue de  $FOV_f = \Phi_{fib}/f = 330 \mu\text{rad}$  est donc bien adapté à la géométrie des alvéoles.

La FIGURE 3.49 montre un exemple de calcul de la surface utile dans une configuration où le télescope fait la mise au point à 400 m. La surface représentée possédant une symétrie de

révolution autour de l'axe optique, elle peut être notée  $S(z, \rho)$  où  $\rho$  est la variable radiale scalaire définie par  $\rho = |\vec{\rho}|$ . On peut voir que la surface utile de la pupille est nulle en champ proche pour des distances inférieures à 50 m et maximale en champ lointain après 300 m (100% du signal reçu par la pupille est collecté, pas de phénomène de vignettage).

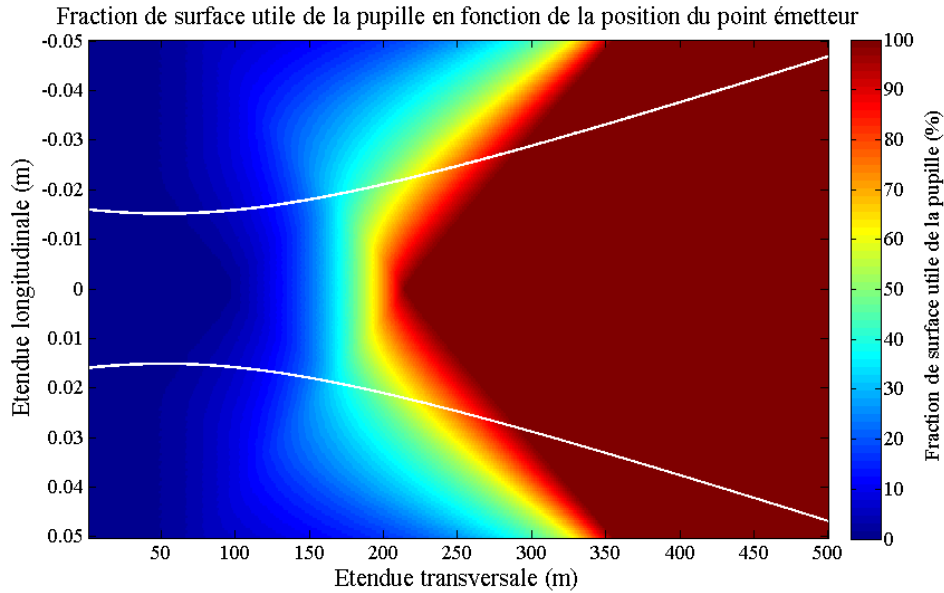


FIGURE 3.49 – Surface utile  $S(z, \vec{\rho})$  de la pupille (exprimée en code couleur en pourcentage de la surface réelle) en fonction des distances par rapport à l'axe optique et à la pupille de collection pour une mise au point du télescope à 400 m. Le faisceau laser est également représenté (trait blanc) en utilisant l'Eq.3.48 donnant une focalisation à 52 m.

En supposant une répartition uniforme de l'énergie laser sur un disque de rayon  $w$ , le rendement direct du lidar est alors obtenu de la façon suivante :

$$\xi(z) = \frac{1}{A_{pup} \pi w(z)^2} \int_0^w S(z, \rho) 2\pi \rho d\rho \quad \text{Eq.3.50}$$

Les courbes de rendement direct obtenues dans différentes configurations optiques sont illustrées en FIGURE 3.50. La courbe rose est le rendement direct du lidar associé à l'exemple montré en FIGURE 3.49 avec une mise au point du télescope à 400 m.



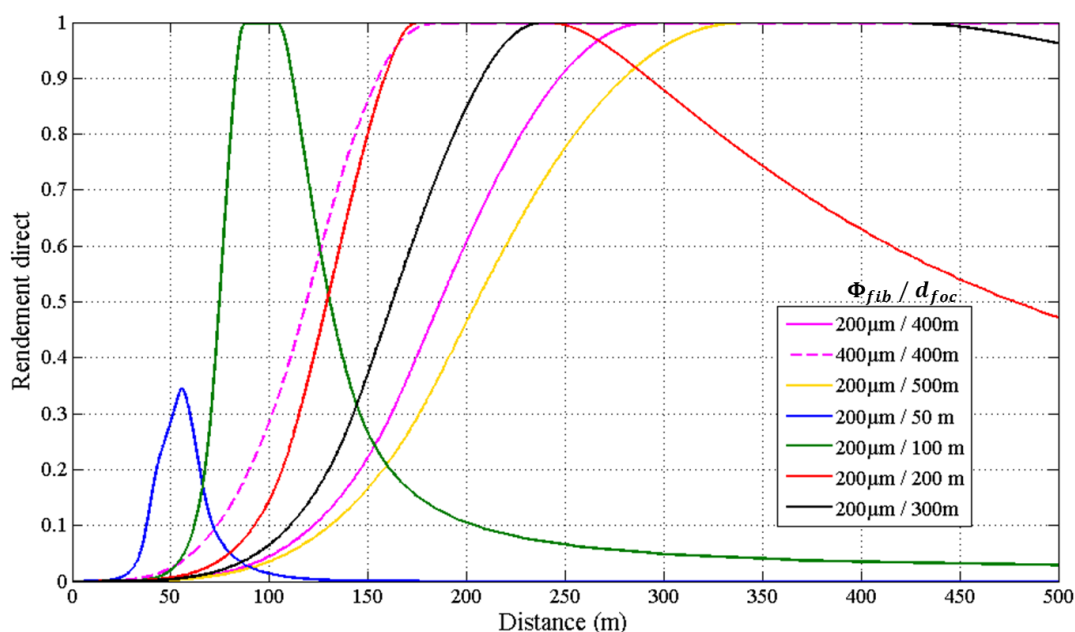


FIGURE 3.50 – Courbes de rendement direct obtenues en alvéole MA-VL pour une distance de mise en point ( $d_{foc}$ ) du télescope de 50 m, 100 m, 300 m, 400 m et 500 m.

Ce graphique montre que suivant la distance de mise au point, l'efficacité de collection du signal est optimisée pour une zone spécifique de l'espace. Il n'est donc pas possible d'obtenir un rendement direct élevé à la fois en champ proche et en champ lointain. Le signal lidar étant en partie décroissant en  $1/z^2$ , il est important de maximiser le rendement en bout d'alvéole. Ainsi, une mise au point à 400 m et 500 m permet de collecter 100% du flux à 500 m, avec un avantage pour la mise au point à 400 m qui permet d'obtenir un peu plus de signal en milieu d'alvéole.

Si l'on souhaite augmenter le rendement en début d'alvéole tout en conservant l'efficacité maximale en bout d'alvéole, on peut envisager de faire varier la distance de mise au point en plaçant la fibre de collection sur une platine de translation motorisée favorisant ainsi différentes zones de l'alvéole en fonction de la position de cette fibre. Pour cela, il est nécessaire que cette translation se fasse sans désalignement (le long de l'axe optique) et de manière répétable.

Une autre solution est d'agrandir le diamètre de cœur de la fibre de collection ce qui a pour effet de réduire le phénomène de vignettage. Sur la FIGURE 3.50 est ajoutée, en pointillé rose, la courbe de rendement direct pour une fibre de diamètre 400  $\mu\text{m}$  avec un télescope mis au point à 500 m. On peut voir qu'en effet le rendement direct atteint son maximum 100 m plus tôt qu'avec une fibre de 200  $\mu\text{m}$  (à 190 m contre 290 m), de plus un gain important sur l'efficacité de collection (et donc sur le niveau de signal) est obtenu pour les premiers 150 m. Généralement, augmenter le champ de vue du lidar en augmentant le diaphragme de champ a pour désavantage, en particulier en lidar Raman, de collecter davantage de flux parasites provenant du fond de ciel. Néanmoins, les alvéoles étant plongées dans l'obscurité, cet effet néfaste semble très limité.

## 3.4 L'analyseur spectral

### 3.4.1 Système de filtre/adressage des signaux Raman

Le spectre de rétrodiffusion Raman calculé dans le chapitre 2 montre que le signal collecté est spectralement riche. Pour calculer la contribution de chaque espèce d'intérêt il faut être capable de les discriminer. Pour ce faire, on utilise un dispositif d'analyse spectrale servant à adresser le signal Raman de chaque espèce sur un seul détecteur. Le schéma de cet analyseur spectral est représenté FIGURE 3.51.

Le faisceau provenant de la fibre optique du dispositif de réception est collimaté au moyen d'une lentille puis, afin de supprimer le signal important autour de la longueur d'onde laser (provenant de réflexions parasites, de la diffusion Cabannes-Mie et de la diffusion Raman rotationnelle), on utilise un filtre interférentiel F0 transmettant uniquement les longueurs d'onde supérieures à 364 nm (60 dB de réjection à 355 nm). Les différentes contributions Raman vibrationnelles sont ensuite séparées spatialement au moyen de miroirs dichroïques et filtrées spectralement au moyen de filtres interférentiels passe-bande. Le premier miroir dichroïque DM1 sépare le signal Raman H<sub>2</sub> (et une fraction du signal H<sub>2</sub>O due au recouvrement spectral) du signal des autres espèces (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>). Le second miroir dichroïque DM2 sépare le signal Raman H<sub>2</sub>O du signal Raman N<sub>2</sub> (et O<sub>2</sub>). Chaque voie est composée d'un filtre (F1, F2, F3) dont la bande passante est centrée sur la transition vibrationnelle de l'espèce d'intérêt (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> respectivement). Une lame de densité neutre permettant d'atténuer le signal (1/30) est également ajoutée sur la voie N<sub>2</sub> (non représentée sur le schéma) de façon à ajuster l'intensité des 3 voies dans le même ordre de grandeur. L'atténuation cumulée à la longueur d'onde excitatrice est au minimum de 120 dB sur chaque voie, un minimum de 70 dB étant jugé nécessaire pour négliger la contribution de la diffusion Cabannes-Mie. Afin de disposer de filtres rapidement et à bas coût, ils ont été choisis dans le catalogue de Semrock. Ces filtres, dont les caractéristiques sont répertoriées dans le TABLEAU 3.17, répondent aux fonctions demandées mais possèdent une largeur à mi-hauteur de la bande passante de l'ordre de 15 nm ce qui est relativement élevé pour une utilisation en lidar Raman. Néanmoins, les alvéoles étant plongées dans l'obscurité, de telles largeurs ne devraient pas être rédhibitoires pour le fonctionnement du système.

Finalement, pour chaque espèce, le signal Raman est dirigé vers un détecteur (SiPM). Sur la FIGURE 3.51 les détecteurs sont intégrés dans l'analyseur spectral mais ils en sont en réalité découplés par des fibres optiques.

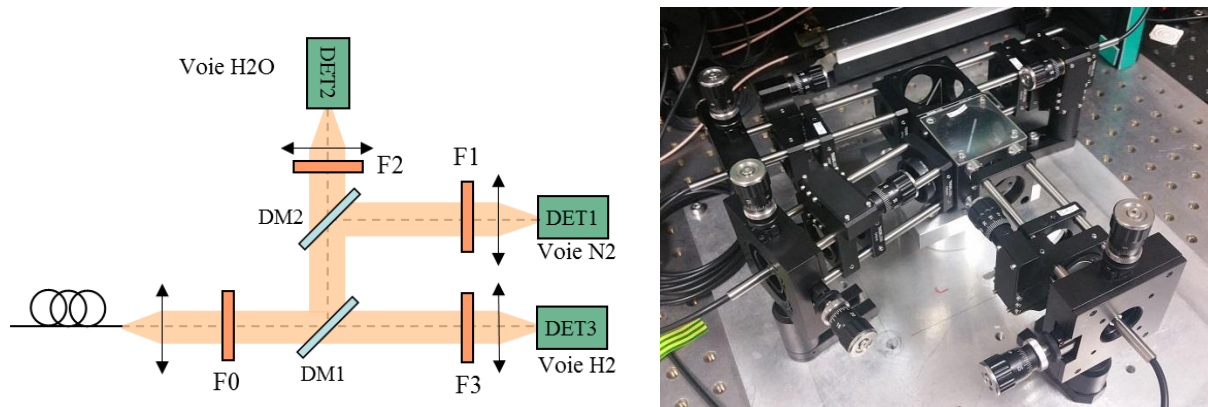


FIGURE 3.51 – Schéma et photo de l'analyseur spectral à 3 voies du lidar Raman

Caractéristiques de l'analyseur spectral				
N° du filtre	Filtre F0	Filtre F1	Filtre F2	Filtre F3
Fonction principale	Passe haut 364nm Transmet @387, 408, 416nm	Passe bande @387nm Réflectif @ 355, 408, 416nm	Passe bande @407,9nm Réflectif @ 355, 387, 416nm	Passe bande @417nm Réflectif @ 355, 387, 408nm
Caractéristiques de Transmission/Réflexion	T=-60dB @355 nm T=0,93 @417 nm T=0,93 @408 nm T=0,93 @387 nm	T=-60dB @355 nm T=-70dB @417 nm T=-70dB @408 nm T=0,90 @387 nm	T=-60dB @355 nm T=-40dB @417 nm T=0,87 @408 nm R=0,95 @387 nm	T=-40dB @355 nm T=0,90 @417 nm R=0,95 @408 nm R=0,90 @387 nm
N° du filtre	DM 1	DM 2		
Fonction principale	Passe haut-Transmet @417nm Réflectif @ 355, 387, 408nm	Passe haut-Transmet @ 408nm Réflectif @ 355, 387, 408nm		
Caractéristiques de Transmission/Réflexion	T=-20dB @355 nm T=0,93 @417 nm R=0,94 @408 nm R=0,94 @387 nm	T=-10dB @355 nm T=-70dB @417 nm T=0,90 @408 nm R=0,60 @387 nm		
Bilan par voie de mesure				
N° Voie	1 (N2)	2 (H2O)	3 (H2)	
rejection @ 355nm	120dB min	130dB min	120dB min	
Transmission filtres	0,47	0,68	0,78	

TABLEAU 3.17 – Caractéristiques de l'analyseur spectral

Il est à noter que ce système a été monté en deux étapes. Dans un premier temps, seules les voies N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (1 et 2) ont été mises en place. Les résultats obtenus avec ce système dédié à la mesure de la vapeur d'eau sont présentés dans le Chapitre 4, dans la partie 4.2. La voie H<sub>2</sub> n'a été ajoutée que dans un second temps, donnant finalement cet analyseur spectral à 3 voies. Les mesures effectuées avec ce dernier sont présentées dans la partie 4.3.

### 3.4.2 Détecteur

En lidar Raman, les photomultiplicateurs à tubes (PMTs) sont traditionnellement utilisés pour la détection. Leur fort gain (de l'ordre de 10<sup>6</sup>), leur faible excès de bruit et leur temps réponse court de l'ordre de quelques ns en font des instruments très bien adaptés aux faibles flux de photons et à la forte résolution temporelle parfois nécessaire dans ce domaine. Les Photomultiplicateurs à Silicium (SiPMs ou MPPC pour Multi Pixel Photon Counter), technologie plus récente, sont encore très peu utilisés dans le domaine des lidars bien qu'ils présentent à priori des performances proches de celles des PMTs. Le SiPM est un monodétecteur, formé d'une matrice de dimension millimétrique dont chaque pixel (de quelques dizaines de micromètres de côté) est une photodiode à avalanche (APD) polarisée en mode Geiger (quelques dizaines de

volts sont nécessaires) capable de détecter un photon unique. Le but de la matrice est d'augmenter le taux de comptage du système en associant un grand nombre d'APDs de façon à ce que le temps de réponse du dispositif ne soit plus limité par le temps d'aveuglement d'une seule APD (de l'ordre de quelques centaines de ns).

Le TABLEAU 3.18 propose une comparaison qualitative des caractéristiques des PMTs et des SiPMs, adaptée des informations fournies par Hamamatsu, fabricant de PMTs et SiPMs (appelés MPPC), et par SensL, fabricant de SiPMs. On peut y voir que les performances en matière de détectivité sont très proches avec un léger avantage pour le PMT en matière de bruit. Néanmoins, le SiPM paraît plus simple d'utilisation de par son absence de très haute tension et plus robuste de par les matériaux utilisés, sa structure et sa résistance à la lumière ambiante et aux champs électromagnétiques. Cette technologie innovante et faible coût semble être adaptée à un système Lidar mobile devant être à terme particulièrement robuste.

	PMT	SiPM
Gain	$\sim 10^6-10^7$	$\sim 10^6$
Sensibilité	Haute	Haute
Tension d'opération	Haute	Faible ✓
Exposition à la lumière ambiante	A éviter	Ok ✓
Electronique de lecture	Simple	Simple
Sensible aux champs électromagnétiques ?	Oui	Non ✓
Bruit	Faible ✓	Moyen
Sensibilité à la température	Faible	Moyenne
Temps de réponse	Rapide	Rapide
Robustesse mécanique	Faible	Haute ✓

TABLEAU 3.18 – Comparaison des caractéristiques des PMTs et des SiPMs

Compte tenu du faible niveau de signal attendu suite au calcul préalable effectué dans le paragraphe 3.2, le comptage de photon a été choisi comme mode de détection. Le comptage de photon consiste à exploiter la nature corpusculaire de la lumière lorsque l'intensité de celle-ci est tellement faible qu'un seul photon au plus atteint la surface du détecteur durant son temps de résolution, c'est-à-dire la durée de sa réponse impulsionnelle à un photon. Le signal est alors discret, composé d'une succession d'évènements rares, permettant le comptage de photons uniques. Plus la réponse impulsionnelle à un photon est courte, plus le comptage de photons peut se faire à grande vitesse.

Le niveau de signal optique attendu (TABLEAU 3.11) nous permet d'estimer l'ordre de grandeur des extrema des taux de comptage (en nombre de photons par seconde ou Hz) :

Taux de comptage maximum : 350 MHz (1photon/3 ns)

Taux de comptage minimum : 0,5 MHz (1photon/2 µs)

Hamamatsu propose des modules MPPC (C13366-3050GD) permettant un usage simplifié au maximum étant donné que le dispositif de comptage est également intégré dans le système. Néanmoins, de par la mise en forme du signal de sortie, ces détecteurs sont limités à un taux de comptage de quelques dizaines de MHz au maximum. Eraerds et al. [Era07] ont cependant montrés qu'avec cette technologie il était possible de compter des photons jusqu'à un taux de 430 MHz (1photon/2,3 ns). Pour ce faire, un filtre passe haut est ajouté sur le signal électrique de sortie afin de réduire la durée de la réponse impulsionnelle à 2 ns et le comptage est effectué

sur le signal analogique. Les SiPMs MicroFC de SensL disposent d'une sortie rapide qui, par l'ajout de condensateurs dans le circuit électrique, possède cette même fonction de filtre passe-haut et permet d'obtenir une réponse impulsionnelle de l'ordre de la nanoseconde. Les taux de comptage annoncés sont de plusieurs centaines de MHz, compatible avec le niveau de signal attendu pour notre système lidar.

Les détecteurs finalement choisis sont les SiPMs MicroFC-SMA-30035 de SensL dont les caractéristiques sont résumées dans le TABLEAU 3.19. La durée de réponse impulsionnelle de 1,5 ns à mi-hauteur permet d'effectuer un comptage à un taux maximum de l'ordre de 300 MHz. De plus, son faible bruit intrinsèque (Dark Count Rate : 300 kHz, correspondant au taux de photoélectrons générés en absence de lumière) est inférieur au taux de comptage minimum attendu (500 kHz) rendant possible la mesure des signaux les plus faibles. Finalement, son efficacité de détection de photons, PDE (photon detection efficiency), maximale à 420 nm (41% pour une surtension<sup>†</sup> de 5V) le rend adapté à la mesure des signaux Raman hydrogène. Le PDE, qui dépend de l'efficacité quantique du détecteur et, dans le cas des SiPMs, du taux de remplissage de la matrice, est un paramètre important en comptage de photon. Il correspond au facteur de proportionnalité entre le nombre de photons détectés  $N^{det}$  et le nombre de photons  $N^{ph}$  arrivant sur le détecteur comme montré ci-dessous :

$$N^{det} = PDE * N^{ph} \quad \text{Eq.3.51}$$

Ce sont uniquement ces photons détectés qui génèrent sur le signal de sortie du détecteur les événements rares (réponses impulsionnelles) qui peuvent être comptés par la suite par la chaîne de comptage.

Breakdown voltage (Vbr)	24.2 → 24.7 V	Rise Time – Fast Output	0.6 ns
Overvoltage range	1.0 → 5.0 V	Signal Pulse Width (F-OUT)	1.5 ns
Spectral Range	300 → 800 nm	Microcell recovery time	180 ns
Peak Wavelength	420 nm	Crosstalk	7 %
PDE (Vbr +2.5V   Vbr +5V)	31%   41%	Afterpulsing	0.2 %
Gain (Stand. Output   Fast Output)	$3 \times 10^6$   $4.3 \times 10^4$	No. of microcells	4774
Dark Count Rate (DCR)	300 kHz	Microcell fill factor	64 %

TABLEAU 3.19 – Caractéristiques d'un SiPM MicroFC-SMA-30035 [SensL]

Concernant l'intégration de ces détecteurs dans le système lidar, les SiPMs ont été dissociés du module d'analyse spectrale au moyen de fibres optiques comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent. Cette architecture permet d'une part d'isoler davantage les détecteurs de la lumière parasite diffusée. D'autre part, cela permet un meilleur contrôle de l'éclairement de la surface sensible du SiPM qui se doit à la fois de recouvrir la plus grande surface possible tout en évitant au maximum d'éclairer en dehors de cette surface sensible. Le détecteur SiPM et le montage sont illustrés FIGURE 3.52.

<sup>†</sup> La tension de claquage (« Breakdown voltage » en anglais) est la tension de polarisation nécessaire au SiPM pour que la force du champ électrique généré dans la zone de déplétion soit suffisante pour créer une décharge Geiger. La surtension est la tension appliquée au-delà de cette tension de claquage. [SensL]

La sortie rapide de ce détecteur a le désavantage de posséder un gain plus faible que celui de la sortie standard. Deux amplificateurs faible bruit (ZFL-500LN – Mini-Circuits) sont donc ajoutés pour chaque détecteur afin de faire sortir le signal impulsionnel du plancher de bruit rendant ainsi le comptage possible.

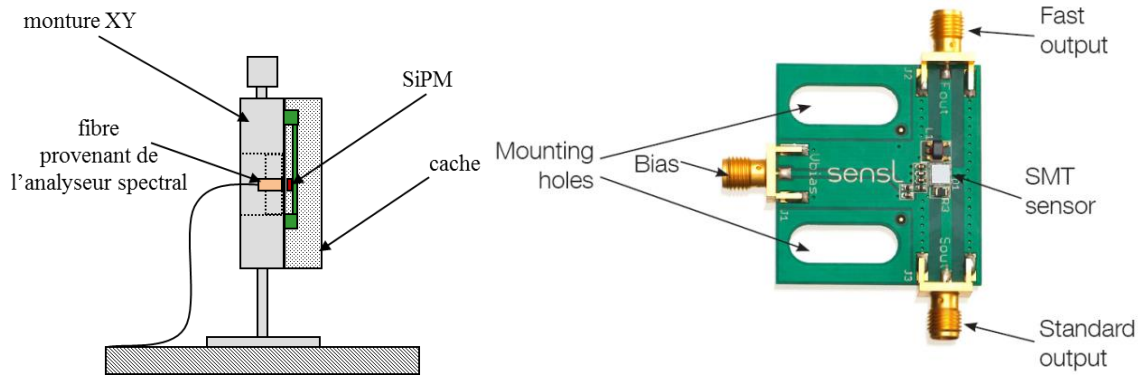


FIGURE 3.52 – en haut à gauche : le détecteur intégré dans sa monture mécanique porteuse. L'éclairage s'effectue par fibre optique afin de limiter au strict minimum le champ de vue du détecteur et sa sensibilité à la lumière parasite. La monture est dans un boîtier pour ajouter encore à l'isolation optique du détecteur. A droite la photo du SiPM SensL. C'est la sortie Fast Output qui est utilisé ici.

### 3.5 Acquisition et logiciel de traitement

L'acquisition des signaux se fait au moyen d'une carte d'acquisition haute cadence, la M4i.2211-X8 de Spectrum. Cette carte dispose de 4 voies d'entrée permettant une acquisition 8 bits pour chacune des voies à une fréquence d'échantillonnage de  $f_{ech} = 1,25$  GS/s ( $dt=0,8$  ns) et avec une bande passante de 500 MHz. Pour chaque tir lidar, l'acquisition est déclenchée grâce à un signal TTL provenant du laser (initiant également le Q-switch) comme montré sur la partie gauche de la FIGURE 3.54. Cette carte est intégrée dans un PC de laboratoire de Styrel. Le pilotage de la carte, l'acquisition des signaux bruts, le traitement des données et l'interface graphique sont effectués au moyen du logiciel Labview (ainsi que des sous-routines Matlab).

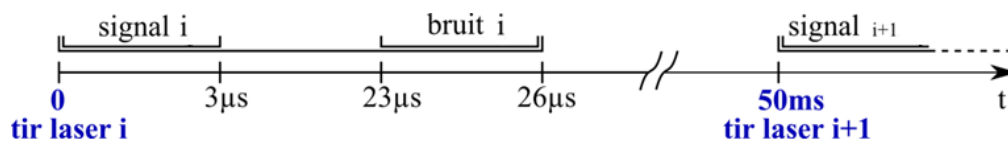


FIGURE 3.53 – Illustration du découpage temporel pour l'enregistrement des signaux bruts pour le  $i^{\text{ème}}$  tir lidar.

L'acquisition des signaux bruts (signaux analogiques composés d'impulsions rares appelées « évènements ») se fait de manière identique sur les 3 voies de mesures destinées à l'azote, la vapeur d'eau et l'hydrogène (FIGURE 3.53). Au temps zéro, correspondant à l'émission de l'impulsion laser, un premier signal de 3  $\mu$ s (=450 m) est enregistré. Ce signal est le signal lidar utile et son intensité est décrite par l'équation lidar vue au début de ce chapitre (Eq.3.44). Dans un second temps, un signal de 3  $\mu$ s est enregistré 20  $\mu$ s plus tard. Ce signal est le signal dit « de fond », il est acquis suffisamment longtemps après l'émission de l'impulsion laser pour

considérer que l'excitation laser n'a plus d'impact et qu'il est semblable à une mesure du bruit laser éteint. Ce bruit est soustrait par la suite au signal lidar afin de s'affranchir de la contribution continue due à l'environnement (fond de ciel et photons d'obscurité : « dark counts ») et de conserver uniquement la contribution provenant de la diffusion Raman sur les molécules de l'atmosphère sondée. Ainsi, pour chaque tir laser, 3 signaux lidar et 3 signaux de bruits sont enregistrés et l'opération est répétée pour tous les tirs laser.

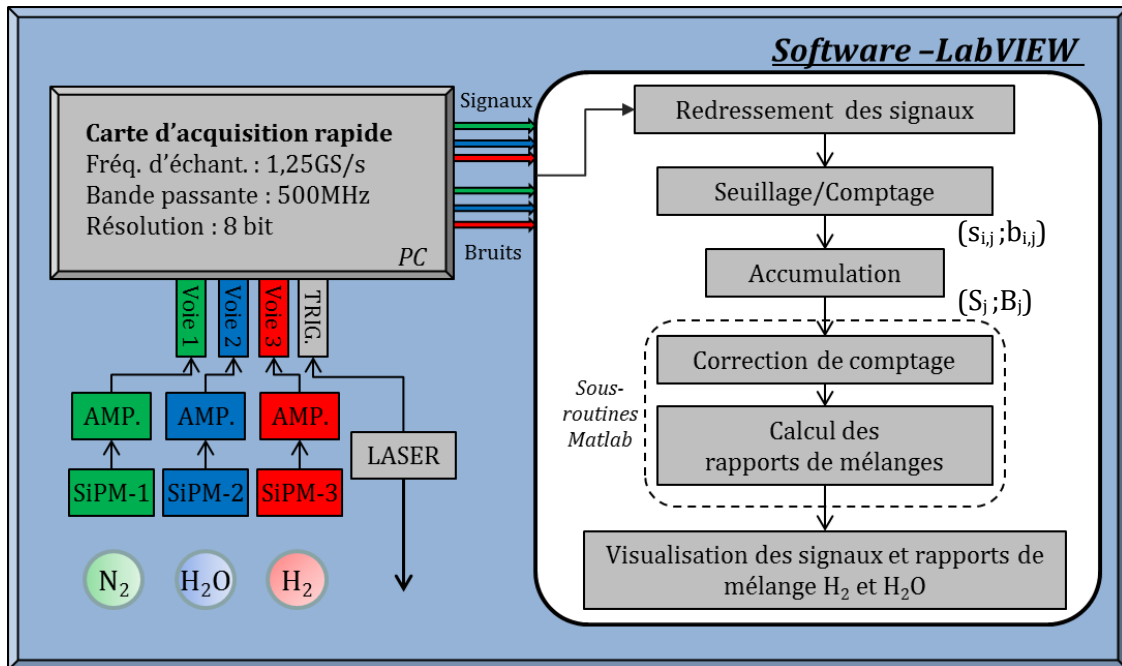


FIGURE 3.54 – Schéma de principe de l'acquisition et du traitement des données

Ces signaux bruts sont ensuite traités sous le logiciel Labview. Dans un premier temps, ces signaux subissent une correction appelée « **Redressement du signal** ». Lorsque le flux de photons est relativement intense (ou suite à une diffusion importante sur une surface dure), une distorsion de la ligne de base vers les tensions négatives est observée. Cette correction vise à redresser cette ligne de base. Cette opération est essentielle pour la discrimination des événements dans l'opération de seuillage/comptage suivante.

**Le comptage** consiste à discriminer du plancher de bruit les réponses impulsionnelles du SiPM causées par la détection de photons. Pour ce faire, on effectue un seuillage (FIGURE 3.55) en déterminant une valeur d'amplitude, dite amplitude seuil ( $V_{\text{seuil}}$ ), au-dessus de laquelle tous les maximums locaux sont comptabilisés comme un photon détecté. Cette tension  $V_{\text{seuil}}$  est déterminée de façon à éviter que les pics provenant du plancher de bruit ne soient comptabilisés comme des photons tout en comptant la totalité des réponses impulsionnelles. Le comptage consiste alors à repérer les temps de tous ces maximums locaux correspondant à la détection d'un photon. À l'issue de cette étape on dispose alors de signaux binaires  $s_{i,j}(t)$  et  $b_{i,j}(t)$  correspondant à la distribution des pics comptés pour le  $i^{\text{ème}}$  tir de la  $j^{\text{ème}}$  voie pour le signal lidar et le signal de fond respectivement (avec  $i = 1, 2, \dots, N_{\text{tir}}$  et  $j = 1, 2$  et  $3$  où Voie 1 «  $N_2$  »,  $\lambda_1=387$  nm ; Voie 2 «  $H_2O$  »,  $\lambda_2=407,9$  nm ; Voie 3 «  $H_2$  »,  $\lambda_3=416,1$  nm).



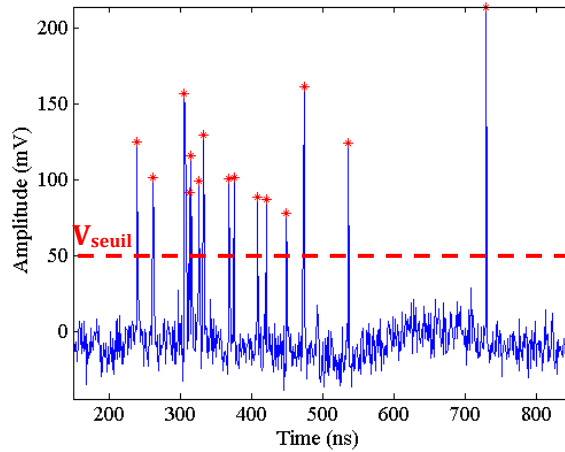


FIGURE 3.55 – Exemple d'un signal brut pour lequel le traitement seuillage/comptage a été appliqué. Tous les pics (maximum locaux) d'amplitude supérieure à la tension  $V_{seuil}$ , définie au préalable, sont repérés temporellement et comptés.

A la suite d'un seul tir lidar, les signaux sont discrets, en raison de la rareté des évènements comptés. Pour obtenir des traces lidars exploitables il est nécessaire d'effectuer une **accumulation** sur de nombreux tirs lidar. Les signaux analogiques (continus dans le temps) obtenus sont ensuite moyennés sur le nombre de tirs accumulés  $N_{tir}$  afin d'obtenir la distribution temporelle du nombre moyen des photons comptés (=taux de comptage en counts/s/tir)  $S_j(t)$  et  $B_j(t)$  pour le signal lidar et le signal de fond comme exprimés ci-dessous :

$$S_j(t) = \frac{f_{ech}}{N_{tir}} \sum_i^{N_{tir}} s_{i,j}(t) \quad \text{et} \quad B_j(t) = \frac{f_{ech}}{N_{tir}} \sum_i^{N_{tir}} b_{i,j}(t) \quad \text{Eq.3.52}$$

La linéarité de la méthode de comptage de photons est limitée par son taux de comptage maximum. Ce dernier dépend de la résolution de paire d'impulsions c'est-à-dire de l'intervalle de temps minimum  $t_r$  (=2,4 ns pour le modèle de SiPM choisi) pour lequel deux réponses impulsionnelles peuvent être discriminées. Cependant, comme l'arrivée des photons se fait de façon aléatoire (en suivant une statistique de Poisson), il peut y avoir de temps en temps un recouvrement des impulsions impliquant alors des évènements non comptés, cet effet étant exacerbé lors d'un comptage à fort taux d'évènements. **Une correction de comptage** (sous l'hypothèse du détecteur non-paralysable, i.e l'arrivée d'un deuxième photon pendant le « temps mort » du détecteur ne prolonge pas le temps mort), fonction du niveau de signal, est alors appliquée aux signaux de la façon suivante :

$$x_{cor} = f_{cor}(x) = \frac{x}{1 - x \cdot t_r} \quad \text{Eq.3.53}$$

Avec  $x_{cor}$  le taux de comptage réel (en  $s^{-1}$ ),  $x$  le taux de comptage mesuré (en  $s^{-1}$ ).

Par la suite, afin d'obtenir les traces lidar  $T_j^{cor}$  provenant uniquement de la diffusion Raman sur les molécules de l'atmosphère sondée, le signal de fond est soustrait au signal lidar mesuré (moyenné). Ce signal de fond, considéré stationnaire sur chaque tir, peut être moyenné sur toute sa durée  $t_s$  afin de soustraire un offset moyen et gagner en précision, comme montré ci-dessous :



$$\langle B_j \rangle_{t_s} = \frac{1}{L_s} \sum_{k=0}^{L_s} B_j(t_k) \quad \text{Eq.3.54}$$

où  $L_s$  est le nombre d'échantillons de durée  $dt$  sur la durée  $t_s$  ( $=3\mu s$ ) du signal de fond et est défini par  $L_s = t_s/dt$ . Les traces lidar  $T_j^{cor}$  provenant uniquement de la diffusion Raman sur les molécules de l'atmosphère sondée sont alors données par :

$$T_j^{cor}(t) = f_{cor}(S_j(t)) - f_{cor}(\langle B_j \rangle_{t_s}) \quad \text{Eq.3.55}$$

La quantité  $f_{cor}(\langle B_j \rangle_{t_s})$  est donc un scalaire que l'on vient soustraire au signal temporel lidar corrigé.

Une fraction du signal Raman H<sub>2</sub>O est également perceptible sur la voie 3 destinée à H<sub>2</sub>. Ce couplage indésirable produit un signal parasite qu'il nous faut prendre en compte.  $T_3^{H_2,cor}$  est la trace lidar provenant uniquement de la diffusion Raman sur les molécules d'H<sub>2</sub>. Elle est corrigée du couplage H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> et de la non-linéarité du comptage.

$$T_3^{H_2,cor}(t) = T_3^{cor}(t) - kT_2^{cor}(t) \quad \text{Eq.3.56}$$

Où  $k$  est une constante de correction déterminée au moyen d'une procédure de calibration qui consiste à forcer à zéro le signal résiduel mesuré sur la voie H<sub>2</sub> en absence de « vrai » H<sub>2</sub> sur la ligne de visée. En effet, sans H<sub>2</sub> dans l'atmosphère sondée, le signal sur la voie 3 est uniquement dû aux quelques transitions Raman ro-vibrationnelle de la vapeur d'eau comprises dans la bande passante du filtre de la voie 3. Le signal de la voie 3 est alors proportionnel au signal de la voie 2.

Finalement, les traces lidars de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sont rapportées à la trace lidar de la voie azote qui sert de référence radiométrique. Le calcul des rapports de mélange, détaillé dans le paragraphe suivant, permet ainsi d'obtenir les profils  $x_{H_2}$  et  $x_{H_2O}$  le long de la ligne de visée. Ces profils sont visualisés en temps réel sur l'interface graphique Labview visible sur la FIGURE 3.56.

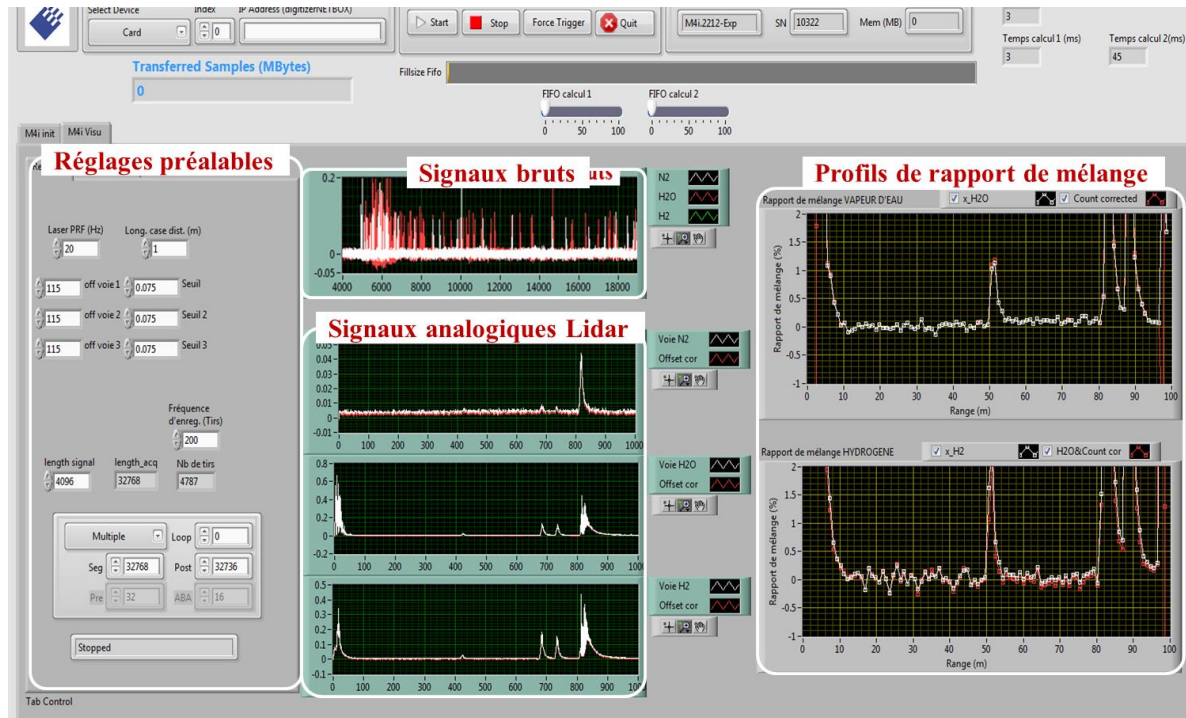
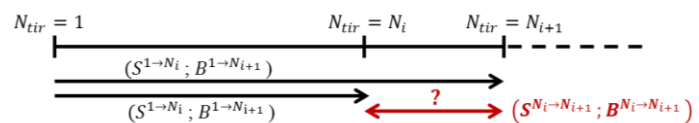


FIGURE 3.56 – Interface Labview développée pour contrôler les paramètres d’acquisition (à gauche) et afficher en temps réel les signaux aux différentes étapes de traitement. En haut au centre les signaux bruts composés d’évènement discrets. Les signaux lidar obtenu après comptage et accumulation sont affichés en dessous (en blanc les signaux lidar  $S(t)$  et en rouge les traces lidar  $T(t)$  dont le signal de fond a été retiré). A droite sont affichés les profils de rapport de mélange en  $H_2O$  et  $H_2$  le long de la ligne de visée (avec (rouge) et sans (blanc) correction de comptage).

Ce mode d’acquisition et de traitement des données basé sur l’accumulation des signaux lidars depuis le premier tir, permet de maximiser la précision de la mesure sur la durée de l’expérience. Néanmoins, il a pour désavantage de moyenner tous les effets qui se sont déroulés durant l’expérience perdant ainsi toute information temporelle. Afin d’obtenir les évolutions des rapports de mélange au cours du temps tout en conservant ce mode d’acquisition, les signaux comptés et accumulés sont également enregistrés à intervalle régulier au cours de la mesure. Un remaniement des données est alors effectué pour obtenir les signaux  $S^{N_i \rightarrow N_{i+1}}$  et  $B^{N_i \rightarrow N_{i+1}}$  (où  $i$  est le numéro d’enregistrement) correspondant aux signaux accumulés entre les temps  $t_i$  et  $t_{i+1}$ . Le signal  $S^{N_i \rightarrow N_{i+1}}$  est déterminé à partir des signaux  $S^{1 \rightarrow N_i}$  et  $S^{1 \rightarrow N_{i+1}}$  enregistrés lors de l’acquisition et correspondant aux signaux accumulés du début jusqu’aux temps  $t_i$  et  $t_{i+1}$  respectivement comme montré ci-dessous :

	Enregistré		Recherché
Signal lidar	$S^{1 \rightarrow N_i}$	$S^{1 \rightarrow N_{i+1}}$	$S^{N_i \rightarrow N_{i+1}}$
Signal de fond	$B^{1 \rightarrow N_i}$	$B^{1 \rightarrow N_{i+1}}$	$B^{N_i \rightarrow N_{i+1}}$
Trace lidar	$T^{1 \rightarrow N_i}$	$T^{1 \rightarrow N_{i+1}}$	$T^{N_i \rightarrow N_{i+1}}$
Nombre de tirs	$N_i$	$N_{i+1}$	$N_{i+1} - N_i$



$$\begin{aligned}
 S^{N_i \rightarrow N_{i+1}} &= \frac{1}{N_{i+1} - N_i} (N_{i+1} S^{1 \rightarrow N_{i+1}} - N_i S^{1 \rightarrow N_i}) \\
 B^{N_i \rightarrow N_{i+1}} &= \frac{1}{N_{i+1} - N_i} (N_{i+1} B^{1 \rightarrow N_{i+1}} - N_i B^{1 \rightarrow N_i})
 \end{aligned}
 \tag{Eq.3.57}$$

On applique ensuite le reste du traitement à ces signaux comme expliqué précédemment pour obtenir les profils de rapports de mélange en H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> pour l'intervalle de temps  $t_i \rightarrow t_{i+1}$ . En effectuant ceci pour tous les intervalles de temps définis par la fréquence d'enregistrement, on peut alors obtenir l'évolution temporelle de ces rapports de mélange. Plus la fréquence d'enregistrement est importante, plus la résolution temporelle est forte. Néanmoins, cela diminue le temps d'accumulation dans chaque intervalle et donc, la précision de la mesure à chaque intervalle de temps est d'autant dégradée.

### 3.6 Modèle prévisionnel des performances du Lidar Raman

#### 3.6.1 Rappel sur les rapports de mélange et les concentrations

L'atmosphère sèche standard est composée à 78,09% d'azote N<sub>2</sub> et à 21,91% d'autres gaz (dont 20,95% d'oxygène O<sub>2</sub>). Le rapport des concentrations volumiques (en molécules/m<sup>3</sup>) en atmosphère sèche  $\frac{N_{autres}}{N_{N_2}} = 0,2806$  est supposé être respecté dans l'atmosphère des alvéoles MA-VL et HA. Celle-ci n'est cependant pas sèche, et elle peut en outre contenir des fractions substantielles d'hydrogène. Dans la suite, nous considérons que la composition chimique de l'atmosphère des alvéoles se réduit à 4 composantes :

$$N_{tot} = N_{N_2} + N_{autres} + N_{H_2O} + N_{H_2} \left( = \frac{P}{k_B T} \right)$$

Les rapports de mélange respectifs de l'azote, de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sont définis par :

$$x_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_{tot}}, \quad x_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{N_{tot}}, \quad x_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{N_{tot}} \tag{Eq.3.58}$$

Ce qui donne en fonction des concentrations  $N_{N_2}$ ,  $N_{H_2O}$  et  $N_{H_2}$  des gaz d'intérêts :

$$\begin{aligned}
 x_{H_2O} &= \frac{N_{H_2O}/N_{N_2}}{1,2806 + N_{H_2O}/N_{N_2} + N_{H_2}/N_{N_2}} \\
 x_{H_2} &= \frac{N_{H_2}/N_{N_2}}{1,2806 + N_{H_2O}/N_{N_2} + N_{H_2}/N_{N_2}} \\
 x_{N_2} &= \frac{1 - x_{H_2O} - x_{H_2}}{1,2806}
 \end{aligned}
 \tag{Eq.3.59}$$

Comme cela avait déjà été évoqué, on voit ici que la mesure de l'azote est nécessaire pour accéder au rapport de mélange de l'hydrogène (et de la vapeur d'eau).

### 3.6.2 Modèle de signal des 3 voies de mesure H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> et calcul des rapports de mélange

De l'équation lidar définie à l'Eq.3.44 et des équations Eq.3.45 et Eq.3.51 on peut déduire le nombre moyen de photons détectés par le SiPM sur une case distance  $\Delta z$ , ou une case temps  $\Delta t (= 2\Delta z/c)$  centrée sur la distance  $z_0$  :

$$N_{H_2}^{det}(z_0) = \frac{c}{2} E_L \xi(z_0) \beta_{\pi, H_2}(z_0) \frac{A_{pup}}{z_0^2} [T_{\lambda_L}^{opt} T_{\lambda_L}^{atm}(z_0)] [T_{\lambda_{H_2}}^{opt} T_{\lambda_{H_2}}^{atm}(z_0)] \cdot \frac{\Delta t \cdot \lambda_{H_2}}{hc} PDE(\lambda_{H_2}) \quad \text{Eq.3.60}$$

Le signal  $N_{H_2}^{det}$  est en réalité bruité (bruit de photons) et peut être décrit par une variable aléatoire  $N_{H_2}^{det}$  d'espérance  $\mathbb{E}(N_{H_2}^{det})$  et de variance :  $\mathbb{V}(N_{H_2}^{det}) = \mathbb{E}(N_{H_2}^{det})$ .

Pour chaque case distance, nous avons donc les modèles de trace lidar suivants pour les 3 voies de mesures destinées à l'azote, la vapeur d'eau et l'hydrogène :

Voie 1 « N<sub>2</sub> »,  $\lambda_1=387$  nm :

$$T_1 = E_L \xi(z_0) \sigma_{\pi, N_2} N_{N_2}(z_0) \frac{A_{pup}}{z_0^2} [T_{\lambda_L}^{opt} T_{\lambda_L}^{atm}(z_0)] [T_{\lambda_1}^{opt} T_{\lambda_1}^{atm}(z_0)] \cdot \frac{\Delta t \cdot \lambda_1}{2h} \cdot PDE_1 \quad \text{Eq.3.61}$$

Voie 2 « H<sub>2</sub>O »,  $\lambda_2=407,9$  nm :

$$T_2 = E_L \xi(z_0) \sigma_{\pi, H_2O} N_{H_2O}(z_0) \frac{A_{pup}}{z_0^2} [T_{\lambda_L}^{opt} T_{\lambda_L}^{atm}(z_0)] [T_{\lambda_2}^{opt} T_{\lambda_2}^{atm}(z_0)] \cdot \frac{\Delta t \cdot \lambda_2}{2h} \cdot PDE_2 \quad \text{Eq.3.62}$$

Dans ces expressions on suppose que l'on mesure sur chaque voie uniquement l'espèce qui nous intéresse. Cependant pour la voie 3, dédiée à H<sub>2</sub>, une fraction  $\alpha$  du signal Raman H<sub>2</sub>O est également perceptible à la longueur d'onde  $\lambda_3$ .

Voie 3 « H<sub>2</sub> »,  $\lambda_3=416,1$  nm :

$$T_3 = E_L \xi(z_0) \sigma_{\pi, H_2} N_{H_2}(z_0) \frac{A_{pup}}{z_0^2} [T_{\lambda_L}^{opt} T_{\lambda_L}^{atm}(z_0)] [T_{\lambda_3}^{opt} T_{\lambda_3}^{atm}(z_0)] \cdot \frac{\Delta t \cdot \lambda_3}{2h} \cdot PDE_3 \\ + E_L \xi(z_0) [\alpha \cdot \sigma_{\pi, H_2O}] N_{H_2O}(z_0) \frac{A_{pup}}{z_0^2} [T_{\lambda_L}^{opt} T_{\lambda_L}^{atm}(z_0)] [T_{\lambda_3}^{opt} T_{\lambda_3}^{atm}(z_0)] \cdot \frac{\Delta t \cdot \lambda_3}{2h} \cdot PDE_3 \quad \text{Eq.3.63}$$

Le premier terme correspond au signal apporté uniquement par la diffusion Raman de la molécule H<sub>2</sub> noté  $T_3^{H_2}$ . A ce terme s'ajoute un biais, noté  $T_3^{H_2O}$ , provenant donc de la diffusion Raman sur la vapeur d'eau. Le signal détecté sur la voie H<sub>2</sub> peut donc s'écrire  $T_3 = T_3^{H_2} + T_3^{H_2O}$ . Cette contribution de la vapeur d'eau est fonction de la trace lidar obtenue sur la voie 2 de telle sorte que  $T_3^{H_2O}(z_0) = k(z_0)T_2(z_0)$ , avec :

$$k(z_0) = \alpha \left( \frac{\lambda_3 \cdot PDE_3 \cdot T_{\lambda_3}^{opt}}{\lambda_2 \cdot PDE_2 \cdot T_{\lambda_2}^{opt}} \right) \left( \frac{T_{\lambda_3}^{atm}(z_0)}{T_{\lambda_2}^{atm}(z_0)} \right) \quad \text{Eq.3.64}$$

On peut voir que le facteur de proportionnalité entre  $T_3^{H_2O}$  et  $T_2$  dépend de la distance. Néanmoins, cette dépendance est faible et le calcul montre que sur 500 m  $k(z_0)$  varie seulement de 1%. En première approximation, on considèrera par la suite que la valeur de  $k(z_0)$  est constante de telle sorte que  $k(z_0) \approx k = \frac{1}{500} \int_{z=0}^{500} k(z_0) dz_0$ .

Ainsi la trace lidar Raman  $T_3^{H2}$  uniquement due à la diffusion Raman sur les molécules d' $H_2$  peut être écrite comme la soustraction entre le signal mesuré sur la voie 3 et une fraction du signal de la voie 2.

$$T_3^{H2} = T_3 - kT_2 \quad \text{Eq.3.65}$$

On retrouve la même expression que pour l'équation Eq.3.56 décrivant la correction expérimentale du couplage  $H_2O/H_2$ .

Des expressions des traces lidar de ces 3 voies, on déduit les rapports de concentrations volumiques suivants :

$$\begin{aligned} \frac{N_{H_2O}}{N_{N_2}} &= \frac{T_2}{T_1} K_{1/2} R_{1/2} \\ \frac{N_{H_2}}{N_{N_2}} &= \frac{T_3^{H2}}{T_1} K_{1/3} R_{1/3} = \frac{T_3 - kT_2}{T_1} K_{1/3} R_{1/3} \end{aligned} \quad \text{Eq.3.66}$$

Dans lesquels les expressions des constantes  $K_{1/2}$ ,  $R_{1/2}$ ,  $K_{1/3}$  et  $R_{1/3}$  sont données par :

$$\begin{aligned} K_{1/2} &= \left( \frac{\lambda_1 \cdot PDE_1 \cdot T_{\lambda_1}^{opt}}{\lambda_2 \cdot PDE_2 \cdot T_{\lambda_2}^{opt}} \right) \left( \frac{\sigma_{N_2}}{\sigma_{H_2O}} \right), & R_{1/2}(z) &= \frac{T_{\lambda_1}^{atm}(z)}{T_{\lambda_2}^{atm}(z)} \\ K_{1/3} &= \left( \frac{\lambda_1 \cdot PDE_1 \cdot T_{\lambda_1}^{opt}}{\lambda_3 \cdot PDE_3 \cdot T_{\lambda_3}^{opt}} \right) \left( \frac{\sigma_{N_2}}{\sigma_{H_2}} \right), & R_{1/3}(z) &= \frac{T_{\lambda_1}^{atm}(z)}{T_{\lambda_3}^{atm}(z)} \end{aligned} \quad \text{Eq.3.67}$$

En utilisant l'Eq.3.59 nous donnant l'expression des rapports de mélange en hydrogène et en vapeur d'eau on obtient :

$$\begin{aligned} x_{H_2} &= \frac{\frac{T_3^{H2}}{T_1} K_{1/3} R_{1/3}}{1,2806 + \frac{T_2}{T_1} K_{1/2} R_{1/2} + \frac{T_3^{H2}}{T_1} K_{1/3} R_{1/3}} \\ x_{H_2O} &= \frac{\frac{T_2}{T_1} K_{1/2} R_{1/2}}{1,2806 + \frac{T_2}{T_1} K_{1/2} R_{1/2} + \frac{T_3^{H2}}{T_1} K_{1/3} R_{1/3}} \end{aligned} \quad \text{Eq.3.68}$$

Dans la limite de rapports de mélange en  $H_2$  et  $H_2O$  de quelques pourcents, ce qui est valable dans les cas étudiés, les rapports de concentrations volumiques  $N_{H_2O}/N_{N_2}$  et  $N_{H_2}/N_{N_2}$  sont petits devant 1,2806. Une simplification des expressions des rapports de mélange peut être effectuée donnant :

$$\begin{aligned} x_{H_2} &\approx \frac{1}{1,2806} \frac{T_3^{H2}}{T_1} K_{1/3} R_{1/3} \\ x_{H_2O} &\approx \frac{1}{1,2806} \frac{T_2}{T_1} K_{1/2} R_{1/2} \end{aligned} \quad \text{Eq.3.69}$$

### 3.6.3 Bilan des erreurs

Pour simplifier l'évaluation du bilan d'erreur, on utilise d'une part les expressions simplifiées des rapports de mélange (Eq.3.69) et d'autre part, on considère que les biais sur les termes  $R_{1/2}$ ,  $R_{1/3}$ ,  $K_{1/2}$ ,  $K_{1/3}$  et  $k$  sont faibles. En effet, les longueurs d'onde mises en jeu étant proches, les transmissions atmosphériques ne diffèrent que légèrement donnant des ratios  $R_{1/2}$  et  $R_{1/3}$  légèrement inférieurs à 1 et n'étant que peu sensibles aux variations de la composition de l'atmosphère. Les valeurs de  $K_{1/2}$  et  $K_{1/3}$  peuvent quant à elles être connues par un étalonnage de l'instrument.

Ainsi, les seuls termes d'incertitudes dans le calcul des rapports de mélange sont les traces lidar  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3^{H_2}$ . L'écart relatif de mesure sur les rapports de mélange  $x_{H_2O}$  et  $x_{H_2}$  est obtenu au moyen d'un calcul de propagation des erreurs donnant :

$$\frac{\sigma_{x_{H_2O}}}{x_{H_2O}} = \sqrt{\frac{1}{SNR_{T_2}^2} + \frac{1}{SNR_{T_1}^2}} \quad \text{Eq.3.70}$$

$$\frac{\sigma_{x_{H_2}}}{x_{H_2}} = \sqrt{\frac{1}{SNR_{T_3^{H_2}}^2} + \frac{1}{SNR_{T_1}^2}}$$

Où SNR est le Rapport Signal sur Bruit (SNR pour « Signal-to-Noise ratio » en anglais), défini par :

$$SNR_{T_j}(t) = \frac{\mathbb{E}(T_j(t))}{\sqrt{\mathbb{V}(T_j(t))}} = \frac{\mathbb{E}(T_j(t))}{\sigma(T_j(t))} \quad \text{Eq.3.71}$$

avec respectivement  $\mathbb{E}(T_j(t))$ ,  $\mathbb{V}(T_j(t))$  et  $\sigma(T_j(t))$ , l'espérance, la variance et l'écart-type de la variable aléatoire  $T_j(t)$ .

Pour effectuer un bilan complet des erreurs et ainsi parvenir aux expressions des variances  $\mathbb{V}(T)$  il faut prendre en compte l'impact de toutes les corrections effectuées lors du traitement des données.  $S_j(t)$  et  $B_j(t)$  sont des signaux accumulés et moyennés à partir des signaux  $s_{i,j}(t)$  et  $b_{i,j}(t)$  suivant une statistiques de Poisson. Leur variance est alors donnée par :

$$\mathbb{V}(S_j(t)) = \frac{1}{N_{tir}} \mathbb{E}(S_j(t)), \quad \mathbb{V}(B_j(t)) = \frac{1}{N_{tir}} \mathbb{E}(B_j(t)) \quad \text{Eq.3.72}$$

Ensuite, l'impact de la correction de comptage est déterminé au moyen d'un calcul de propagation des erreurs. La variance des traces lidar corrigées ayant pour expression  $T_j^{cor}(t) = f_{cor}(S_j(t)) - f_{cor}(\langle B_j \rangle_{t_s})$  (dont l'expression de  $f_{cor}$  est donnée à l'Eq.3.53), vaut alors :

$$\mathbb{V}(T_j^{cor}(t)) = \frac{\mathbb{V}(S_j(t))}{(1 - \mathbb{E}(S_j(t)) \cdot t_r)^4} + \frac{\mathbb{V}(\langle B_j \rangle_{t_s})}{(1 - \mathbb{E}(\langle B_j \rangle_{t_s}) \cdot t_r)^4} \quad \text{Eq.3.73}$$

où  $\mathbb{V}(\langle B_j \rangle_{t_s}) = \mathbb{E}(\langle B_j \rangle_{t_s}) / (N_{tir} L_s)$ .

La correction supplémentaire pour obtenir la trace lidar provenant uniquement de la diffusion Raman de l'hydrogène en s'affranchissant de l'impact de la vapeur d'eau donne la variance suivante :

$$\mathbb{V}(T_3^{H_2,cor}(t)) = \mathbb{V}(T_3^{cor}(t)) + k^2 \mathbb{V}(T_2^{cor}(t)) \quad \text{Eq.3.74}$$

### 3.6.4 Prévion des performances en alvéole MA-VL

Le dimensionnement du lidar effectué tout au long de ce chapitre nous permet d'effectuer un paramétrage numérique de l'instrument pour une utilisation dans les alvéoles MA-VL (plus précis que l'estimation préliminaire effectuée en début de chapitre basée essentiellement sur la littérature). Le TABLEAU 3.20 rassemble les valeurs nécessaires pour ce paramétrage.

Les transmissions des optiques comprennent les transmissions des filtres de l'analyseur spectral (et de la densité neutre pour l'azote) et une transmission supposée de 80% (à l'aller et au retour) du hublot constituant l'interface avec l'alvéole.

	Laser	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
$\lambda$ (nm)	354,7	387	407,9	416,1
$\sigma_\pi$ (m <sup>2</sup> .sr <sup>-1</sup> )		$2,7.10^{-34}$	$8,4.10^{-34}$	$6,5.10^{-34}$
$T_{opt}$	0,8	$1,5.10^{-2} \times 0,8$	$0,68 \times 0,8$	$0,78 \times 0,8$
$\alpha_{ext}$ (m <sup>-1</sup> )	$1,231.10^{-3}$	$1,104.10^{-34}$	$1,038.10^{-3}$	$1,014.10^{-3}$
$PDE$		0,41	0,41	0,41
$DCR$ (kHz)		300	300	300

$\alpha$	0,0776	$\Phi_{\text{telescope}}=15\text{cm}$ et $\Phi_{\text{obstruction}}=3,5\text{cm}$ Mise au point du télescope à 400 m
$k$	0,091	
$A_{pup}$ (cm <sup>2</sup> )	104	
$\Phi_{fib}$ (μm)	400	
$E_L$ (mJ)	30	

TABLEAU 3.20 – Récapitulatif des valeurs numériques nécessaires au paramétrage du lidar

Dans le cas d'une concentration en hydrogène intermédiaire,  $x_{H_2} = 1\%$  et dans des conditions normales d'humidité,  $x_{H_2O} = 1\%$ , les signaux lidar moyenné simulés pour 1 min d'accumulation (1200 tirs) sont visibles sur la FIGURE 3.57. Afin de maximiser l'efficacité de collection en bout d'alvéole, une mise au point du télescope est effectuée à 400 m.

Les signaux H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> ont à peu près la même intensité avec un maximum avoisinant les 0,125 coups/ns/tir. Le taux de comptage maximal est donc de 125 MHz ce qui correspond pour une case temps de 20 ns à 2,5 photons comptés par tirs (contre les 2 photons estimés dans le calcul préliminaire).

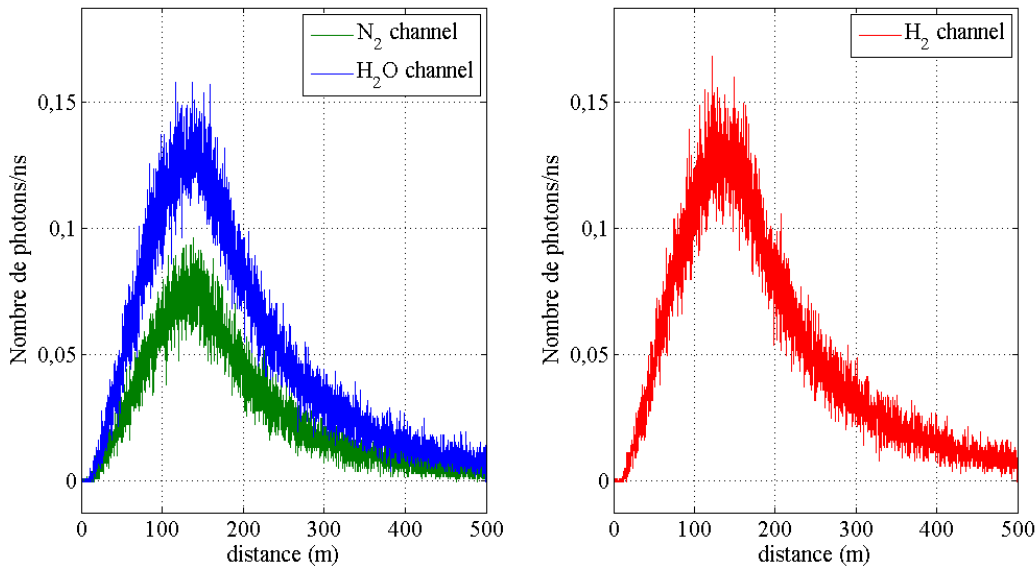


FIGURE 3.57 – Signaux lidar obtenus en simulant des signaux bruts SiPM et en leur appliquant le traitement de comptage. Les signaux sont accumulés et moyennés sur 1 minute (1200 tirs à 20 Hz) réduisant l'écart-type des signaux de  $\sqrt{1200}$  et permettant une meilleure visibilité.

Ce niveau de signal obtenu pour 1% d'H<sub>2</sub> semble adapté à la chaîne de détection, néanmoins on comprend qu'avec une concentration quatre fois plus élevée correspondant à la LIE de l'H<sub>2</sub> (4%), le taux de comptage tendrait vers 600 MHz (plus faible en réalité car une saturation progressive apparaîtrait), au-delà de la gamme de comptage (~300 kHz – 300 MHz) des SiPMs nécessitant une correction de comptage importante. Cependant, atténuer le signal serait dommageable pour la mesure des faibles signaux en bout d'alvéole. L'idée est donc d'atténuer le maximum de signal tout en conservant le même niveau de signal en bout d'alvéole. Cela peut être fait en modifiant le profil du rendement direct comme cela a été montré dans le paragraphe 3.3.4. L'utilisation d'une fibre de diamètre plus petit (200  $\mu\text{m}$  au lieu des 400  $\mu\text{m}$  pris ici afin de maximiser le signal) permet de réduire le diaphragme de champ et peut ainsi atténuer plus ou moins l'efficacité de collection dans les premières centaines de mètres tout en conservant un bon rendement en bout d'alvéole. Une mise au point plus lointaine du télescope (à 500 m par exemple) peut être également effectuée pour décaler et réduire davantage ce maximum de signal.

Grâce aux équations de la partie 3.6.3, l'erreur  $\sigma_{x_{H_2}}$  sur la mesure du rapport de mélange de l'H<sub>2</sub> peut être calculée à partir de ces signaux. On rappelle que la précision souhaitée sur la mesure est de 500 ppm (0,05%) par case distance. Pour atteindre ce résultat il est nécessaire d'effectuer une accumulation de  $N_{acc}$  signaux que l'on moyenne par case distance. L'écart-type est alors divisé par un facteur  $\sqrt{N_{acc}}$  et le temps d'accumulation nécessaire pour atteindre la précision souhaitée est donnée par :  $t_{acc}(\text{min}) = (\sigma_{x_{H_2}}^{1min} / 500\text{ppm})^2$  où  $\sigma_{x_{H_2}}^{1min}$  est l'erreur obtenue pour 1 minute d'accumulation. Sur la FIGURE 3.58 est représenté le temps d'accumulation nécessaire pour atteindre la précision recherchée de  $\sigma_{x_{H_2}} = 500$  ppm sur chaque case distance. Bien qu'une durée de seulement 45 secondes soit nécessaire pour obtenir



une précision de 500 ppm pour les cases distances présentant le plus fort signal, une durée minimale de 8 min25 d'accumulation à 20 Hz est nécessaire pour que cette précision soit atteinte sur toutes les cases distances de l'alvéole.

En effectuant ce calcul pour des rapports de mélange en  $H_2$  de 0,05% et 4% on obtient des temps d'accumulation minimum de 36 secondes et 99 minutes respectivement pour atteindre l'objectif de précision de  $\sigma_{x_{H_2}} = 500$  ppm. Ce temps élevé nécessaire pour une concentration de 4% est dû d'une part à une correction de comptage importante, causée par un comptage à fort taux en zone de non-linéarité et d'autre part, à une précision relative importante recherchée. En effet, en voulant conserver une précision absolue constante, la précision relative souhaitée est de plus en plus importante à mesure que la concentration augmente. Ainsi, pour un rapport de mélange de  $x_{H_2} = 4\%$  la précision relative souhaitée est de 1,25%. Un objectif de précision de mesure réduit à 1000 ppm pour une concentration de 4% permettrait de réduire d'un facteur 4 le temps de mesure (25 min) nécessaire tout en conservant une précision relative élevée (2,5%).

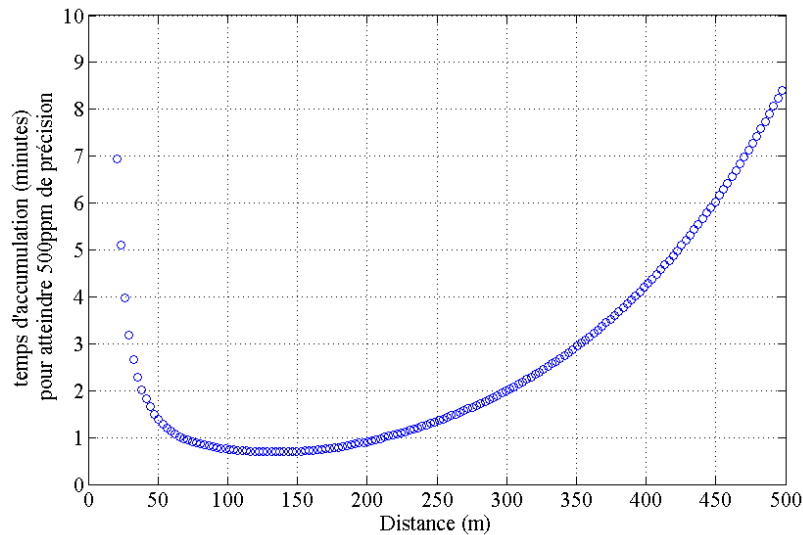


FIGURE 3.58 – Temps d'accumulation nécessaire pour obtenir un écart type de  $\sigma_{x_{H_2}} = 500$  ppm sur chaque case distance pour des rapports de mélange de  $x_{H_2} = 1\%$  et  $x_{H_2O} = 1\%$ .

### 3.7 Conclusion du Chapitre 3

Dans ce chapitre nous avons vu de quelle manière le système lidar pourrait s'intégrer dans l'environnement atypique des alvéoles de stockage de colis radioactifs. La possibilité d'exploiter les différentes lignes de visée entre les colis permettrait d'obtenir une cartographie complète de la concentration de l'hydrogène dans les alvéoles et ainsi discriminer les colis défectueux. Pour cela, un système potentiellement mobile, robuste et compact est nécessaire. De plus, pour rendre la partie utile de l'alvéole accessible optiquement au lidar situé à l'extérieur, une interface optique par hublot a été supposée. Des incertitudes demeurent quant au matériau adéquat pour cette interface afin de permettre une bonne transmission optique tout en garantissant une radioprotection maximale. Une étude spécifique sur ce point sera nécessaire dans le futur pour garantir le bon fonctionnement d'un lidar dans ces conditions.

Compte tenu de la faiblesse du signal attendu (de l'ordre d'un photon par case distance), estimé par l'établissement de l'équation bilan du lidar et avec des valeurs typiques prises dans la littérature, une détection en comptage de photon a été choisie. Le dimensionnement des éléments du lidar a pu se faire en se basant sur ce niveau de signal et ce mode de détection.

Pour le dispositif d'émission réception, un laser impulsif de type Nd:YAG émettant 30 mJ à une longueur d'onde de 355 nm et un télescope de Newton de diamètre 152,4 mm ouvert à  $f/4$  ont été choisis. Concernant l'analyseur spectral servant à adresser les signaux Raman de chaque espèce vers la chaîne de détection qui lui est destinée, un ensemble de miroirs dichroïques et de filtres interférentiels a été sélectionné. La détection se fait au moyen de la technologie SiPM préférée aux PMT pour leur simplicité et leur robustesse. Finalement, l'acquisition, le traitement des données et la visualisation des rapports de mélange se fait en temps réel au moyen d'une carte d'acquisition rapide à 1,25 GS/s (8bits-500 MHz) et du logiciel Labview, l'ensemble étant intégré dans un PC de laboratoire dédié au lidar.

Ce dimensionnement a permis d'intégrer des valeurs numériques précises dans le modèle paramétrique de performances instrumentales du lidar, rendant possible le calcul de l'écart-type d'erreur attendu sur la mesure des rapports de mélange de  $H_2$  et  $H_2O$ . La faisabilité théorique des mesures par lidar Raman en alvéoles MA-VL a été démontrée. Dans une atmosphère contenant  $x_{H_2O} = 1\%$  de vapeur d'eau, la mesure du profil de rapport de mélange de l'hydrogène peut être théoriquement envisagée avec une précision de 500 ppm en 36 secondes pour une concentration de 0,05% (500 ppm), en 8min25s pour 1% d' $H_2$  et en 99 minutes pour 4%. Pour ce dernier cas de figure, bien que l'ordre de grandeur soit respecté, le temps de mesure dépasse l'heure préconisée. Ainsi, soit la mesure devra s'étendre sur 1h40 pour obtenir cette précision de 500 ppm (sous réserve d'une stabilité instrumentale de la mesure suffisante), soit la précision requise devra être légèrement dégradée pour ce cas de figure (650 ppm en 1h).

La faisabilité théorique des mesures par lidar Raman en alvéoles MA-VL doit maintenant être confirmée expérimentalement au moyen d'un lidar Raman développé selon le dimensionnement présenté dans ce chapitre.

## Chapitre 4

# Mesure de profils de concentrations d'H<sub>2</sub>O et d'H<sub>2</sub> par lidar Raman

L'objectif de ce chapitre est de démontrer expérimentalement les capacités de détection de l'hydrogène via le lidar Raman à 3 voies de mesure, dimensionné dans le chapitre précédent. Ces résultats seront mis en regard des performances de mesure visées pour un suivi de l'hydrogène dans les alvéoles radioactives du projet Cigéo. Pour cela, les différentes configurations expérimentales utilisées au cours de l'étude seront présentées dans un premier temps. Ensuite, afin de valider les choix effectués lors du dimensionnement des différents éléments du lidar Raman, les performances obtenues avec une version préliminaire du lidar permettant la mesure de concentration de vapeur d'eau seront étudiées. Finalement, nous verrons les résultats expérimentaux obtenus pour la version finale du lidar destinée à profiler simultanément la concentration de vapeur d'eau et d'hydrogène le long de la ligne de visée.

### 4.1 Configurations expérimentales

#### 4.1.1 Site des expériences

L'ensemble des expériences se déroule sur le site de l'ONERA de Palaiseau (48,713°N ; 2,230°E) situé sur le plateau de Saclay à une altitude d'environ 155 m. Ce site est situé à 1,7 km à vol d'oiseau du site multi-instrumenté du SIRTA (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique) qui sert d'élément de référence et de comparaison pour certaines données atmosphérique (pression atmosphérique, température et humidité relative) lors des expériences [SIRTA].

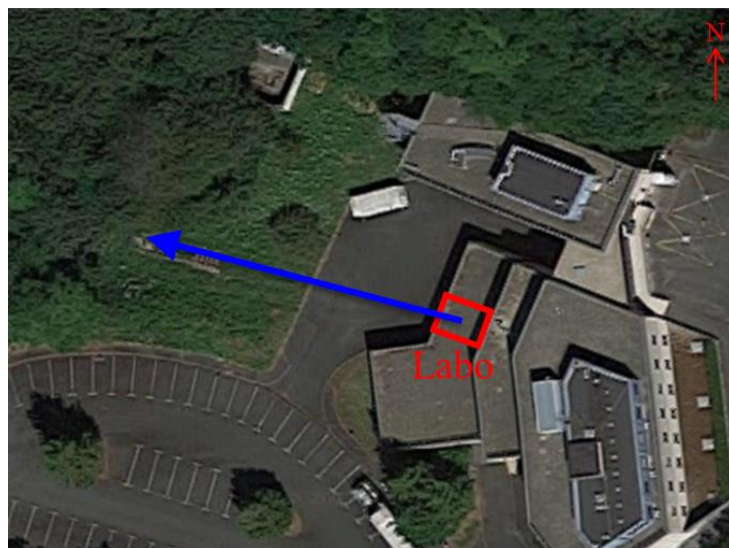


FIGURE 4.59 – Vue aérienne du site des expériences à l'ONERA de Palaiseau (48,713°N ; 2,230°E)

Le laboratoire dans lequel est développé et est utilisé le lidar Raman est situé au rez-de-chaussée d'un bâtiment dédié au DOTA (Département d'Optique et Technique Associées) de l'ONERA. Sur la FIGURE 4.59 on peut voir que ce laboratoire donne, au moyen d'une porte, sur une cours permettant d'effectuer des tirs lidars horizontaux et verticaux en extérieur.

#### 4.1.2 Tir horizontal

A l'intérieur du laboratoire, la tête optique du lidar Raman est dirigée vers la porte donnant sur l'extérieur. Une fois ouverte, la ligne de visée disponible est alors d'une cinquantaine de mètres en passant au-dessus d'une cour (sur ~20 m) puis au-dessus d'un terrain d'herbe (sur ~30 m). Au bout de cette ligne de visée s'élève un talus bloquant l'accès optique et limitant de la même façon la portée du lidar en configuration horizontale (cf FIGURE 4.60). Cette configuration, bien que limitée en portée (un dixième des 500 m de portée envisagés dans les alvéoles), permet d'entreprendre des mesures lidar Raman sur plusieurs dizaines de mètres à proximité du sol et donc avec la possibilité de connaître facilement les conditions locales (au moyen d'instruments de mesure in-situ) voire même de les modifier très localement. De plus, on peut effectuer le parallèle entre la présence du talus en bout de ligne de visée et celle du mur en bout d'alvéole. L'importante réflexion de type « cible dure » que devrait générer ce talus permet de tester la chaîne de détection dans un scénario similaire à celui qui pourra être rencontré dans les alvéoles de stockage.

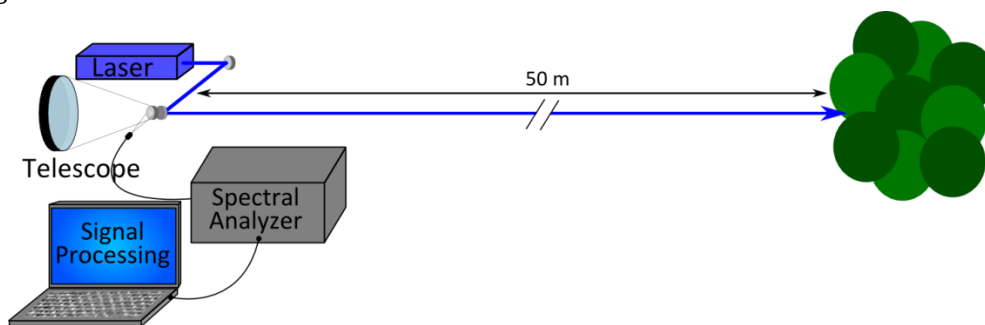


FIGURE 4.60 – Configuration expérimentale pour des mesures lidar avec tirs horizontaux. Le faisceau laser se propage sur une cinquantaine de mètres en dehors du laboratoire avant d'être intercepté par la végétation d'un talus.

#### 4.1.3 Tir vertical

Afin de ne pas limiter la portée du lidar à la seule distance accessible devant le laboratoire, une configuration avec tir vertical est également utilisée. Pour cela, un miroir ( $\Phi=20$  cm, traitement aluminium) incliné à  $45^\circ$  est disposé directement à la sortie du laboratoire permettant le renvoi du faisceau laser dans une direction verticale et la réception du signal Raman de la même manière. Pour cette configuration, la zone de mesure (plusieurs dizaines voire centaines de mètres au-dessus du sol) est inaccessible à l'opérateur. La composition du mélange gazeux sondé est donc uniquement déterminée par les conditions atmosphériques. Les mesures des conditions locales (au moyen d'instruments de mesure in-situ) se faisant au sol, celles-ci peuvent présenter un biais par rapport aux conditions réelles de la zone de mesure.

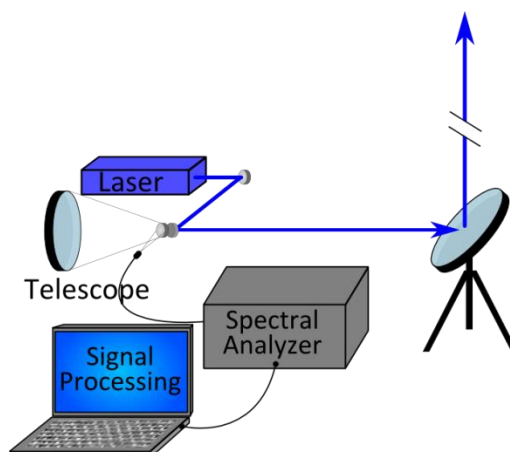


FIGURE 4.61 – Configuration expérimentale pour des mesures lidar avec tirs verticaux. Le faisceau laser est redirigé de façon verticale dans l'atmosphère au moyen d'un miroir incliné à 45° disposé directement à la sortie du laboratoire.

#### 4.1.4 Le dispositif de génération de gaz

Afin de modifier de façon maîtrisée la composition de l'air localement et notamment générer de l'hydrogène sur la ligne de visée du lidar Raman, un dispositif de génération de gaz, développé par l'Andra, est utilisé. Ce dispositif est composé d'une station de mélange de gaz et d'un tube instrumenté de plusieurs mètres de long (aussi appelé « cellule »). Cette station de mélange de gaz peut être alimentée par plusieurs bouteilles de gaz différentes (air sec, azote, hydrogène,...) et permet, au moyen de débitmètres disposés sur différentes voies, de gérer la composition du mélange de gaz généré. Les débitmètres sont pilotés sous le logiciel Labview installé sur le PC de la station de mélange et le volume de mélange de gaz généré peut être suivi en temps réel via l'interface mise en place. Le mélange de gaz est ensuite injecté au centre de la cellule instrumentée.

La cellule a pour but de simuler les conditions dans le jeu (~10 cm) entre les colis radioactifs sur une longueur de 6 m correspondant à la longueur de deux colis de type MA-VL. Deux versions de cette cellule existent. La première consiste en un assemblage de plusieurs tubes en inox de 10 cm de section, de 1 à 2 m de long chacun, portant l'ensemble du tube à une longueur totale de 6 mètres au maximum. L'assemblage de deux morceaux de tubes consécutifs se fait au moyen de brides métalliques de 9 cm de diamètre interne créant des goulots de resserrement à chaque jonction. La deuxième version de la cellule est un tube monolithique en inox de 6 m de long et 10 cm de section interne. Au centre du tube des accès sont percés et destinés à plusieurs fonctions : arrivée du mélange de gaz, capteur hygrométrique, capteur de pression et, sortie de gaz afin de pouvoir effectuer le vide dans le tube. Afin de contrôler la teneur en hydrogène dans la cellule, des sondes locales d'hydrogène (non commerciales, développement en cours à l'Andra) peuvent être glissées à l'intérieur du tube et un accès est également disponible au centre du tube. L'ensemble des capteurs du tube est contrôlé par le PC de la station de mélange de gaz. Cette cellule peut être alimentée en son centre par un mélange de gaz provenant de la station ou directement en connectant une bouteille de gaz à la canule d'entrée du tube.

Concernant la configuration d'utilisation de cette cellule, le dispositif de mélange de gaz devant être placé sur une surface plane et stable, il est nécessaire de le disposer sur la partie « cour » de la ligne de visée. En utilisant un aller simple, la distance séparant le lidar de la cellule n'est que d'une vingtaine de mètres au maximum dans cette zone. Afin d'augmenter la distance à laquelle la mesure des gaz est effectuée dans la cellule, un miroir de renvoi est placé en bout de ligne de visée, juste avant le talus, afin de faire traverser le faisceau laser sur le trajet redirigé comme le montre la FIGURE 4.62. La cellule peut alors être placée à une distance effective du lidar de 80 à 100 m.

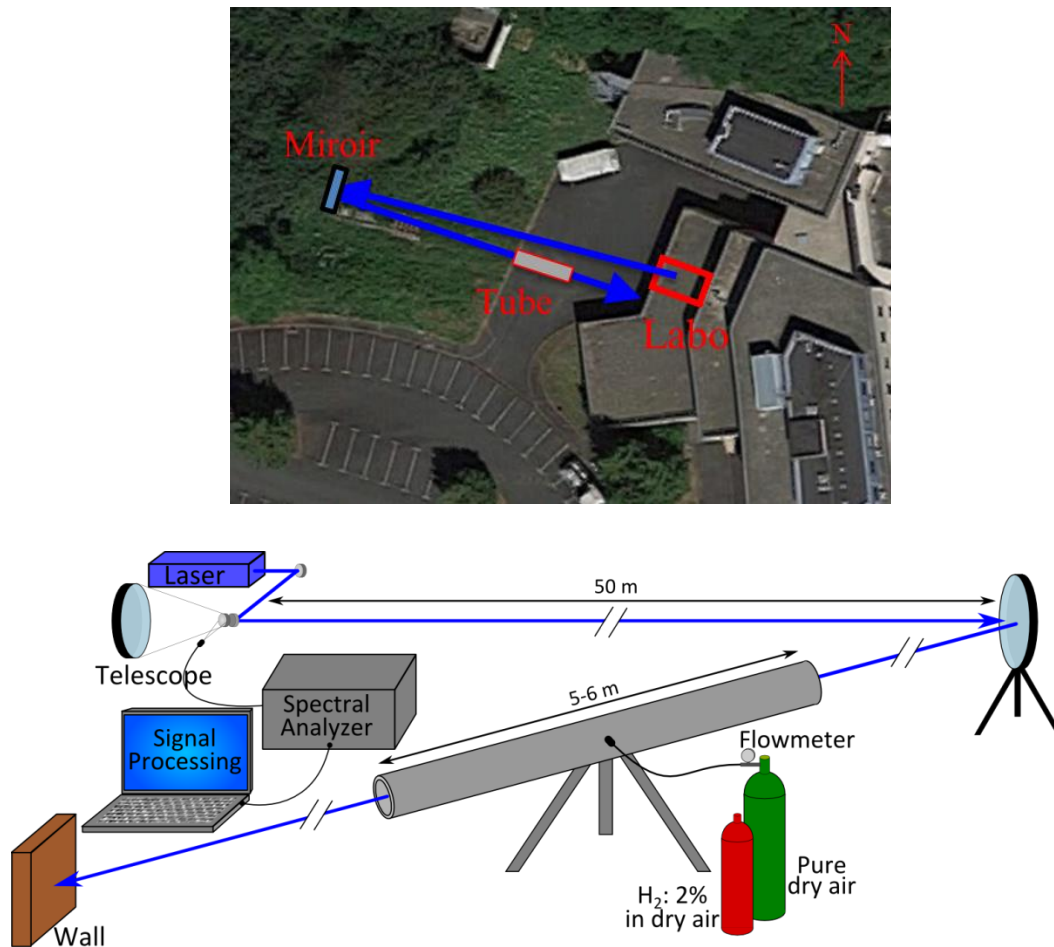


FIGURE 4.62 – Configuration expérimentale pour des mesures lidar avec tirs horizontaux à travers la cellule. En haut est représentée cette configuration en vue aérienne. En bas est schématisé cette même configuration avec tous les éléments du lidar.

## 4.2 Mesure de profils de concentration de l'H<sub>2</sub>O de l'atmosphère

Il a été montré dans le paragraphe 2.4.4 du chapitre 2 que les valeurs des sections efficaces de rétrodiffusion Raman des branches Q de la vapeur d'eau ( $6,9 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ ) et de l'hydrogène ( $6,5 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ ) sont très proches. Ainsi, pour des concentrations du même ordre de grandeur, les puissances optiques Raman reçues pour ces deux espèces sont du même ordre de grandeur également. La concentration en vapeur d'eau dans l'atmosphère étant variable dans une gamme de 0 à 4% et les spécifications de mesure de l'hydrogène souhaitées

étant dans cette même gamme de concentrations de 0 à 4%, le signal Raman obtenu sur la vapeur d'eau atmosphérique semble pouvoir procurer un signal semblable, d'un point de vue intensité, au signal Raman attendu pour l'hydrogène. La mesure par lidar Raman de la concentration de la vapeur d'eau atmosphérique ne nécessite pas une installation complexe pour générer un mélange de gaz sur la ligne de visée et est donc intrinsèquement plus simple à mettre en place qu'une mesure sur l'H<sub>2</sub>. Il a donc été intéressant, lors du développement du lidar, de pouvoir valider les choix des différents éléments du lidar effectués lors du dimensionnement avec une version simplifiée de celui-ci (uniquement 2 voies de mesure : N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) en mesurant la concentration de la vapeur d'eau atmosphérique. Le passage vers une version complète du lidar, et une mesure plus complexe de la concentration de H<sub>2</sub>, s'est fait par la suite, une fois le bon fonctionnement des différents dispositifs du lidar vérifié.

Pour effectuer ces premiers profils de concentration de vapeur d'eau atmosphérique, tous les éléments du lidar ne sont pas dans leur version définitive déterminée dans le chapitre précédent (notamment en raison de délais d'achat et d'approvisionnement). Ainsi, pour la partie émission, le faisceau laser est peu élargi ( $w_{pup} = 3$  mm) la présence des deux lentilles permettant la mise en forme du faisceau servant davantage à ajuster la distance de focalisation du faisceau laser dans l'atmosphère. Pour la réception, le miroir primaire provisoire du télescope est un miroir au traitement aluminium d'un diamètre de 114 mm. Ce traitement optique moins performant (autour de 85% de réflexion) et le diamètre plus petit permettent d'évaluer les performances dans des conditions moins favorables. La fibre optique de collection possède un diamètre de 200  $\mu$ m. Finalement, comme dit précédemment, l'analyseur spectral est composé de deux voies de mesure uniquement, la première étant dédiée à l'azote et la seconde à la vapeur d'eau. Il est à noter également que l'acquisition se fait ici au moyen d'un oscilloscope (Lecroy, BP : 1GHz,  $f_{éch}$  : 1 GS/s) avec un traitement des données effectué a posteriori sur le logiciel Matlab avec le même procédé que celui décrit dans le chapitre précédent.

Dans une configuration horizontale la portée disponible est uniquement de 50 m, ainsi la focalisation du faisceau laser et la mise au point du télescope est effectuée à 20 m de façon à optimiser le signal au milieu de cette ligne de visée et de ne pas avoir une zone aveugle du système optique trop longue.

La FIGURE 4.63 montre l'un des premiers signaux lidar obtenu après une accumulation sur 5378 tirs (4min30s à 20 Hz) pour l'azote et la vapeur d'eau lors d'une mesure de jour. Le premier pic observé (1) est dû aux multiples diffusions parasites du faisceau laser dans le laboratoire et permet la synchronisation du signal. Ensuite, on observe les signaux de diffusion Raman (2) N<sub>2</sub> (vert) et H<sub>2</sub>O (bleu) concentrés autour de la distance de mise au point du télescope. On remarque que pour les deux voies, les signaux présentent un pic Raman double. Celui-ci provient d'une fonction de recouvrement non-optimale causée par un désalignement des axes optiques du télescope et du faisceau laser. Le dernier pic (3) provient de la réflexion du faisceau laser sur le talus en bout de ligne de visée horizontale.

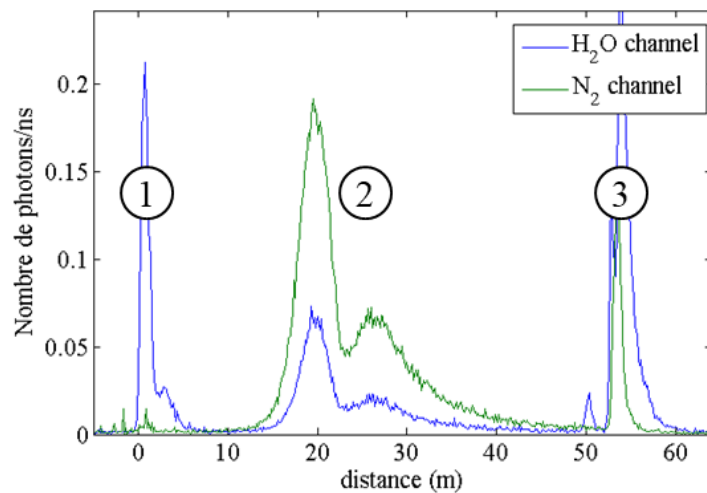


FIGURE 4.63 – Signaux Raman (moyennés par tir) obtenus pour l'azote et la vapeur d'eau pour 4min30s d'accumulation (5378 tirs) avec une visée horizontale

Pour obtenir le profil de rapport de mélange de la vapeur d'eau, le rapport des signaux Raman H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> est effectué selon l'équation 3.26. Le rapport de mélange obtenu est alors déterminé à un facteur près et nécessite un ajustement par une constante de calibration multiplicative (permettant de corriger l'estimation faite de la valeur des différents paramètres instrumentaux du lidar). Cette constante de calibration est déterminée au préalable lors d'une expérience similaire en mesurant simultanément le rapport de mélange en vapeur d'eau par lidar et au moyen d'un hygromètre (HP23 – Rotronic) disposé dans la zone de mesure lidar. Le ratio entre le rapport de mélange obtenu par la mesure lidar et celui obtenu par la mesure in-situ donne la valeur de la constante de calibration. Sur la FIGURE 4.64 est visible le profil de rapport de mélange en vapeur d'eau correspondant aux signaux Raman de la FIGURE 4.63 et obtenu avec une constante de calibration ( $K_{H_2O} = 3$ ) déterminée dans une expérience faite deux jours auparavant. Ici, le profil de rapport de mélange n'est pas moyenné par case distance pour permettre de visualiser de façon qualitative le profil de concentration que l'on peut obtenir.

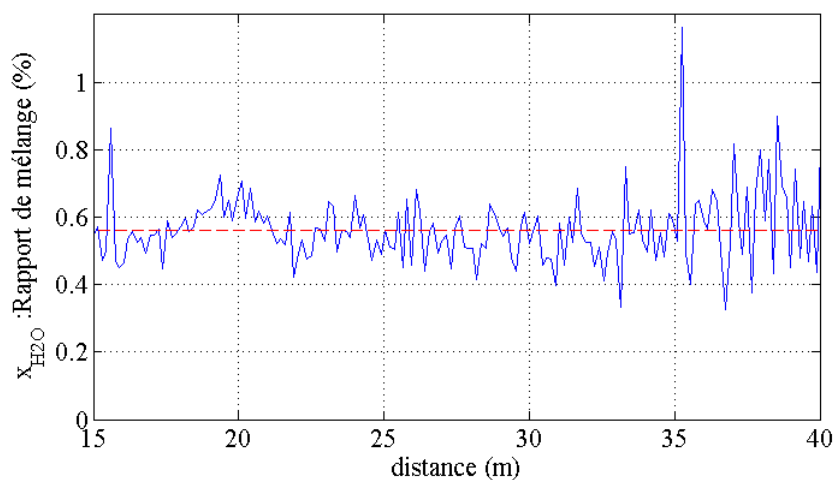


FIGURE 4.64 – Rapport de mélange en vapeur d'eau mesuré : (bleu) par lidar pour 4min30s d'accumulation et (rouge) par l'hygromètre (0,57%) en un point à une distance d'environ 25 m.



Le profil de concentration en vapeur d'eau calculé semble relativement constant (hormis une petite zone autour de 20 m) malgré les variations rapides du niveau des signaux Raman, dues d'une part, à une distance mise au point proche concentrée dans une zone restreinte et d'autre part, au profil bilobe généré par une fonction de recouvrement non-optimale. La valeur moyenne du rapport de mélange en vapeur d'eau dans la zone de mesure, entre 15 et 40 m, est  $x_{H_2O} = 0,6 \pm 0,1\%$  ce qui est cohérent avec la mesure locale effectuée avec l'hygromètre (T=5,6°C, RH=63% et P<sub>atm</sub>=989 hPa [SIRTA]) qui donne un rapport de mélange en vapeur d'eau de 0,57%\* (représenté par un trait pointillé rouge).

D'autres expériences dans des conditions proches ont été menées et ont aboutis aux mêmes observations. De ces premières expériences de mesure de concentration de vapeur d'eau on peut tirer les conclusions suivantes.

Le dispositif lidar mis en place est capable de mesurer efficacement les signaux Raman de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le niveau de signal mesuré est du même ordre de grandeur que celui prévu en utilisant le modèle numérique décrit en fin de chapitre précédent (le calcul n'est pas développé ici pour cette configuration de mesure).

Le calcul du rapport de mélange qui découle de la mesure lidar nous permet d'obtenir un profil de concentration en vapeur d'eau d'allure constante sur un profil horizontal, ce qui est cohérent avec une mesure au sol sur quelques dizaines de mètres. La moyenne obtenue sur la zone de mesure est en accord avec la mesure in-situ de la concentration en vapeur d'eau réalisée avec un hygromètre. La calibration de la voie vapeur d'eau est donc valable pendant plusieurs jours.

Le signal intense provenant de la réflexion du laser sur le talus à 50 m provoque, lors de la mesure, une saturation des détecteurs SiPMs qui reviennent ensuite dans leur état initial après une brève durée d'aveuglement et ce sans aucun dommage observé. Ainsi une porte temporelle (masque synchronisé avec l'arrivée du flux intense) n'est pas nécessaire pour protéger les détecteurs, procurant un confort notable pour l'utilisation dans le scénario Cigéo où un mur est présent à 500 m en bout d'alvéole.

Néanmoins, un profil bilobe des signaux Raman est observé quasi systématiquement dans cette première configuration et révèle un système optique non optimisé avec un taux de collection amoindri proche de la distance de mise au point du télescope.

Dans ces conditions de mise au point proche, le calcul révèle que le champ de vue du télescope au niveau de la distance de mise au point est petit (<2 cm) et il est donc possible qu'un faible désalignement entre les axes optiques du faisceau laser et du télescope fasse chuter le taux de collection dans cette zone.

Afin de remédier à ce problème de profil bilobe des signaux Raman, et de gagner en stabilité d'alignement, les configurations à l'émission et à la réception sont modifiées pour les

---

\* L'hygromètre fournit uniquement les valeurs d'humidité relative (RH) et de température (T). La pression atmosphérique (P<sub>atm</sub>), mesurée par les instruments du SIRTA, est récupérée sur leur site internet. Le rapport de mélange est alors donné par :  $x_{H_2O} = P_{H_2O}/P_{atm}$  avec  $P_{H_2O} = RH \times P_{sat}(T)$ .

L'expression utilisée pour calculer la pression de vapeur saturante est [Buc81] :

$$P_{sat}(T) = 6,1121 \times \exp\left(\frac{17,502 \times T}{240,97 + T}\right)$$

avec P<sub>sat</sub> en hPa et T en °Celsius

expériences suivantes. A l'émission, le faisceau laser est davantage élargi ( $w_{pup} = 16$  mm) pour atteindre la valeur nominale déterminée dans le dimensionnement. De cette façon, il est plus aisé de focaliser légèrement le faisceau laser dans la zone d'intérêt. Cela permet de s'assurer que le diamètre du laser est plus petit que le champ de vue du télescope dans la zone de mesure. Concernant la réception, une nouvelle fibre de collection est utilisée avec un diamètre de cœur plus grand ( $\Phi_{fib} = 400$   $\mu$ m) de façon à agrandir le champ de vue du télescope et ainsi faciliter l'alignement du lidar. De plus, la distance de mise au point est désormais réglée à 50 m de façon à allonger la zone de mesure. Pour aller dans ce sens, la configuration verticale est choisie afin de ne pas être limitée en portée par le talus. Les mesures sont effectuées de nuit pour réduire l'impact important du fond de ciel en mesure verticale. Ici, la puissance du laser est réduite à 3 mJ pour éviter de placer la chaîne de détection dans un régime de fort comptage.

Sur la FIGURE 4.65 sont tracés les signaux Raman pour N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O pour 6970 tirs accumulés (5min45s à 20Hz). Le premier pic correspond encore aux diffusions parasites présentes dans le laboratoire. Ensuite, on observe les signaux de diffusions Raman, dont le maximum est situé à environ 40 m, soit légèrement en amont de la distance de mise au point (50 m), ce qui est dû à la décroissance en  $1/z^2$  du signal lidar. On peut voir que dans cette configuration de mesure, le profil des signaux Raman présentent un aspect plus classique, exempt de « creux » au voisinage de la distance de mise au point de télescope.

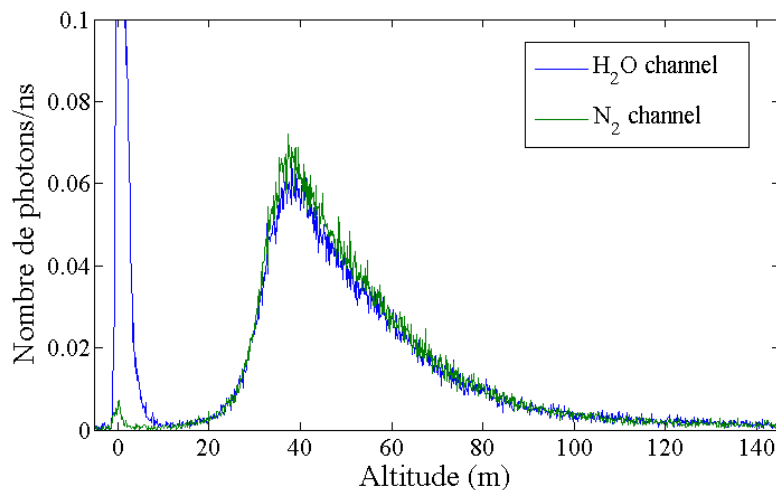


FIGURE 4.65 – Signaux Raman (moyennés par tir) obtenus pour l'azote et la vapeur d'eau pour 4min30s d'accumulation (5378 tirs) avec une visée verticale

La FIGURE 4.66 représente le profil de rapport de mélange moyenné par case distance de 3 m, obtenu à partir de ces signaux et d'une constante de calibration ( $K_{H_2O} = 3$ ). Les barres d'erreurs résultent du calcul théorique détaillé dans le chapitre précédent et considère en entrée les niveaux de signaux réellement observés. Le profil obtenu est en accord entre 30 et 90 m avec la mesure effectuée au sol par l'hygromètre ( $T=18,2^{\circ}\text{C}$ ,  $RH=80,4\%$  et  $P_{atm}=1002$  hPa [SIRTA]) donnant une valeur de référence de  $x_{H_2O} = 1,68\%$ . Avant et après cette zone, la mesure lidar surestime légèrement la valeur du rapport de mélange mais ces points de mesure sont à mettre en perspective avec le fait que l'incertitude de mesure est la plus grande du fait des faibles niveaux de signal Raman. Dans la zone où les niveaux de signaux sont maximaux (~40 m),

l'incertitude obtenue est de 750 ppm ( $1\sigma$ ) pour une accumulation de 5min45s et une résolution spatiale de 3 m.

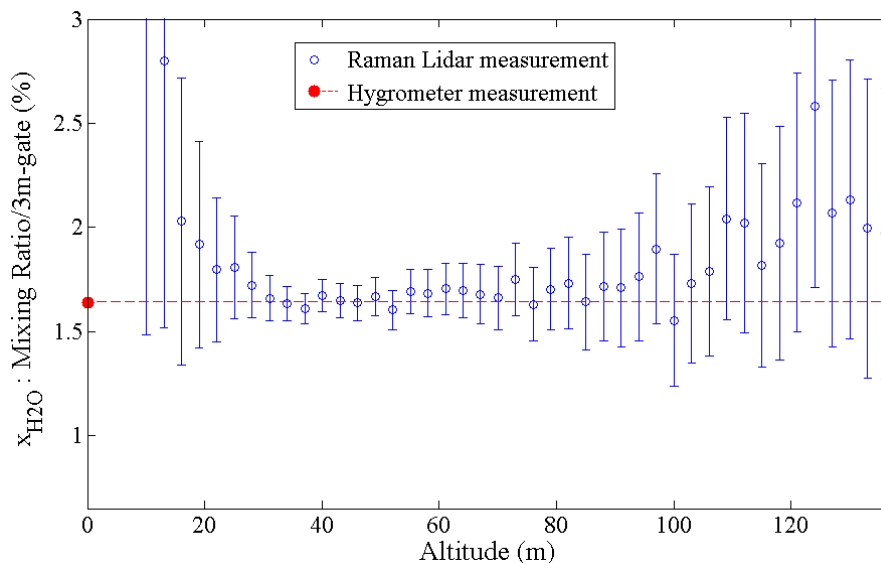


FIGURE 4.66 – Rapport de mélange en vapeur d'eau mesuré : (courbe bleue) par lidar par case distance de 3 m et une accumulation de 5min45s et (courbe rouge) par l'hygromètre (1,68%) disposé au sol.

Là encore, plusieurs expériences similaires ont été effectuées dans des conditions proches avec des observations semblables. Le lidar Raman est donc capable d'effectuer en quelques minutes des mesures de concentrations de vapeur d'eau à distance sur plusieurs dizaines de mètre avec une résolution spatiale de 3 m. Ces résultats rassurent quant à la possibilité de détecter et d'effectuer des mesures de profils de concentration de l'hydrogène au moyen d'un lidar Raman basé sur les mêmes dispositifs.

Toutefois, lors de ces expériences il a été remarqué que le profil bilobe pouvait réapparaître. En effet, une fois l'alignement du lidar effectué en un point, le profil des signaux Raman dans cette configuration est correct. Néanmoins, une détérioration de ce profil peut surgir lorsque que la distance de mise au point du télescope est modifiée en changeant la position de la platine de translation de la fibre de collection (sans recommencer l'alignement par la suite). Il sera donc délicat (mais pas forcément impossible) de garantir un alignement parfait des axes optiques permettant de changer facilement la distance de mise au point avec une platine motorisée. Cette possibilité avait été évoquée dans la section 3.3.4 du chapitre précédent afin de maximiser le signal à différents endroits de l'alvéole de stockage.

## 4.3 Mesure de simultanée de profils de concentration de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

### 4.3.1 Détection d'hydrogène dans la cellule de gaz

L'expérience conduite est décrite dans la section 4.1.4 et une photographie du montage est visible sur la FIGURE 4.67. Le lidar Raman à 3 voies de mesures mis en place est désormais dans sa configuration nominale déterminée dans le chapitre précédent. La première version de la cellule est placée à 85 m de distance optique du système lidar de façon à observer également les concentrations atmosphériques avant et après la cellule (le tout avant l'écho du mur à 100 m). A

cause de défauts au niveau des brides de jonction des différents morceaux du tube, la cellule n'est pas parfaitement rectiligne et seulement une longueur de 5 m est assemblée au total afin de permettre au faisceau laser de traverser le tube sans réflexion à l'intérieur. Le lidar mesure les profils de vapeur d'eau et d'hydrogène le long de la ligne de visée passant par le tube. Le tube est ouvert aux deux bouts. Pour gagner en précision de mesure, les expériences sont réalisées en soirée de façon à réduire le bruit de fond de ciel.

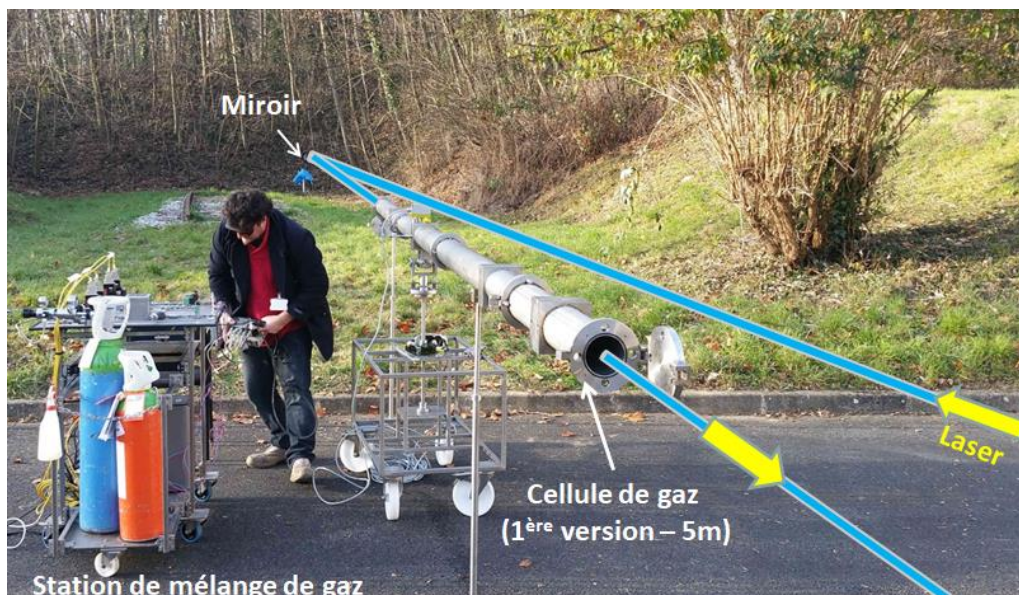


FIGURE 4.67 - Photographie de l'expérience de mesure sélective H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O par Lidar Raman

Les profils de rapport de mélange mesurés au cours de trois expériences différentes sont illustrés en FIGURE 4.68. La résolution temporelle est de 1 minute (un profil = 1 minute, soit 1200 tirs) et la résolution spatiale est de 1 mètre pour avoir plusieurs points de mesure à l'intérieur du tube. Afin d'éviter toute saturation des détecteurs, l'énergie laser est réduite à 5 mJ.

Pour la première (courbe bleue), aucun gaz n'est injecté dans la cellule, qui n'est remplie que d'air ambiant avec une certaine humidité. Cette expérience permet de calibrer le rapport de mélange en vapeur d'eau (mesuré par ailleurs par l'hygromètre) ainsi que le réglage de zéro de la voie H<sub>2</sub> (ajustement du coefficient  $k = 0,33$  de la voie H<sub>2</sub>O à soustraire de la voie H<sub>2</sub>).

Pour la seconde expérience (courbe verte), de l'air sec est injecté dans la cellule (au préalable et pendant toute la durée de la mesure). Cela n'a pas d'impact sur la voie H<sub>2</sub>, mais une très forte décroissance du rapport de mélange en vapeur d'eau est observée par le lidar à l'intérieur du tube, jusqu'à une valeur quasiment nulle.

Pour la troisième expérience (rouge), un mélange d'hydrogène concentré à 2% dans de l'air sec est injecté dans la cellule. On observe la même décroissance que précédemment sur la voie H<sub>2</sub>O, tandis que l'on observe sans aucune ambiguïté un pic de signal sur la voie hydrogène. Sur cette courbe, en l'absence de tout capteur annexe susceptible de donner la « vérité-terrain », le rapport de mélange est pseudo-calibré en supposant que la concentration maximale (et saturée) observable au milieu du tube correspond aux 2% d'hydrogène spécifiés sur la bouteille initiale. Cette valeur ne peut être en tout état de cause qu'un majorant. Les barres d'erreurs sur les mesures d'hydrogène résultent de calculs théoriques, considérant en entrée les niveaux de

signal réellement observés. Elles sont de l'ordre de 10%, soit 2000 ppm (à  $1\sigma$ ) au niveau du pic de signal, pour une énergie laser émise de 5 mJ.

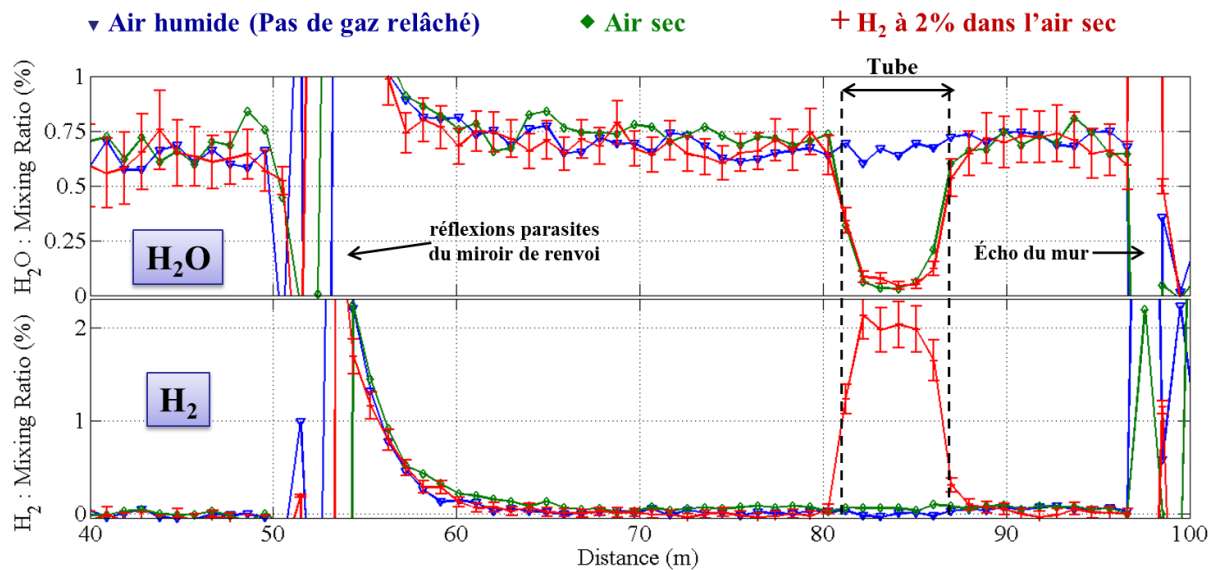


FIGURE 4.68 – Profils expérimentaux des rapports de mélange en H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> observés par le lidar Raman pour une minute de résolution temporelle et un mètre de résolution spatiale.

Cette expérience a permis de valider le caractère sélectif de la mesure Raman (distinction claire H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O), et d'évaluer quantitativement la précision des mesures.

Le défaut de rectitude de la cellule et la présence de brides réduisant ponctuellement le diamètre interne de la cellule, ont mis en évidence les difficultés d'alignement du système optique dans un tel jeu réduit. En effectuant le parallèle avec les alvéoles de stockage, cela montre le besoin d'un jeu entre colis rectiligne, exempt de tout colis qui viendrait intercepter partiellement le faisceau laser.

La présence de brides a également pour effet de compromettre fortement l'étanchéité de la cellule rendant compliqué une mesure sur des temps longs tout en conservant les mêmes conditions à l'intérieur du tube pour évaluer la stabilité du lidar.

### 4.3.2 Suivi longue durée de la concentration de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

La seconde version de la cellule, un tube monolithique de 6 m de long, permet de s'affranchir des problèmes de rectitude et d'étanchéité du tube. De plus, en l'absence de brides de jonction, le diamètre interne est inchangé sur toute la longueur de la cellule.

Afin de garantir l'étanchéité de la cellule tout en permettant un accès optique, des hublots sont prévus à l'entrée et à la sortie du tube. A cause de la présence de fluorescence des hublots, qui sera discutée dans la section 4.4, la mesure de concentration s'est néanmoins révélée impossible dans les mètres qui suivent les hublots et donc dans la cellule. Cependant, on a pu remarquer qu'avec un seul hublot fermé (l'autre ouvert) la circulation du gaz à l'intérieur du tube était fortement réduite (conservation du gaz pendant quelques dizaines de minutes) par rapport au cas où le tube est ouvert aux deux bouts (échappement du gaz et retour aux conditions initiales en quelques secondes). Ainsi, lors des expériences suivantes, le hublot d'entrée du faisceau est laissé ouvert et le hublot de sortie est maintenu fermé (les points



expérimentaux juste devant et derrière la sortie du tube sont par conséquent inexploitable). Sur la FIGURE 4.69 est visible une photographie de la configuration des expériences effectuées avec cette deuxième version de la cellule.

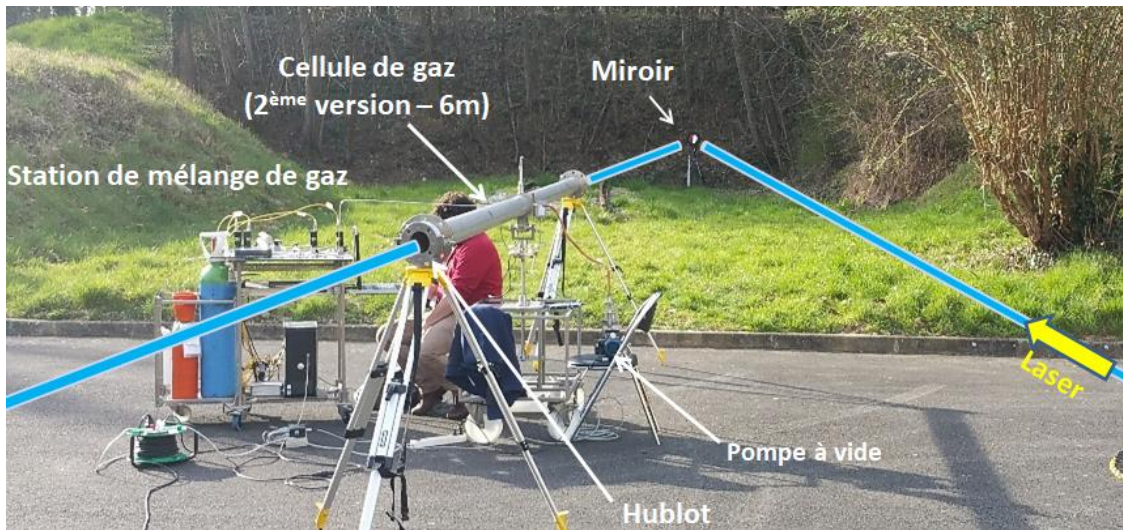


FIGURE 4.69 – Photographie de l'expérience de mesure longue durée H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O par Lidar Raman

Pendant une de ces expériences, la dynamique de migration vers l'extérieur du tube d'un « nuage d'hydrogène » contenu initialement à l'intérieur du tube, et son remplacement progressif par la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère extérieure ont pu être suivis en temps réel, toutes les minutes pendant 70 minutes, grâce au Lidar Raman. L'évolution temporelle du rapport de mélange en hydrogène pour différents points de mesure à l'intérieur du tube est dessinée en FIGURE 4.70. Comme précédemment, cette expérience est effectuée en soirée pour réduire l'impact du bruit de fond de ciel.

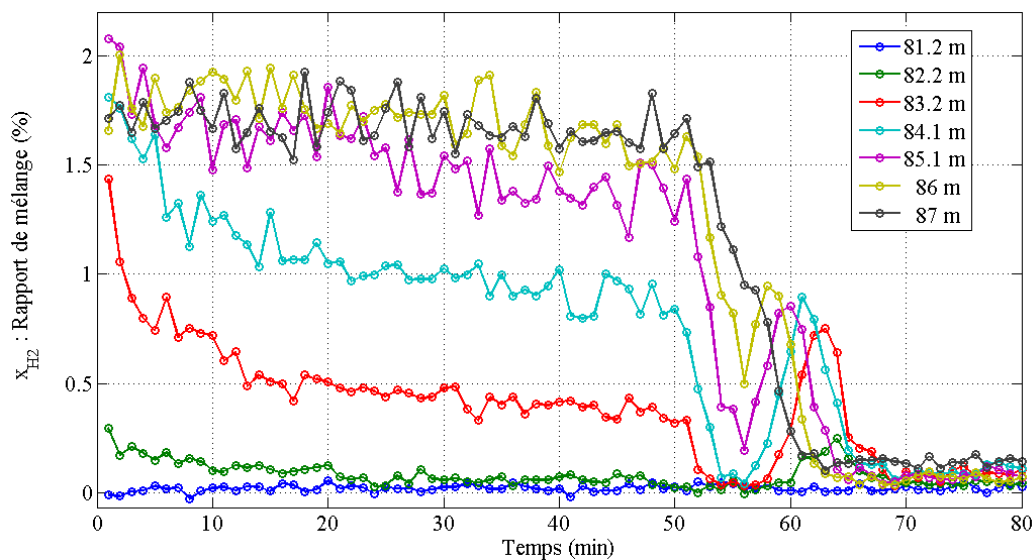


FIGURE 4.70 – Évolution temporelle des rapports de mélange H<sub>2</sub> observés en soirée par le lidar Raman à différents points du tube (compris entre 82 et 88 m) pour une minute de résolution temporelle et un mètre de résolution spatiale.

Dans cette expérience, le tube a d'abord été rempli d'un mélange hydrogène (2%) / air sec. Puis pendant 50 minutes, le hublot d'entrée est laissé ouvert et le hublot de sortie est maintenu fermé. L'hydrogène est resté au fond du tube, côté fermé (à 87 m), tandis qu'il s'en est peu à peu échappé côté ouvert (à 82 m), ce qui explique le gradient de concentration mesuré. Au bout de 50 minutes, le second hublot est entrouvert, créant ainsi un très léger courant d'air. Une forte décroissance de la concentration en hydrogène est alors observée pour tous les points du tube. Finalement, l'hydrogène est poussé en direction de l'entrée du tube (à une vitesse de l'ordre de 1m/min) jusqu'à en sortir complètement. Un maximum de concentration est alors observé successivement en chaque point du tube avec un retard d'une minute au fur et à mesure que l'hydrogène s'approche de l'entrée du tube.

Cette évolution de concentration au fil du temps est représentée sur la FIGURE 4.71, qui montre les profils spatiaux des rapports de mélange en H<sub>2</sub>O (courbe bleue) et H<sub>2</sub> (courbe rouge) observés par le lidar Raman à différents instants. Avant l'ouverture du hublot arrière, un gradient descendant est observé pour la concentration de vapeur d'eau (qui s'imisce mais difficilement à l'intérieur du tube) et gradient montant d'hydrogène (qui ne s'échappe du tube qu'à proximité de l'entrée). Après l'ouverture du second hublot on peut voir l'évolution de la concentration des deux gaz pendant 19 min. L'hydrogène est poussé en direction de l'entrée du tube et la vapeur d'eau s'homogénéise plus vite, étant présente à l'extérieur des deux côtés du tube. A la fin, tout l'hydrogène est sorti, et la concentration de vapeur d'eau dans le tube est homogène avec l'extérieur.

En analysant les fluctuations aléatoires du signal « hors-cellule » de la voie H<sub>2</sub>, on peut également estimer que la limite de détectivité de l'hydrogène est de 600 ppm (à 3 $\sigma$ ) dans ces conditions de mesure (à 85 m, pour 1 m de résolution spatiale, 1 minute de résolution temporelle et 5 mJ d'énergie laser).

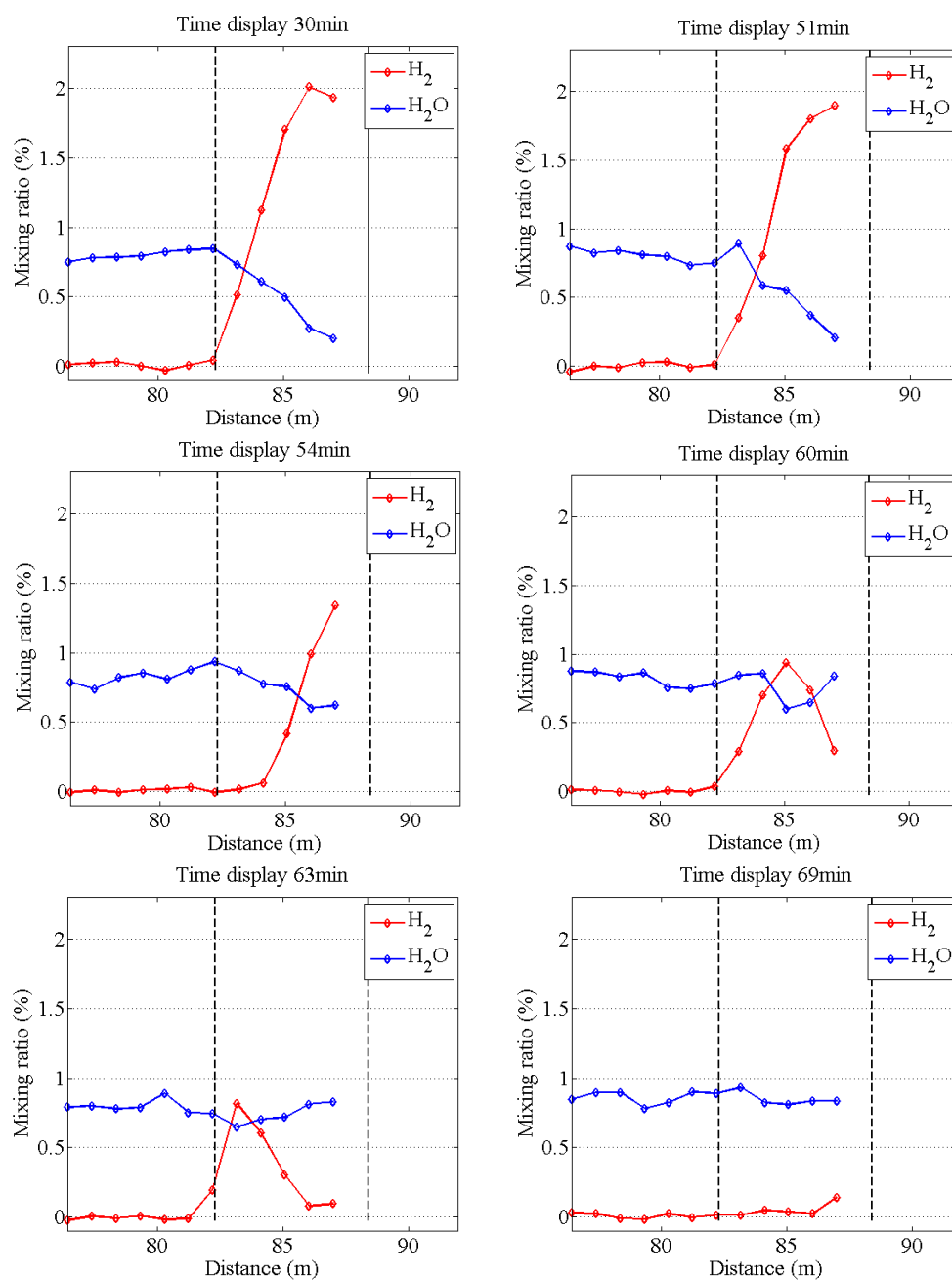


FIGURE 4.71 – Profils expérimentaux des rapports de mélange en H<sub>2</sub>O (courbe bleue) et H<sub>2</sub> (courbe rouge) observés en soirée par le lidar Raman à différents instants (« Time display ») pour une minute de résolution temporelle et un mètre de résolution spatiale.



### 4.3.3 Comparaison de mesure par lidar Raman et par sonde locale de H<sub>2</sub>

Lors des précédentes expériences, les sondes locales d'hydrogène (développement en cours par l'Andra) n'étaient pas disponibles. Ces sondes sont chargées de procurer la « vérité terrain » afin de calibrer, puis d'éprouver, l'exactitude métrologique du lidar Raman.

Au cours d'ultimes expériences, trois sondes ont toutefois pu être testées lors de mesures longues durées de jour (par ciel couvert avec peu de luminosité) et en soirée. Néanmoins, à cause de défauts dans le protocole d'enregistrement et de pertes de charges au niveau des boîtiers des sondes, les mesures lidars effectuées n'ont pu être comparées avec une mesure locale probante. Lors d'une dernière expérience, l'une des trois sondes a effectué des mesures qui ont semblé logiques en termes de dynamique et de concentration. Une comparaison de mesure par Lidar Raman (courbe bleue sur la FIGURE 4.72) et par sonde locale d'hydrogène (courbe rouge) a pu être menée pour un point de mesure dans le tube situé à 83,8 m du lidar (correspondant au quart avant du tube).

Pendant toute l'expérience, le hublot avant est laissé ouvert et celui à l'arrière est maintenu fermé. Au début de l'expérience, la cellule n'est pas exempte d'hydrogène. Un mélange de gaz composé de vapeur d'eau et d'hydrogène provenant de tentatives antérieures est encore présent à T<sub>0</sub>. A l'instant T<sub>1</sub>, un mélange composé de H<sub>2</sub> (à 2%) et d'air sec est injecté dans le tube à un débit de 3 L/min (puis 5 L/min). Durant cette phase, le tube se remplit du mélange, d'où la forte augmentation observée après T<sub>1</sub>. A T<sub>2</sub>, l'alimentation du tube en gaz est stoppée. L'hydrogène s'échappe rapidement par l'avant du tube alors que l'air humide extérieure s'immisce dans le tube, d'où la forte baisse observée après T<sub>2</sub>. Cependant, comme observé sur la FIGURE 4.70 lors du suivi sur des temps longs de l'expérience précédente, la concentration d'hydrogène ne s'annule pas dans le tube pour autant. Une partie de l'hydrogène reste « coincée » dans le tube. Entre la 50<sup>ème</sup> et la 80<sup>ème</sup> minute, on voit la concentration croître sur la mesure lidar. Cette remontée est fictive, et elle est due au désalignement du lidar (chute des signaux bruts), probablement occasionné par les contraintes thermiques de la transition jour/nuit sur les miroirs du télescope et de renvoi du laser. Après une opération de réalignement (qui n'a pris que 15 minutes), les mesures lidar reprennent et restent stables dans l'heure qui suit. A l'instant T<sub>3</sub>, le second hublot est entrouvert, et le courant d'air vient chasser ce qui reste d'hydrogène. La baisse de concentration d'hydrogène dans le tube est bien observée à la fois par le lidar et par la sonde locale.

Cette comparaison a pu mettre en évidence le fait que les deux instruments de mesures observaient bien les mêmes dynamiques de concentration d'hydrogène dans la cellule (cf les hausses et baisses significatives de concentration enregistrées au temps T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> sur la FIGURE 4.72). Les valeurs absolues des concentrations mesurées de part et d'autres sont délicates à comparer, d'une part en raison de l'incertitude sur l'exactitude de la sonde locale (vu l'inexactitude des deux autres sondes testées), d'autre part en raison du fait que pendant cette expérience, le lidar a dû être réaligné en cours de route, modifiant les constantes de calibration du lidar. En effet, sur la FIGURE 4.73 est tracé le rapport entre la mesure par lidar et par la sonde donnant la constante de calibration. Ce rapport est constant dans les deux phases de mesure stables du lidar mais sa valeur est légèrement modifiée suite au réalignement du lidar. On remarque également que la précision de la mesure est meilleure après ce réalignement. Il est

donc probable que le désalignement soit progressif et pas uniquement entre la 50<sup>ème</sup> et la 80<sup>ème</sup> minute où la dérive importante est observée.

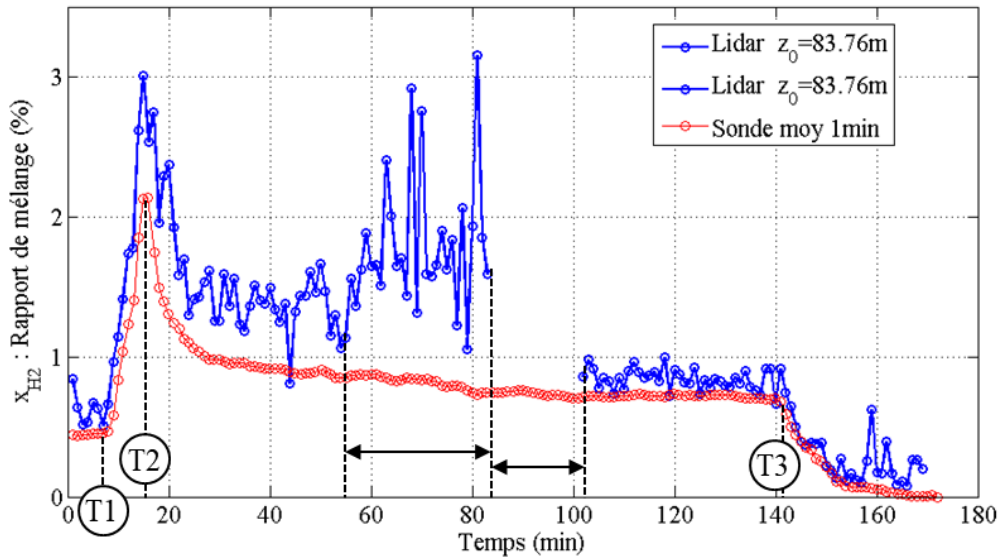


FIGURE 4.72 – Comparaison de mesure par Lidar Raman (bleu à 83.8m) et par sonde locale H<sub>2</sub> (rouge).

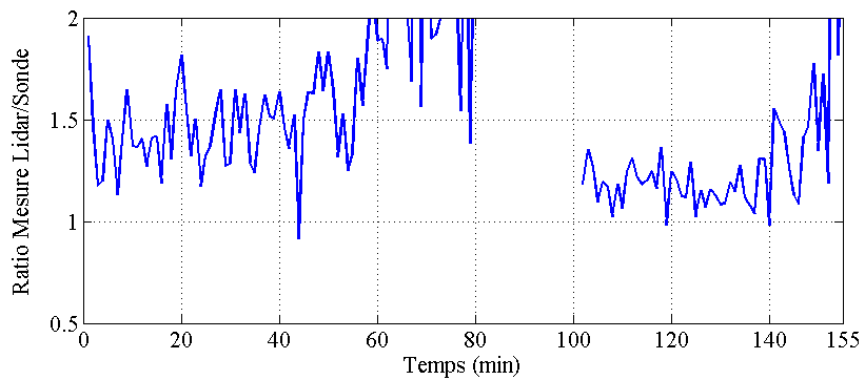


FIGURE 4.73 – Rapport entre la mesure par Lidar Raman et par sonde locale H<sub>2</sub>.

Cette comparaison met également en évidence un problème de désalignement du lidar. Même si le lidar a fonctionné dans la journée de façon stable et ce pendant plusieurs heures d'affilée, il a subi un désalignement dans la soirée qui a rendu la comparaison avec la sonde locale plus délicate. Au cours des nombreux tests effectués durant l'étude, il a pu être observé que le lidar était sujet à des désalignements « spontanés », sur des échelles de quelques heures (au plus rapide) à quelques jours (le plus souvent observé) ayant vraisemblablement deux effets optiques :

- altération de la fonction de recouvrement entre le champ d'émission laser et le champ de vue du télescope,
- altération des conditions d'éclairage de la fibre optique menant à l'analyseur spectral

Au niveau système, cela conduit à une altération des « constantes » de calibration radiométrique entre les voies de mesure H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, et donc à des problèmes de biais de mesures imposant le réajustement régulier de ces « constantes » de calibrations pendant les

tests. C'est donc aussi un frein à l'étude de la stabilité de mesure de l'instrument sur le long terme.

Vraisemblablement, il s'agit ici d'un problème de stabilité mécanique. Les principaux responsables supposés sont les montures des deux miroirs de renvoi sur la table de laboratoire (gérant l'un l'éclairage laser et l'autre le champ de vue du récepteur). Une autre source d'instabilité mécanique est la monture du miroir de renvoi du faisceau disposée à l'extérieur pour allonger la distance de parcours optique entre le lidar et la cellule (cette monture subissait notamment les forts gradients thermique de la tombée du jour lors des tests nocturne en hiver). Les légères variations d'angle de visée font dévier le faisceau, l'empêchant de traverser la cellule sans réflexion. Ce dernier miroir n'est cependant pas une source d'altération de la fonction de recouvrement.

#### 4.4 Fluorescence des hublots

Initialement, il était prévu que la cellule de test puisse être fermée hermétiquement à ses deux extrémités par des hublots transparents aux longueurs d'onde d'intérêt. Néanmoins, la fluorescence parasite du hublot d'entrée dans le tube nous a contraints à laisser ce dernier ouvert en phase de test du lidar. La fluorescence du hublot, induite par le laser d'excitation, se traduit par l'émission par le hublot d'un signal lumineux large bande (recouvrant les longueurs d'onde Raman d'intérêt) pendant une durée qui dépend du matériau et de son épaisseur, mais que nous n'avons pas pu obtenir inférieure à 70 ns avec les matériaux à disposition lors de la phase de test. Cette durée minimale de 70 ns correspond à une distance de parasitage de  $Dz=ct/2$  de 10 m environ pour le lidar Raman. C'est-à-dire que les 10 m de propagation derrière le hublot sont parasités par un fort signal de fluorescence, venant oblitérer les signaux Raman émis sur cette distance. Comme le tube a une longueur de 6 m, il n'est pas possible de mesurer quoi que ce soit dans le tube dans ces conditions.

Ce phénomène de fluorescence avait été anticipé lors de l'étude bibliographique (cf Chapitre 2 section 2.4.6). Des tests préliminaires avaient permis d'identifier la silice UV comme l'un des matériaux peu fluorescents susceptibles de répondre au besoin, et les hublots avaient été commandés dans cette matière. Mais cela n'a finalement pas suffi. La FIGURE 4.74 illustre les résultats de test de fluorescence de différentes optiques disponibles au laboratoire. Elle montre que par exemple le BK7 et le CaF2 ont des temps de fluorescence beaucoup plus longs que le Saphir ou la silice fondue. La FIGURE 4.74 indique qu'avec les hublots employés, le signal de fluorescence ne redescend pas suffisamment après le 1<sup>er</sup> hublot pour retrouver le niveau de signal Raman. De plus, la soustraction (par traitement numérique) de la signature des hublots ne suffit pas à permettre une mesure dans la cellule. En effet, le niveau de signal est tellement important que l'amplitude de ses fluctuations aléatoires est plus grande que les variations des signaux Raman dues aux variations de concentration de gaz.

Cette contrainte importante a principalement conduit à l'impossibilité de mener des tests Raman hydrogène en condition stationnaire sur des temps longs, rendant impossible l'étude de la stabilité de mesure de l'instrument (déviations d'Allan) sur différentes échelles de temps. Nous avons pu observer que la précision des mesures s'accroît proportionnellement à la racine carrée du temps d'observation (comme attendu pour un instrument stable), mais seulement sur des

échelles de temps courtes de quelques minutes, et pas pour des échelles de temps du niveau de l'heure (pour laquelle il aurait fallu faire une mesure en continu pendant au moins une dizaine d'heure). L'étude de la répétabilité des mesures s'est elle aussi révélée impossible, puisqu'il n'était pas possible de maintenir des conditions de mesure stables sur de longues durées.

Afin de limiter ce problème de fluorescence, des nouveaux hublots en matériau Spectrosil (HTM High Tech Material), réputé de faible fluorescence, et de faible épaisseur (1 mm), ont été commandés au cours de la thèse et devront être testés ultérieurement.

Par ailleurs, de nouveaux filtres spectraux passe-bandes ont été chez Materion pour les voies H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Ces filtres auront une bande passante de 1 à 3 nm, contre 15 nm actuellement, réduisant considérablement l'impact de la fluorescence sur la mesure Raman. Etant légèrement moins transmissifs que les filtres actuels, on estime que le gain serait d'un facteur +9 sur le ratio Raman/Fluorescence par rapport à la configuration actuelle. Même si au voisinage des hublots la mesure serait probablement encore difficile, cela permettrait a priori d'observer le signal Raman au cœur du tube entre les deux hublots fermés.

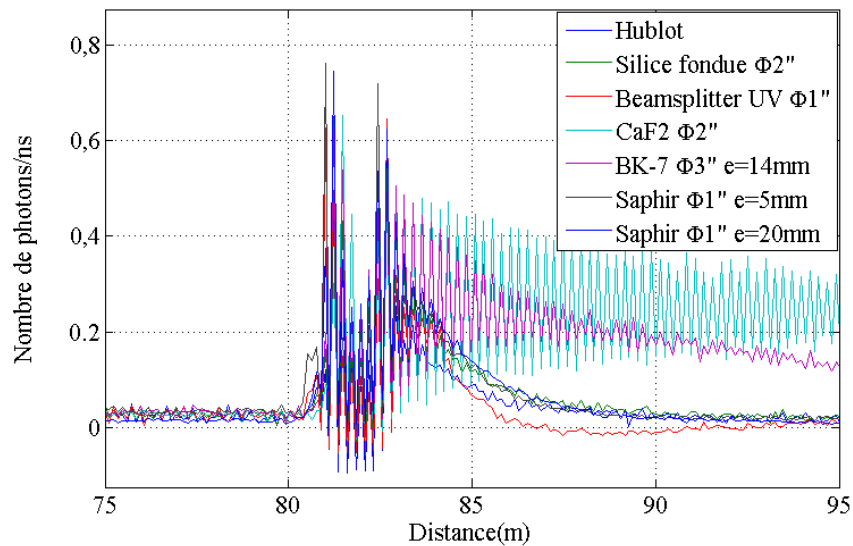


FIGURE 4.74 – Signaux de fluorescence de différentes optiques sous excitation laser à 355 nm (1,5 m). L'aspect sinusoïdal des signatures de fluorescence est un artefact du programme de comptage de pics dans ces conditions d'éclairement saturé.

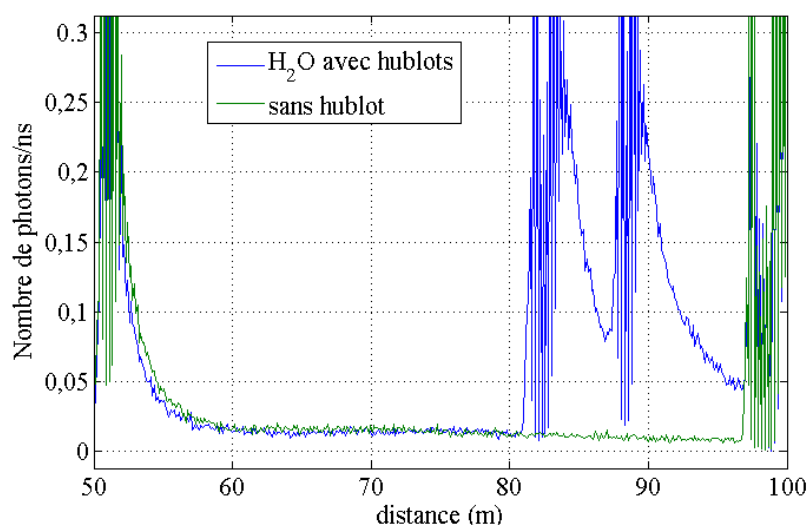


FIGURE 4.75 – Signal observé sur la voie Raman  $H_2O$  avec et sans hublots. Les deux pics (courbe bleu) à 82 m et 88 m correspondent aux deux hublots séparés de 6 m. On peut constater que le signal de fluorescence ne redescend pas suffisamment après le 1er hublot pour retrouver le niveau de signal Raman (donné par la courbe verte).

#### 4.5 Comparaison des résultats et des spécifications visées

Pour résumer les différents résultats de mesure obtenus avec le lidar Raman développé, ces derniers sont mis en regard avec les spécifications exprimées par l'Andra pour la mesure de l'hydrogène dans les alvéoles (cf TABLEAU 1.2 du chapitre 1).

- **Gamme de mesure :** [0-4%] / ([4-100%] dans la phase anoxique des alvéoles HA)  
« Une concentration inférieure à 75% de la LIE (soit 3%) doit être maintenue dans les alvéoles même en cas d'incident. Une mesure jusqu'à la LIE est souhaitable par sécurité. »

Nous avons pu mesurer au moyen du lidar Raman des concentrations d'hydrogène comprises entre 0 et 2%. La valeur supérieure étant seulement limitée par les bouteilles de gaz utilisées (2% maximum de  $H_2$  dans l'air sec). Pour des concentrations allant jusqu'à 4% et au-delà, les détecteurs pourraient saturer et des atténuateurs optiques devraient être mis en place. Hormis cet ajustement, la mesure ne devrait pas poser plus de difficultés.

- **Incertitude :** [0-4%]  $\pm$  500 ppm dans l'air / ([4-100%]  $\pm$  1% dans l'air)  
« Les paramètres d'influence sont à prendre en compte pour anticiper l'éventuelle dérive et l'incertitude de la mesure »

Lors de la première expérience de détection de l'hydrogène, une concentration de 2% avec une incertitude de 2000 ppm ( $1\sigma$ ) a été mesurée pour 1 minute de temps de mesure et 1 mètre de résolution spatiale. Il est à noter cependant que l'incertitude diminue en racine carrée du temps de mesure (avec une limite – non évaluée – liée au temps de stabilité instrumentale) et peut donc être diminuée en allongeant le temps de mesure. L'incertitude dépend aussi de la

concentration (bruit de photon dominant, issu du signal) et est donc plus importante pour des mesures de forte concentration de quelques pourcents.

- **Seuil de détectabilité : 500 ppm**

« L'Andra souhaite détecter au plus tôt et pouvoir observer et confirmer les cinétiques des réactions. »

Une limite de détection évaluée à 600 ppm ( $3\sigma$ ) à 85 m pour 1 minute de temps de mesure a été obtenue lors du suivi de la concentration de H<sub>2</sub> sur des temps longs. Comme dit précédemment, l'incertitude doit diminuer en racine carrée du temps de mesure.

- **Portée de mesure : > 500 m**

« Valeur du périmètre de l'enceinte de confinement »

Les mesures de concentration d'hydrogène ont été effectuées avec une portée de 85 m pour 1 min d'accumulation et une énergie réduite de 5 mJ (sur 30 mJ disponibles) pour ne pas saturer les détecteurs. La distance est limitée par l'espace disponible à l'Onera. La portée est fonction du temps de mesure et de l'énergie laser et pourrait donc être augmentée si l'espace de mesure le permet.

- **Résolution spatiale : 1,6 à 3 m**

« La résolution spatiale est déterminée principalement par le gabarit du colis »

Pour toutes les mesures de profils de concentration d'hydrogène effectuées, la résolution spatiale était de 1 mètre. Cette valeur est limitée par la durée d'impulsion du laser (5 ns) et par la bande passante du détecteur.

- **Jeux libre : De 3 cm à ~ 15 cm**

« Les jeux varient d'une alvéole à l'autre. Les concepts ne sont pas figés »

Grâce à la cellule de gaz, un jeu de 10 cm, représentatif de celui entre les colis des futures alvéoles MA-VL, a pu être utilisé. L'expérience avec la première version de la cellule, présentant un défaut de rectitude, a montré que ce jeu devait être le plus constant possible pour permettre une mesure par lidar sans artefact dû à des réflexions.

- **Sélectivité/facteurs d'influence:**

« La mesure devra être sélective à l'hydrogène et prendre en compte

- l'air humide 30%-100% et sec
- la présence de gaz interférents
- l'évolution stœchiométrique de l'air »

La sélectivité du système pour H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O a été démontrée lors de mesures de concentrations pour différents mélanges de gaz : H<sub>2</sub>/air sec (sans H<sub>2</sub>O), H<sub>2</sub>/air humide, H<sub>2</sub>O ambiant (sans H<sub>2</sub>) et pour l'air sec (sans H<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O). L'interférence d'autres gaz n'a pas été considérée, néanmoins les niveaux d'interférence attendus sont extrêmement faibles si l'on parle de gaz interférents à l'état de traces.

Concernant l'évolution stœchiométrique de l'air, l'azote a été choisi comme gaz de référence radiométrique du lidar Raman plutôt que l'oxygène, la concentration de O<sub>2</sub> pouvant diminuer au cours du temps (consommé par les processus de corrosion) alors que N<sub>2</sub> est inerte dans les scénarii envisagés.

- **Stabilité: Plusieurs décennies à 100 ans**

*« La dérive de la mesure devra être caractérisée. Des calibrations seront nécessaires pour corriger cette dérive »*

La stabilité de la mesure n'a pas pu être caractérisée. En l'absence de hublots aux deux extrémités permettant l'étanchéité de la cellule, les conditions expérimentales (concentration de H<sub>2</sub> dans la cellule test) n'étaient pas stables dans le temps au-delà de quelques dizaines de minutes. Du reste, l'objectif exprimé n'est « vérifiable » qu'en utilisant des techniques de vieillissement accéléré, chose qui n'est pas envisageable dans le cadre de cette démonstration de concept.

Les désalignements du lidar observés et probablement occasionnés par les contraintes thermiques sur les miroirs participent néanmoins à l'instabilité de la mesure. Il sera possible, sans trop de difficultés a priori, de modifier les montures des miroirs de renvoi du faisceau laser et du miroir secondaire du télescope afin de les rendre plus robustes.

- **Temps de réponse: L'heure**

*« Compromis (non figé) entre l'évolution lente (mois) du phénomène et l'actualisation la plus fréquente possible pour une mesure terrain fiable »*

Pour les mesures effectuées avec la cellule, le temps de réponse est de 1 minute à 85 m. Ce temps de réponse est lié à la distance, l'énergie laser et la précision de mesure. Lors du dimensionnement, le temps de mesure nécessaire pour atteindre les 500 ppm de précision sur l'ensemble de l'alvéole, a été évalué à 36 secondes pour une concentration de H<sub>2</sub> de 0,05%, à 8min25s pour 1% et 99 min pour 4%.

- **Répétabilité: La plus faible**

*« Écart maximal entre les signaux de sortie obtenus par applications successives de la même sollicitation dans les mêmes conditions. S'exprime en pourcentage de l'échelle totale de sortie »*

La répétabilité de la mesure n'a pas été caractérisée dans la mesure où il était difficile d'appliquer la même sollicitation dans les mêmes conditions. Néanmoins, des mesures, cohérentes entre elles, de profils « relativement stables temporellement » ont été mesurés toutes les minutes pendant 60 minutes.

- **Réglage du zéro:**

Une calibration est nécessaire (ajustement de la constante  $k$ ) de la voie H<sub>2</sub> pour la rendre insensible à H<sub>2</sub>O, ce qui revient à « régler le zéro » de la voie H<sub>2</sub>. La stabilité du réglage du zéro a été vérifiée sur quelques jours. Néanmoins, la mesure de la stabilité à long terme n'a pas été

effectuée. Dans la version actuelle du démonstrateur, le réglage semble devoir être refait régulièrement, en particulier après maintenance ou modifications instrumentales.

- ***Maintenance : limitée***

Aucune panne n'a été rencontrée pendant les 3 ans de développement du lidar. Toutefois, en restant au laboratoire, l'utilisation a été limitée à un environnement peu agressif, très différent des conditions prévues à proximités des alvéoles de stockage. Sur le plan de l'opérabilité, à ce stade de développement, la présence d'un opérateur spécialisé est encore nécessaire.

Au regard de cette comparaison, le lidar Raman développé répond en grande partie aux besoins exprimés par l'Andra. Une bonne détectivité, sélectivité et capacité de mesure de concentration de H<sub>2</sub> ont été démontrées à 85 m. La stabilité et la répétabilité des mesures doivent cependant être encore démontrées (impossible à réaliser avec l'instrumentation de test dans l'état actuel).



## 4.6 Conclusion du Chapitre 4

Dans ce chapitre nous avons vu les différentes configurations de mesures destinées à démontrer expérimentalement les capacités de détection du lidar Raman conçu et réalisé pour cette étude. Un lidar Raman à deux voies de mesure,  $N_2$  et  $H_2O$ , permettant la mesure de concentration de vapeur d'eau a été développé dans un premier temps. Cette version simplifiée du lidar a permis de valider les choix des différents éléments clés du lidar (source laser, analyseur spectral et détecteurs) et le traitement des données avec un signal Raman  $H_2O$  d'amplitude similaire à ce qui est attendu pour l'hydrogène et une configuration de mesure intrinsèquement plus simple à mettre en place.

On a ensuite mis en place, au moyen d'une station de mélange de gaz et de sa cellule, des expériences visant à démontrer les capacités de détection et de suivi de concentration de l'hydrogène par le lidar Raman à trois voies de mesure ( $N_2$ ,  $H_2O$  et  $H_2$ ) dimensionné en vue d'une utilisation dans les alvéoles de stockage.

Les résultats obtenus ont été très satisfaisant. Une bonne capacité de détection de l'hydrogène à 2% dans l'air sec a été démontrée à 85 m en 1 minute avec une haute résolution spatiale de 1 mètre. Dans cette configuration, la mesure de concentration est obtenue avec une précision de  $2\% \pm 2000$  ppm (soit une précision relative de 10%). De plus, il a été montré que le lidar permet d'effectuer un bon suivi de la concentration de  $H_2$  (dans une gamme de [0-2%]) à 85m sur une durée d'au moins 70 min. Ainsi, la dynamique de migration d'un « nuage d'hydrogène » a pu être observée avec une bonne résolution spatiale (1 mètre) et temporelle (1 minute).



## Conclusion générale et perspectives

Le travail de cette thèse a consisté à démontrer la faisabilité théorique et expérimentale d'un système optique, le lidar Raman, permettant la mesure de la concentration de dihydrogène ( $H_2$ ) sur plusieurs centaines de mètres avec une forte résolution spatiale de l'ordre du mètre. Ce système lidar, en permettant le suivi de l'hydrogène gazeux, s'inscrirait dans le cadre de la surveillance multi-instrumentée des alvéoles de stockage de colis radioactifs du projet Cigéo, qui pourrait prendre place en France d'ici l'horizon 2030. La technique lidar offre un moyen de mesure non intrusive potentiellement très utile pour profiler à distance la concentration d'hydrogène en milieu radioactif en comparaison des capteurs in-situ. Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet CALISTO issu d'un partenariat entre l'ONERA, l'ANDRA et le LATMOS et visant à apporter des solutions de caractérisation des alvéoles de stockage par la technique lidar.

Nous avons montré que l'extrêmement faible coefficient d'absorption de l'hydrogène ( $10^7$  à  $10^8$  fois inférieur à celui de molécules telles que  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ...), uniquement basée sur la présence de moments quadripolaires (dans le domaine de transparence atmosphérique), empêche d'envisager la mesure de profils de concentration de  $H_2$  à distance par des techniques basées sur la spectroscopie d'absorption. Pour effectuer une telle mesure, seule l'utilisation de la technique lidar basée sur la spectroscopie de diffusion Raman est possible. Cette technique nécessite la mesure simultanée de l'hydrogène et de l'azote (ou de l'oxygène dans certain cas) comme référence radiométrique.

Grâce à l'établissement des spectres de sections efficaces Raman des molécules  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  et  $H_2$ , nous avons également mis en évidence et quantifié le recouvrement partiel des spectres Raman de l'hydrogène et de la vapeur d'eau. Nous avons établi que, pour des concentrations faibles d'hydrogène de l'ordre de 500 ppm, l'influence de la vapeur d'eau ne peut être négligée, même pour des filtres spectraux  $H_2$  de faible largeur (nm). Nous avons donc jugé nécessaire d'ajouter au lidar Raman une voie de mesure permettant de contrôler la concentration de vapeur d'eau et corriger son impact sur la mesure de la concentration de  $H_2$ , chose qui n'avait pas été prise en compte par les travaux précédents de Ninomiya *et al.* [Nin07] et Asahi *et al.* [Asa12]. A terme, le lidar Raman à 3 voies ( $N_2$ ,  $H_2$  et  $H_2O$ ) que nous avons conçu et réalisé pourrait ainsi permettre une mesure adaptée aux conditions régnant dans les alvéoles de stockage, dans lesquelles la concentration de  $H_2$  est faible et la concentration en vapeur d'eau est susceptible de varier dans le temps.

Nous avons ensuite examiné les possibilités d'intégration d'un système lidar dans l'environnement atypique des alvéoles de stockage. Nous avons estimé que l'utilisation des différentes lignes de visée entre les colis permettrait d'obtenir une cartographie complète de la concentration de l'hydrogène dans les alvéoles et ainsi discriminer les colis défectueux. Une interface optique par hublot a été supposée pour rendre accessible au lidar l'intérieur des alvéoles. Une possible fluorescence des hublots induite par le laser d'excitation a alors été envisagée compte tenu des observations documentées dans la littérature [Bal05]. Après l'établissement de l'équation lidar pour un lidar Raman impulsif, nous avons montré

également que la faiblesse de la puissance optique Raman attendue préconisait l'emploi d'une détection à comptage de photon.

Nous avons alors pu dimensionner le lidar Raman à 3 voies en tenant compte des besoins de la mesure et des caractéristiques des alvéoles de stockage. Pour le dispositif d'émission réception, un laser impulsionnel de type Nd:YAG émettant 30 mJ à une longueur d'onde de 355 nm et un télescope de Newton de diamètre 152,4 mm ouvert à f/4 ont été choisis. Concernant l'analyseur spectral servant à adresser les signaux Raman de chaque espèce vers la chaîne de détection qui lui est destinée, un ensemble de miroirs dichroïques et de filtres interférentiels a été sélectionné. Pour la détection, nous avons opté pour la technologie SiPM, encore peu utilisée en Lidar, mais qui a donné entière satisfaction dans le cadre de ce projet. L'acquisition, le traitement des données et la visualisation des rapports de mélange ont été développés au moyen d'une carte d'acquisition rapide à 1,25 GS/s (8bits-500 MHz) et du logiciel Labview, l'ensemble étant intégré dans un PC de laboratoire dédié au lidar.

Au moyen d'un modèle numérique permettant d'anticiper les performances de mesure d'un tel lidar dans de futures alvéoles de stockage, nous avons établi que dans une atmosphère contenant  $x_{H_2O} = 1\%$  de vapeur d'eau, la mesure du profil de rapport de mélange de l'hydrogène peut être théoriquement envisagée avec une précision de 500 ppm en 36 secondes pour une concentration en  $H_2$  de 0,05% (500 ppm), en 8 min pour 1% et 100 minutes pour 4%.

En conclusion, nous avons développé avec succès un lidar à la fois innovant et répondant en grande partie aux besoins exprimés par l'Andra. Au meilleur de nos connaissances, il ne semble pas exister aujourd'hui de système similaire dans le monde.

Ce lidar a permis de démontrer qu'une mesure de l'hydrogène pouvait être effectuée à distance sur au moins 100 mètres, avec une très haute résolution spatiale (1m), une bonne précision relative (10% sur une concentration de base de 20 000 ppm), une bonne limite de détectivité (600 ppm à  $3\sigma$  en une minute) et une bonne sélectivité vis-à-vis de la vapeur d'eau. Les résultats obtenus ont fait l'objet de deux présentations orales à des conférences internationales et d'un article accepté [Lim16, Lim17, Lim17b].

Nous avons néanmoins pointé des limitations provenant à la fois du lidar lui-même, ainsi que de l'environnement et l'instrumentation de test du lidar (station de mélange et cellule de gaz). La fluorescence des hublots de la cellule et des instabilités mécaniques n'ont pas permis réellement d'évaluer les performances et la stabilité de mesure du lidar sur des temps longs. Les problèmes rencontrés avec les sondes locales d'hydrogène qui devaient donner la « vérité terrain » ont empêché quant à eux la calibration absolue du lidar et l'étude d'éventuelles dérives dans l'exactitude métrologique des mesures.

Le tableau suivant permet de récapituler ces résultats et de les comparer aux besoins spécifiques, exprimés par l'Andra, liés à la particularité d'une utilisation dans les alvéoles de stockage.

Caractéristiques	Spécifications visées	Spécifications atteintes
Gamme de mesure	<b>[0-4%]</b> ([4-100%] dans la phase anoxique des alvéoles HA)	<b>[0-2%]</b>
Incertitude	[0-4%] ± <b>500 ppm</b> dans l'air ([4-100%] ±1% dans l'air)	2% ± <b>2000 ppm en 1 min à 85 m</b>
Seuil de détectabilité	<b>500 ppm</b>	<b>600 ppm (3σ) à 85 m</b>
Portée de mesure	<b>&gt; 500 m</b>	<b>100 m</b> limité par l'espace disponible
Résolution spatiale	1,6 à <b>3 m</b>	<b>1 m</b>
Jeux libre	De <b>3 cm</b> à ~ <b>15 cm</b>	<b>10 cm</b>
Sélectivité facteurs d'influence	La mesure devra être sélective à l'hydrogène et prendre en compte - l'air humide 30%-100% et sec - la présence de gaz interférents - l'évolution stœchiométrique de l'air	- Sélectivité H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O - Interférence avec autres gaz négligeable - Utilisation de N <sub>2</sub> , inerte dans les alvéoles, comme référence radiométrique
Stabilité	Plusieurs décennies à 100 ans	Non caractérisée
Temps de réponse	<b>L'heure (h)</b>	<b>1 min</b> dans la configuration des expériences Jusqu'à 100 min attendu pour atteindre 500 ppm de précision sur 500 m
Maintenance	limitée	Aucun remplacement de matériel effectué pendant l'étude

### Perspectives :

Les premières perspectives sont tout d'abord de répondre aux limitations rencontrées lors de la démonstration expérimentale des capacités de mesure du lidar Raman.

Concernant les problèmes induits par la fluorescence des hublots, il faut tout d'abord noter que dans le contexte d'opération envisagé (suivi des alvéoles), le seul hublot présent serait celui disposé en entrée d'alvéoles. Dès lors, si la fluorescence induite par ce hublot occulte les 10 ou 15 m suivants, sur un total de 100 ou 500 m, cela n'est pas forcément un vrai problème (d'autant que dans les alvéoles MA-VL, il est prévu une zone de manœuvre exempte de tous colis dans les premiers mètres de la galerie). Néanmoins, cette étude a permis de montrer que le choix du matériau du hublot pourra avoir un impact important sur la mesure, en fonction de sa réponse de fluorescence.

Par ailleurs, afin de caractériser les performances du lidar sur des temps longs en conditions stationnaire en utilisant la cellule, il reste indispensable de trouver une solution au problème de la fluorescence des hublots. A ce titre, des nouveaux hublots en matériau *Spectrosil* (HTM High Tech Material) réputé de faible fluorescence et de faible épaisseur (1mm), ont été commandés au cours de cette thèse. Néanmoins, ils n'ont pu être intégrés sur la cellule pour effectuer de nouveaux tests. Par ailleurs, de nouveaux filtres spectraux passe-bandes ont été commandés chez Materion pour les voies H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Ces filtres auront une bande passante de 1 à 3 nm, contre

15 nm actuellement, réduisant considérablement l'impact de la fluorescence sur la mesure Raman. Etant légèrement moins transmissifs que les filtres actuels, on estime que le gain serait d'un facteur +9 sur le ratio Raman/Fluorescence par rapport à la configuration actuelle.

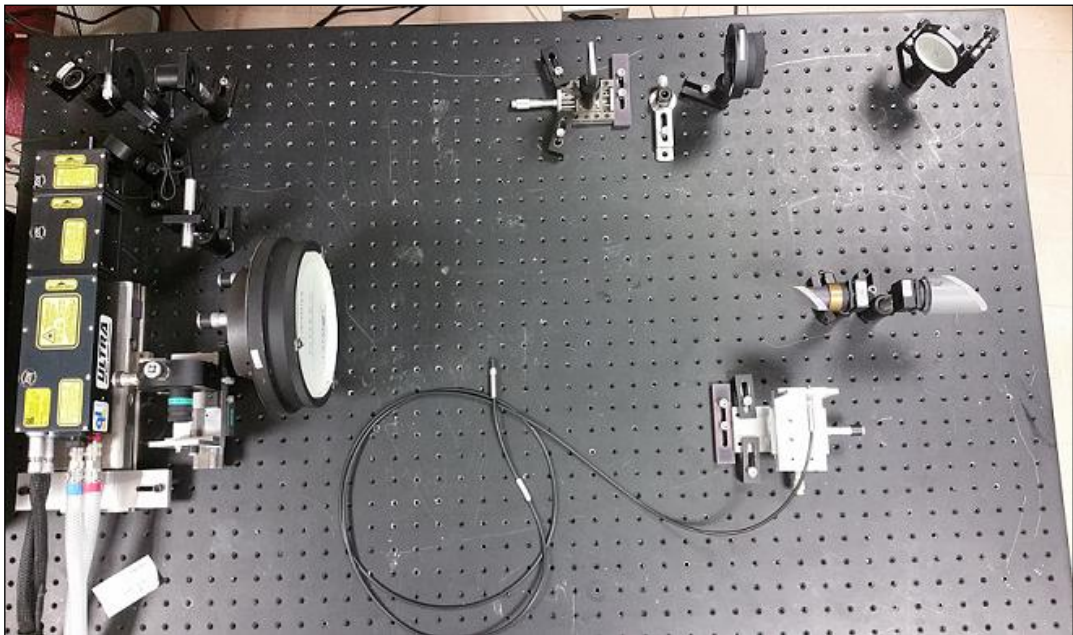
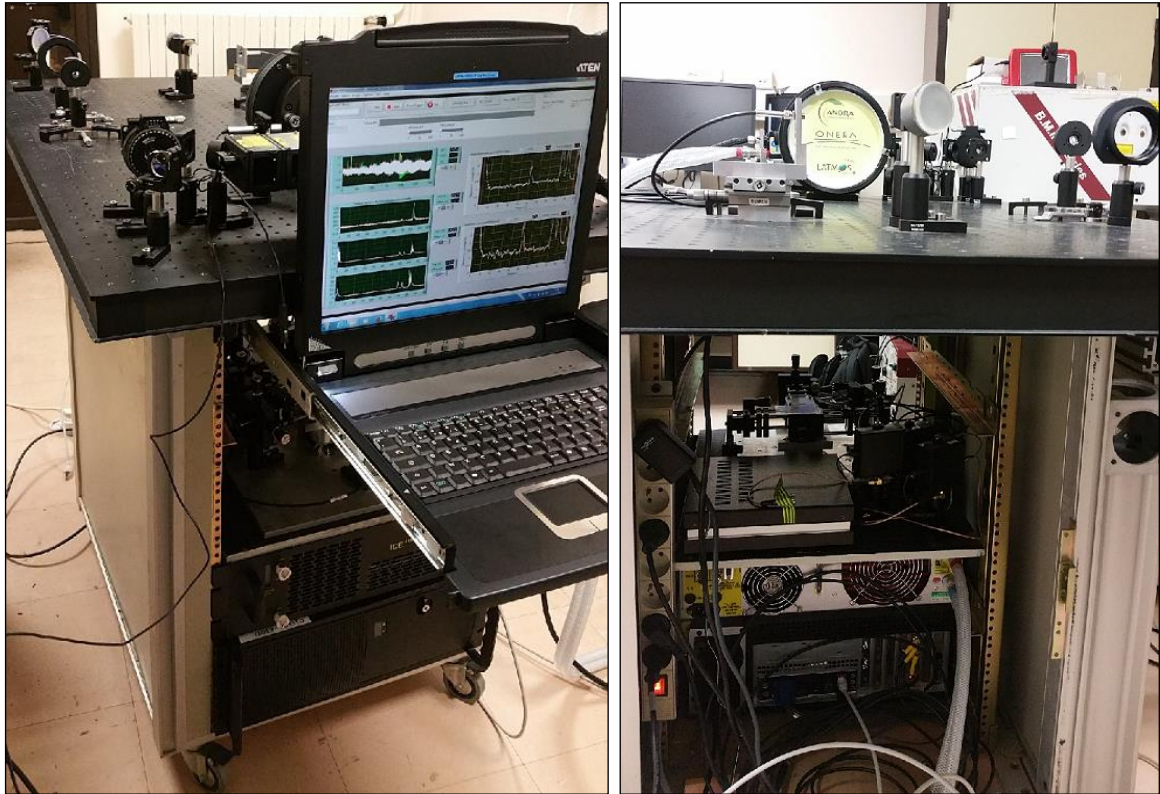
Ce changement de filtres permettra en outre une meilleure isolation des mesures Raman par rapport au signal solaire (facilitant ainsi les mesures de jour), et une diminution du « cross-talk » entre les voies H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>, issu actuellement d'un nombre important de raies ro-vibrationnelles H<sub>2</sub>O dans la plage de transmission du filtre H<sub>2</sub>, ce qui contribuera à une calibration plus robuste de l'instrument.

Vis-à-vis de la problématique des désalignements lents constatés sur le lidar, il serait bien entendu nécessaire de rendre plus robustes les montures mécaniques des éléments optiques incriminés, ce qui est tout à fait faisable. Notons que le renouvellement des filtres spectraux devrait permettre la conduite d'un plus grand nombre d'expériences de jour, limitant possiblement ainsi les gradients thermiques rencontrés.

Concernant la longueur de visée, l'espace disponible à l'Onera ne permet actuellement pas d'envisager l'augmentation de la portée du lidar autrement que par la mise en place de miroirs de renvoi additionnels. Un miroir de grand diamètre et sa monture ont été achetés pour ce faire, et gagner ainsi 100 m de portée voire plus. A noter que cela amplifiera néanmoins la problématique de stabilité mécanique de l'axe de visée laser puisqu'il y aurait alors deux miroirs de renvois au lieu d'un seul.

Une autre possibilité pour augmenter la portée est d'utiliser le caractère mobile du lidar Raman. Pour cela, l'ensemble du système lidar a été disposé en fin de thèse sur une baie modulaire (pour la partie émission/réception optique), ou à l'intérieur de cette dernière (analyseur spectral, détecteurs, alimentation du laser, PC de contrôle et de traitement des données, écran d'affichage) comme on peut le voir sur les photographies ci-après. Moyennant quelques ajustements pour être pleinement intégré, le lidar Raman a le potentiel d'être déplaçable à court terme offrant la possibilité de le disposer dans des zones où des lignes de visées dégagées sur plusieurs centaines de mètres sont disponibles. Evidemment, pour apprécier au mieux les performances du lidar sur un scénario d'emploi réel, la possibilité d'effectuer des tests en environnement souterrain serait idéale.

Finalement, même si le besoin exprimé était en premier lieu de fournir un moyen de surveillance de H<sub>2</sub>, et éventuellement de H<sub>2</sub>O, les discussions menées en cours de projet ainsi que les nouvelles connaissances acquises par l'Andra sur la phénoménologie des gaz dans les galeries de stockage, ont suggéré qu'il pourrait être intéressant de mesurer également l'oxygène O<sub>2</sub>. En effet des gradients de concentration d'oxygène ont pu être constatés à l'intérieur des alvéoles-tests, passant en tête de galerie de la concentration ambiante à une concentration complètement nulle en fond d'alvéole. Le suivi de la concentration d'oxygène par Lidar permettrait donc une observation fine de cette dynamique. Il est à noter que la molécule O<sub>2</sub> peut tout à fait être détectée par lidar Raman, au moyen par exemple d'une 4<sup>ème</sup> voie de mesure. La longueur d'onde Raman, pour une excitation à 355 nm comme c'est le cas actuellement, serait à environ 376 nm.



Le Lidar Raman développé au cours de la thèse. En haut à droite : Face arrière (opérateur). En haut à droite : Face avant (émission laser). En bas : module d'émission réception composé du laser, des optiques de variations d'intensité et agrandissement, du télescope de réception et du porte-fibre pour la fibre de transport jusqu'à l'analyseur spectral. Ce module d'émission/réception devra être dûment capoté pour une utilisation hors laboratoire.

D'un point de vue de la station de mélange de gaz et des sondes développées par l'Andra, des améliorations peuvent également être envisagées. Tout d'abord les sondes locales  $H_2$  doivent gagner en fiabilité dans les conditions d'utilisation rencontrées avec la cellule de gaz. Plus de confiance serait alors accordée à cette « vérité terrain », permettant une meilleure étude quantitative des performances du lidar.

La capacité de la station de mélange à effectuer et à injecter dans la cellule des mélanges de gaz en stœchiométrie contrôlée de  $H_2/N_2$ , voir  $H_2/N_2/H_2O$  doit aussi être améliorée. Pour cela, plusieurs bouteilles de gaz doivent pouvoir être connectées en même temps et la voie permettant d'humidifier le mélange de gaz de manière contrôlée doit être rendue fonctionnelle.

Finalement, pour un meilleur contrôle de la composition du gaz à l'intérieur de la cellule, la capacité à faire le vide dans la cellule (gamme 1 mbar-1100 mbar, et à mesurer cette pression) peut être perfectionnée. L'enchaînement de différents mélanges de gaz pourra alors être possible sans présence de résidu d'expériences précédentes.

Dans des perspectives plus lointaines, en vue d'une intégration du lidar Raman dans les futures alvéoles de stockage, il semble nécessaire de tester l'impact de la radioactivité sur les éléments du lidar. En effet, bien que le lidar ne soit pas destiné à être dans l'environnement extrêmement radioactif à l'intérieur des alvéoles, le niveau de radioactivité sera supérieur à la normale. En particulier, il est important de vérifier que les détecteurs SiPMs ne soient pas sensibles aux rayonnements radioactifs ce qui pourrait créer un signal de bruit important, réduisant les performances de mesure du lidar.

Finalement, un tel dispositif pourrait être adapté à la surveillance de la concentration d'hydrogène dans d'autres types d'installations. Les infrastructures où sont produits, transportés et réceptionnés les colis radioactifs peuvent également être contrôlées par le lidar Raman. D'autres lieux, comme les sites de production industrielle de  $H_2$  pourraient également trouver un intérêt dans les capacités de détection de ce lidar Raman.

Une autre adaptation pourrait également se faire en changeant le gaz d'intérêt par la modification des filtres de l'analyseur spectral. Ainsi, des performances similaires de mesure de profils de concentrations sur plusieurs centaines de mètres pourront être envisagées pour des gaz actifs en diffusion Raman, pour lesquels la section efficace serait du même ordre de grandeur que celle de l'hydrogène.



## Références

- [Agi13] R. Agishev, A. Comerón, J. Bach, A. Rodriguez, M. Sicard, J. Riu, and S. Royo, "Lidar with SiPM: Some capabilities and limitations in real environment," *Opt. Laser Technol.*, Vol. 49, p. 86–90 (2013)
- [AGo92] S.M. Adler-Golden, N. Goldstein, F. Bien, M.W. Matthew, M.E. Gersh, W.K. Cheng, F.W. Adams, *Laser Raman sensor for measurement of trace-hydrogen gas*, *Appl.Opt.* Vol. 31, p.831-835 (1992)
- [Andra] [www.andra.fr](http://www.andra.fr)
- [And05] Dossier2005 - Tome Architecture et gestion du stockage géologique
- [And10] Note Andra C.RP.AHVL.08.0083, « Projet HA-MA-VL Observation-Surveillance des ouvrages du stockage en formation géologique profonde », déc. 2010
- [And15] Note Andra - CNTAMTD150005/A, « Note technique pour les paramètres physiques, chimiques et optiques à considérer pour l'Etude du risque d'inflammation de l'hydrogène induite par laser », janv. 2015
- [And15b] Note Andra - CNTAMTD150007, «Mise à jour des spécifications pour le développement d'une solution Lidar (Light detection and ranging) pour le suivi de H2 dans les alvéoles », 2015
- [And16] Note Andra CG-TE-D-NTE-AMOA-SR1-0000-15-0060, « Dossier d'options de sûreté : Partie exploitation », avril 2016
- [Ary12] S. K. Arya, S. Krishnan, H. Silva, S. Jean and S. Bhansali, *Advances in materials for room temperature hydrogen sensors*, *Analyst*, vol.137, n°12, p. 2743-2756 (2012)
- [Asa12] I. Asahi, S. Sugimoto, H. Ninomiya, T. Fukuchi and T. Shiina, "Remote sensing of hydrogen gas concentration distribution by Raman lidar," *Proc. SPIE 8526, Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII*, 85260X (2012).
- [Asa17] I. Asahi, S. Sugimoto, A. Hoshino, T. Hanafusa, H. Kamiji, A. Terada, R. Hino "Visualization of hydrogen gas displacement in pipe by using Raman effect and estimation of spatial distribution of gas concentration", *Proc. 28<sup>th</sup> International Laser Radar Conference* (2017)
- [Avi99] G. Avila, J.M. Fernández, B.Maté, G.Tejada et S.Montero, "Ro-vibrational Raman Cross Sections of Water Vapor in the OH Stretching Region", *Journal of Molecular Spectroscopy* Vol. 196, n° 1, p. 77-92 (1999)
- [Avi03] G. Avila, J.M. Fernández, B.Maté, G.Tejada et S.Montero, "The rotational Raman spectra and cross sections of H2O, D2O, and HDO", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 220, n°2, p. 259–275 (2003)
- [Avi04] G. Avila, J.M. Fernández, G. Tejada, S. Montero, "The Raman spectra and cross-sections of H2O, D2O, and HDO in the OH/OD stretching regions," *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 228, p. 38–65 (2004)

- [Bad13] H. Badet, Mémoire de thèse : Effet de la radiolyse sur les systèmes de corrosion anoxiques à très long terme des alliages ferreux. (2013)
- [Bal05] A.J. Ball, *Investigation of gaseous hydrogen leak detection using Raman scattering and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Thesis manuscript, University of Florida (2005)
- [Bon87] G.M. Bond, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, "The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys", *Acta Metallurgica*, Vol. 35, n° 9, p 2289-2296 (1987)
- [Bou14] M. Boudjiet, V. Cuisset, C. Pellet, J. Bertrand et I. Dufour, "Preliminary results of the feasibility of hydrogen detection by the use of uncoated silicon microcantilever-based sensors", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, n° 35, p. 20497-20502 (2014)
- [Bou15] M. Boudjiet, Mémoire de thèse : Microsystèmes durables de mesures de concentration d'hydrogène utilisant des micropoutres sans couche sensible. (2015)
- [Buc81] A.L. Buck, "New equations for computing vapor pressure and enhancement factor" *J. Appl. Meteorol.*, Vol. 20, p. 1527-1532 (1981)
- [Cam12] A. Campargue, S. Kassi, K. Pachucki and J. Komasa, "The absorption spectrum of H<sub>2</sub>: CRDS measurements of the (2-0) band, review of the literature data and accurate ab initio line list up to 35 000 cm<sup>-1</sup>," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 14, p. 802-815 (2012).
- [Cez08] N. Cézard, Mémoire de thèse, Etude de faisabilité d'un lidar Rayleigh-Mie pour la mesure à courte distance de la vitesse de l'air, de sa température et de sa densité. (2008)
- [Cigeo] [www.cigeo.com](http://www.cigeo.com)
- [Deb14] B. Debord, M. Alharbi, L. Vincetti, A. Husakou, C. Fourcade-Dutin, C. Hoenninger, E. Mottay, F. Gérôme, et F. Benabid, "Multi-meter fiber-delivery and pulse selfcompression of millijoule femtosecond laser and fiber-aided laser-micromachining", *Opt. Exp.* Vol. 22, n° 9 (2014)
- [Del12] S. Delepine-Lesoille, J. Bertrand, L. Lablonde et X. Pheron, "Distributed Hydrogen Sensing With Brillouin Scattering in Optical Fibers" *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol. 24, n° 17 (2012)
- [DeG94] W. De Groot, "The use of spontaneous Raman Scattering for hydrogen leak detection", NASA Contractor Report 195373 (1994)
- [Era07] P. Eraerds, M. Légré, A. Rochas, H. Zbinden, et N. Gisin, "SiPM for fast Photon-Counting and Multiphoton Detection," *Opt. Express*, Vol. 15, n°22, p.14539-14549 (2007)
- [Fro13] M. Froidevaux, C. W. Higgins, V. Simeonov, P. Ristori, E. Pardyjak, I. Serikov, R. Calhoun, H. van den Bergh et M. B. Parlange, "A Raman lidar to measure water vapor in the atmospheric boundary layer", *Advances in Water Resources*, Vol. 51, p.345-356 (2013)
- [Flo87] F. Flora and L. Giudicotti, "Complete calibration of a Thomson scattering spectrometer system by rotational Raman scattering in H<sub>2</sub>," *Appl. Opt.* Vol. 26, p. 4001-4008 (1987)
- [Her50] Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, Princeton, 2nd edition (1950)

- [Hes98] M. Hess, P. Koepke et I. Schult, "Optical properties of Aerosols and Clouds: the software package OPAC", *Bul. Am. Soc. Met*, Vol.79, n°5, p. 831-844 (1998)
- [Hüb11] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, "Hydrogen sensors – A review", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 157, n°2, 2011, p. 329-352 (2011)
- [Irsn14] Rapport IRSN N° 201 4-00010, « Examen de la maîtrise des risques en exploitation au niveau esquisse du projet Cigéo », déc. 2014
- [Irsn17] Rapport IRSN N° 2017-0013\_GPDOS-Cigeo Tome, « Projet de stockage Cigéo - Examen du Dossier d'Options de Sûreté », mai 2017
- [Jaw15] P. Jaworski, F. Yu, R. M. Carter, J. C. Knight, J. D. Shephard, et D.P. Hand, "High energy green nanosecond and picosecond pulse delivery through a negative curvature fiber for precision micro-machining," *Opt. Express* Vol. 23, p. 8498-8506 (2015)
- [Lep14] S. Leparmentier, J-L. Auguste, G. Humbert, G. Delaizir, S. Delepine-Lesoille, J. Bertrand, S. Buschaert, J. Perisse et J. Macé, "Palladium particles embedded into silica optical fibers for hydrogen gas detection" *Proc. Vol. 9128, Micro-structured and Specialty Optical Fibres III*, 91280H (2014)
- [Lim16] A. Liméry, N. Cézard, J. Bertrand, et A. Hauchecorne, "A multi-channel Raman Lidar in photon counting mode using SiPM technology," in *Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis (LACSEA) Paper# LTh1G.4* (2016)
- [Lim17] A. Liméry, N. Cézard, D. Fleury, D. Goular, C. Planchat, J. Bertrand et A. Hauchecorne, "Simultaneous hydrogen and water vapor measurement by Raman lidar for future monitoring of radioactive waste disposal cells", in *Proc. of International Laser radar Conference 28 (ILRC-28)* (2017)
- [Lim17b] A. Liméry, N. Cézard, D. Fleury, D. Goular, C. Planchat, J. Bertrand, et A. Hauchecorne, "Raman lidar for hydrogen gas concentration monitoring and future radioactive waste management," *Optics Express* **25**, pp.30636-30641 (2017)
- [Lon02] D.A. Long, *The Raman Effect*, (Wiley, 2002)
- [Mea84] R. M. Measures, *Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications* (Wiley & sons, Inc., 1984).
- [Mur69] W. F. Murphy, "Gas Phase Raman Intensities: A Review of "Pre-Laser" Data," *Appl. Spectrosc.* Vol.23, p. 211-218 (1969)
- [Mur78] W. F. Murphy, "The rovibrational Raman spectrum of water vapour nu-1 and nu-3", *Mol. Phys.*, Vol. 36, n°3, p. 727-732 (1978)
- [Nin07] H. Ninomiya, S. Yaeshima et K. Ichikawa, "Raman lidar system for hydrogen gas detection", *Opt.Eng.*, Vol. 46, n° 9, 094301 (2007)
- [Par07] J.P. Parry, J.D. Shephard, M.J. Thomson, M.R. Taghizadeh, J.D.C. Jones et D.P. Hand, "Optical fiber array for the delivery of high peak-power laser pulses for fluid flow measurements", *Appl. Opt.* Vol. 46, p.3432-3438 (2007)

- [Pat89] E. Patterson et J. Gillespie, "Simplified ultraviolet and visible wavelength atmospheric propagation model" *Appl. Opt.*, Vol. 28, n° 3 (1989)
- [Rei12] J. Reichardt, U. Wandinger, V. Klein, I. Mattis, B. Hilber, et R. Begbie, "RAMSES: German Meteorological Service autonomous Raman lidar for water vapor, temperature, aerosol, and cloud measurements," *Appl. Opt.*, Vol. 51, p. 8111-8131 (2012)
- [Sal12] R. Salter, J. Chu et M. Hippler, "Cavity-enhanced Raman spectroscopy with optical feedback cw diode lasers for gas phase analysis and spectroscopy" , *Analyst*, Vol. 137, n°20, p. 4669-4676 (2012)
- [Sal15] E.J. Salumbides, J. Bagdonaite, H. Abgrall, E. Roueff, W. Ubachs, "H2 Lyman and Werner band lines and their sensitivity for a variation of the proton-electron mass ratio in the gravitational potential of white dwarfs", *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Vol. 450, n° 2, p.1237-1245 (2015)
- [Sel00] R. G. Sellar et D. Wang, "Assessment of Remote Sensing Technologies for Location of Hydrogen and Helium Leaks" NASA Report, NAG10-0290. Phase 1 Final Report. 28 (2000)
- [SensL] [www.sensl.com/products/c-series/](http://www.sensl.com/products/c-series/), SiPM de SensL, modèle C-series
- [SIRTA] <http://sirta.ipsl.fr/>
- [Sug17] S. Sugimoto, I. Asahi et T. Shiina, "Hydrogen gas concentration measurement in small area using Raman lidar measurement technology", in *Proc. of International Laser radar Conference 28 (ILRC-28)* (2017)
- [Sut99] B. Sutapuna, M. Tabib-Azarab et A. Kazemic, "Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 60, n°1, p.27-34 (1999)
- [Wan05] U. Wandinger, "Raman lidar" in *Lidar: Range Resolved Optical Remote Sensing of the Atmosphere*, C. Weitkamp, ed., Springer Series in Optical Sciences, Vol. 102, p.241-271 (Springer, 2005).
- [Tho81] B.T. Thole, "Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction", *Chemical Physics*, Vol. 59, n° 3, p. 341-350. (1981)
- [Val05] M. Valla, Mémoire de thèse, Etude d'un lidar doppler impulsif à laser Erbium fibré pour des mesures de champ de vent dans la couche limite de l'atmosphère (2005)
- [You81] T. Young, "Rayleigh scattering", *Appl. Opt.*, Vol. 20, p.533 (1981)



**Titre :** Étude et réalisation d'un lidar Raman pour la détection d'hydrogène et de vapeur d'eau dans une alvéole de stockage de colis radioactifs

**Mots clés :** Lidar ; Raman ; Hydrogène ; Vapeur d'eau ; Déchets radioactifs

**Résumé :** Le projet Cigéo, mené par l'ANDRA, vise à permettre à l'horizon 2030 le stockage géologique des déchets les plus radioactifs du parc nucléaire français. Ces déchets, qui seraient placés dans des alvéoles souterraines de plusieurs centaines de mètres, sont susceptibles de relâcher de l'hydrogène gazeux ( $H_2$ ), un gaz inflammable dans l'air lorsque sa concentration dépasse 4%. Pour la sécurité des installations, il est indispensable de s'assurer que la concentration de  $H_2$  dans les alvéoles de stockage reste inférieure à sa limite de dangerosité.

L'objectif de cette thèse, menée à l'ONERA, est de concevoir et réaliser un Lidar permettant de profiler à distance la concentration de  $H_2$  (0-4%), sur plusieurs centaines de mètres, avec une forte résolution spatiale (< 3 m), et de proposer ainsi un moyen non intrusif de détection et de prévention du risque lié à l'hydrogène. Le principe retenu est celui d'un Lidar Raman vibrationnel dans le domaine ultra-violet (355 – 420 nm). Pour sa conception, nous avons pris en compte les

conditions particulières prévues dans les alvéoles de stockage. Une chaîne de détection très sensible à comptage de photons a été choisie et mise en œuvre, basée sur des détecteurs SiPM (Silicium Photomultiplier). La nécessité d'employer une voie de mesure de la vapeur d'eau, simultanément à l'hydrogène, a été mise en évidence et est liée au recouvrement partiel des spectres de diffusion Raman de  $H_2$  et  $H_2O$ . Un analyseur spectral à trois voies de mesure ( $H_2$ ,  $H_2O$ , et  $N_2$  utilisé comme référence) a été conçu et mis en place. Une méthode de traitement de signal en temps réel a enfin été réalisée pour visualiser les profils de concentrations de  $H_2$  et  $H_2O$ . L'ensemble du système lidar a pu être testé dans une scène de portée réduite (100 m) permettant des relâchements d'hydrogène. Des mesures simultanées de profils de vapeur d'eau naturelle et de dihydrogène (0-2%) ont pu être démontrées avec succès à 85 m, avec une résolution spatiale et temporelle de 1 mètre et 1 minute respectivement, pour une détectivité de 600 ppm.

**Title :** Study and realization of a Raman Lidar for hydrogen gas and water vapor detection in a storage cell of radioactive packages

**Keywords :** Lidar ; Raman ; Hydrogen gas ; Water vapor ; Radioactive wastes

**Abstract:** The CIGEO project, led by the ANDRA agency, aims at enabling future deep geological disposal of french nuclear waste packages. Those packages could be stored in hundred-meters long underground galleries, and may release hydrogen gas ( $H_2$ ), which is explosive at concentrations above 4% in the air. For safety concerns, it is important to ensure that  $H_2$  concentration remains well below the lower explosive limit.

The objective of this thesis work, conducted at the ONERA agency, is to design and build a lidar which enable high-resolution (3 m) remote profiling of  $H_2$  concentration (0-4%) over hundreds of meters. Such a lidar could perform non-intrusive  $H_2$  detection and then prevent  $H_2$ -related explosion risks. This lidar measures vibrational Raman scattering in the UV domain (355 – 420 nm). Its design takes into account the specific

conditions expected in storage galleries. A high-speed and sensitive detection stage has been chosen, based on SiPM (Silicium Photomultiplier) technology in photon counting mode. Due to a spectral overlap between molecular hydrogen and water vapor Raman spectra, the need of a  $H_2O$  measurement channel has been demonstrated. A three-channel spectral analyzer ( $H_2$ ,  $H_2O$  and  $N_2$  used as reference) has been designed and implemented. Signal processing in real time has been developed to display  $H_2$  and  $H_2O$  concentration profiles. This lidar has been tested in a reduced range scene (100 m) enabling hydrogen gas releases. Simultaneous measurements of concentration profiles of natural water vapor and hydrogen gas (0-2%) have been performed at 85 m with 1-meter and 1-minute resolution and a 600 ppm detectivity.

